

Научная статья

УДК 543.08

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-8-30-37>

Метрологическая прослеживаемость стандартных образцов КООМЕТ. Часть 2. Характеризация стандартных образцов

Сергей Викторович Медведевских¹, Егор Павлович Собина², Ольга Николаевна Кремлева^{3✉},
Мария Юрьевна Медведевских⁴, Алена Вячеславовна Собина⁵, Наталия Сергеевна Тараева⁶

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия, s.v.medvedevskikh@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3084-1612>

^{2, 3, 4, 5, 6} Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт им. Д. И. Менделеева», Екатеринбург, Россия

²sobina_egor@uniim.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

³kremleva@uniim.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0002-6003-040X>

⁴lab241@uniim.ru, <https://publons.com/researcher/2119462/mary-medvedevskikh/>

⁵sobinaav@uniim.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>

⁶taraeva@uniim.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8474-6621>

Аннотация. Рассмотрен принцип установления метрологической прослеживаемости стандартных образцов в рамках Технического комитета ТК 1.12 «Стандартные образцы» Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (КООМЕТ). Приведены конкретные примеры создания стандартных образцов КООМЕТ. Рассмотрены подходы к демонстрации метрологической прослеживаемости стандартных образцов при различных способах их характеризации – применение государственных эталонов, использование межлабораторного эксперимента, а также применение первичной референтной методики измерений для характеризации стандартных образцов в отсутствие государственных эталонов единиц величин.

Ключевые слова: метрологическая прослеживаемость, сертифицированные стандартные образцы, эталоны, первичные референтные методики измерений

Для цитирования: Медведевских С. В., Собина Е. П., Кремлева О. Н., Медведевских М. Ю., Собина А. В., Тараева Н. С. Метрологическая прослеживаемость стандартных образцов КООМЕТ. Часть 2. Характеризация стандартных образцов // Измерительная техника. 2021. № 8. С. 30–37. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-8-30-37>

The question of metrological traceability of COOMET reference materials. Pt. 2. Reference materials characterization

Sergey V. Medvedevskikh¹, Egor P. Sobina², Olga N. Kremleva^{3✉}, Maria Yu. Medvedevskikh⁴,
Alena V. Sobina⁵, Nataliya S. Taraeva⁶

¹ D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), St. Petersburg, Russia, s.v.medvedevskikh@vniim.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3084-1612>

^{2, 3, 4, 5, 6} UNIIM – Affiliated Branch of D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Ekaterinburg, Russia

²sobina_egor@uniim.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

³kremleva@uniim.ru ✉, <https://orcid.org/0000-0002-6003-040X>

⁴lab241@uniim.ru, <https://publons.com/researcher/2119462/mary-medvedevskikh/>

⁵sobinaav@uniim.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>

⁶taraeva@uniim.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8474-6621>

Abstract. The concept of reference materials metrological traceability establishment within the framework of Euro-Asian Cooperation of National Metrological Institutions (COOMET) Technical Committee 1.12 “Reference Materials” (TC 1.12) is overviewed. Particular cases of COOMET Reference Materials development are provided. The authors considered approaches to demonstrate a metrological traceability of reference materials with different types of their characterisation, e. g., appliance of national measurement standards, or performance of interlaboratory comparison testing, or usage of primary reference measurement procedure for reference materials characterisation if a state measurement standard for units is absent.

Keywords: metrological traceability, certified reference materials, standards, primary reference measurement procedures

Введение. Одной из метрологических организаций, объединяющих научные метрологические институты по региональному признаку, является Евро-Азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений (KOOMET). KOOMET подразделяется на Технические комитеты по определённым видам измерений. От аналогичных региональных организаций KOOMET отличается структурно, в частности, в его состав с 1992 г. входит Технический комитет ТК 1.12 «Стандартные образцы». Главной целью работы ТК 1.12 является сотрудничество между национальными метрологическими институтами (НМИ) и заинтересованными производителями стандартных образцов (СО) в части постановки тем совместных разработок и применения СО веществ и материалов.

Для демонстрации метрологической прослеживаемости СО в ТК 1.12 успешно объединены рассмотренные в [1] международно признанные способы установления метрологической прослеживаемости. Результаты разработки и установления метрологической прослеживаемости СО заслушиваются на ежегодных встречах ТК 1.12 и применяются при совместной разработке. Метрологическая прослеживаемость СО, рекомендуемых для признания в качестве СО KOOMET, должна соответствовать практике Международного бюро мер и весов (МБМВ).

Такие СО подразделяются на условные категории:

СО из KCDB 2.0 МБМВ;

СО, охарактеризованные с применением эталонов единиц величин, находящихся в НМИ;

СО, охарактеризованные с использованием референтных и первичных референтных методик измерений;

СО, охарактеризованные на основе рациональных и эмпирических методов (например, сорбционные свойства, влажность твёрдых веществ, показатели состава и качеств нефтепродуктов);

СО, охарактеризованные по результатам межлабораторных экспериментов с обязательным участием одного из эталонов (или первичных референтных или референтных методик измерений) в одном из НМИ.

При характеристике СО по данным межлабораторного эксперимента организациям-участникам рекомендуется использовать единую основу для сравнения, что можно реализовать, например, путём рассылки СО чистых веществ или их растворов для калибровки при создании матричных СО. Охарактеризованные данным способом СО рекомендуются для признания в качестве СО KOOMET при условии, что сертифицированные значения СО, установленные при межлабораторном эксперименте, согласуются с результатами измерений НМИ в пределах заявленных неопределённостей. В случае значимых отклонений результатов межлабораторного эксперимента от результатов НМИ, смещение необходимо учесть при расчёте неопределённости сертифицированных значений СО.

Дополнительно ТК 1.12 разработан документ, регламентирующий сличения СО KOOMET, R/RM/29:2016 "COOMET Recommendation. The content and procedure of work on reference material comparison within COOMET". Этот документ позволяет демонстрировать эквивалентность СО разных НМИ, и в случае, если один из НМИ уже имеет подтверждённые

калибровочные и измерительные возможности (СМС-строки) в Базе данных МБМВ, то производитель может использовать данный отчёт как документальное подтверждение метрологической прослеживаемости выпускаемых СО.

Цель настоящей статьи – на примере разработанных СО KOOMET и кандидатов в СО KOOMET (российских СО производства УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» и СО производства ОАО «Красцветмет») рассмотреть различные подходы ТК 1.12 к демонстрации метрологической прослеживаемости СО различных объектов.

Применение государственного эталона для характеристики стандартных образцов и признание СО из базы данных МБМВ в качестве СО KOOMET. Визитной карточкой УНИИМ являются серийно выпускаемые СО состава чистых химических веществ, массовая доля основного компонента в которых установлена методом кулонометрии с применением Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 [2, 3]. Метод кулонометрии рекомендован Консультативным комитетом по количеству вещества – метрология в химии и биологии в качестве первичного метода измерений [4] и позволяет установить прослеживаемость результатов измерений содержания компонентов в веществах и материалах к основным единицам Международной системы единиц (СИ) – килограмму, секунде, амперу. По результатам успешного участия в международных ключевых сличениях в базу данных МБМВ внесены СМС-строки кулонометрических установок из состава ГЭТ 176-2019 и ещё 2 СМС-строки находятся на межрегиональной экспертизе.

В настоящее время в УНИИМ с использованием метода кулонометрии выпускается 17 утверждённых типов СО: восемь типов СО состава чистых солей металлов; по два типа СО состава чистых металлов, твёрдых кислот, растворов жидких и твёрдых чистых веществ; три типа СО состава элементов в твёрдой матрице для рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 1, 2, где D , U – соответственно диапазон и расширенная неопределённость при $k=2$ сертифицированных значений СО). Для характеристики СО состава солей щёлочных металлов, твёрдых и жидких кислот, щёлочей и их растворов применяется метод кулонометрического титрования (в 2022 г. запланирована разработка СО состава раствора щёлочи), для характеристики СО состава металлов с переходными степенями окисления и их соединений – метод кулонометрии с контролируемым потенциалом. Пять из перечисленных выше СО состава чистых веществ внесены в Базу данных калибровочных и измерительных возможностей МБМВ, два типа (ГСО 2216-81, ГСО 2215-81) признаны в качестве СО KOOMET.

Номенклатура СО состава чистых солей металлов подобрана таким образом, чтобы охватить все типы химических реакций, реализуемых в титриметрии – кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осаждения и комплексобразования. Эти СО высокой степени чистоты стабильны по химическому и изотопному составу. Применение СО состава чистых солей металлов регламентировано межгосударственными стандартами по приготовлению титрованных растворов:

Таблица 1

ГСО состава чистых химических веществ и их растворов, выпускаемые УНИИМ с применением ГЭТ 176-2019 и метрологически прослеживаемые к единицам системы СИ

Тип реализуемой реакции	Номер ГСО в реестре РФ/КООМЕТ	ГСО состава	<i>D</i>	<i>U</i> , %
Аттестация методом кулонометрического титрования				
Нейтрализации (кислотно-основная)	2216-81/0113-2017-RU	калия фталевокислого кислого 1-го разряда	99,95–100,00 %	0,02
	10450-2014	массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты	99,95–100,00 %	0,03
	9654-2010	раствора соляной кислоты	0,099–0,110 моль/дм ³	0,05 отн.
	10498-2014	сульфаминовой кислоты	99,9–100,0 %	0,03
Окисления-восстановления	2215-81/0112-2017-RU	калия двухромовокислого 1-го разряда	99,95–100,00 %	0,02
	10992-2017	раствора калия двухромовокислого	0,098–0,102 моль/дм ³	0,05 отн.
	3219-85	натрия щавелевокислого 1-го разряда	99,9–100,0 %	0,05
Комплексообразования	2960-84	трилона Б 1-го разряда	99,7–100,0 %	0,05
	9655-2010	этилендиаминтетрауксусной кислоты	99,7–100,0 %	0,05
Осаждения	4391-88	натрия хлористого 1-го разряда	99,9–100,0 %	0,03
	9969-2011	калия хлористого	99,5–100,0 %	0,03
Аттестация методом кулонометрии с контролируемым потенциалом				
Окисления-восстановления	10275-2013	свинца азотнокислого	МДОК нитрата свинца 99,60–100,00 % и свинца 62,30–62,56 %	0,10
	10800-2016	меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ)	99,95–100,00 %	0,03
	10816-2016	железа высокой чистоты (Fe СО УНИИМ)	99,95–100,00 %	0,03

Таблица 2

СО массовой доли элементов в твёрдой матрице для метрологического обеспечения рентгенофлуоресцентного анализа, выпускаемые УНИИМ с применением ГЭТ 176-2019 и метрологически прослеживаемые к единицам СИ

Номер ГСО	ГСО массовой доли элементов в твёрдой матрице	Массовая доля	<i>D</i> , %	<i>U</i> , %
10934-2017	Натрия и хлора (NaCl-ТМ СО УНИИМ)	Натрия	38,8–39,8	0,1
		Хлора	60,2–61,2	0,1
10991-2017	Свинца (Pb-ТМ СО УНИИМ)	Свинца	0,9–1,1	3,0
11036-2018	Железа (Fe-ТМ СО УНИИМ)	Железа	0,9–1,1	3,0

для кислотно-основного титрования по ГОСТ 25794.1-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования (с Изменением № 1)», для окислительно-восстановительного титрования по ГОСТ 25794.2-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования (с Изменением № 1)», для титрования осаждением по ГОСТ 25794.3-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов». Общие требования к методикам измерений массовой доли основного

вещества реактивов и особо чистых веществ титриметрическими методами установлены в национальном стандарте ГОСТ Р 8.600-2003 «ГСИ. Методики выполнения измерений массовой доли основного вещества реактивов и особо чистых веществ титриметрическими методами. Общие требования». Таким образом, небольшая номенклатура СО состава чистых солей металлов, аттестованных первичным методом кулонометрического титрования, обеспечивает прослеживаемость результатов аналитических измерений методом титриметрии. Титриметрический метод анализа до сих пор широко применяется в лабораторной практике за счёт хорошей изученности, экспрессности, простоте реализации, отсутствия дорогостоящих сложных инструментальных приборов. В настоящее время более 80 межгосударственных и национальных стандартов, регламентирующих методы испытаний продукции с использованием методов титриметрии, обеспечивают выполнение требований 12 Технических регламентов, в том числе Таможенного союза.

СО состава чистых солей металлов, выпускаемые с применением ГЭТ 176-2019, требуются при установлении метрологических характеристик СО состава растворов ионов металлов и неметаллов, которые используются для контроля точности

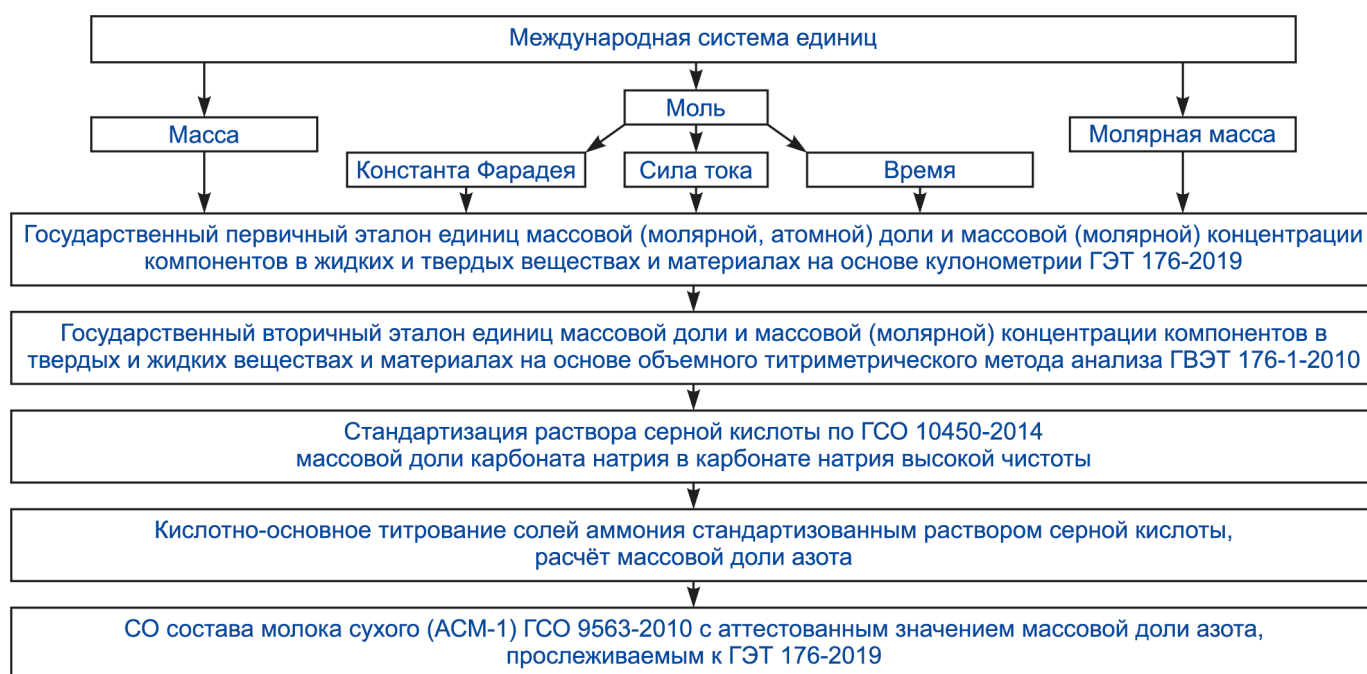


Рис. 1. Схема реализации метрологической прослеживаемости аттестованного значения стандартного образца к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 на примере характеристики стандартного образца состава молока сухого (АСМ-1) ГСО 9563-2010

Fig. 1. Implementation scheme of metrological traceability of the RM certified value to the State Primary Standard of units of mass (molar, atomic) fraction and mass (molar, atomic) concentration of components in liquid and solid substances and materials based on coulometry GET 176-2019 on the example of characterization of dried milk powder RM GSO 9563-2010 (ASM-1)

методик количественного химического анализа и поверки (калибровки) ионных хроматографов, спектрофотометрических, атомно-абсорбционных, масс-спектрометрических и других универсальных анализаторов состава различных объектов. Согласно требованиям международного стандарта ISO 17034:2016 "General requirements for the competence of reference material producers" производители обязаны обеспечить прослеживаемость аттестованных значений выпускаемых СО. Эту задачу можно решить применением аттестованных СО (значения которых установлены первичным методом кулонометрии на ГЭТ 176-2019) для определения метрологических характеристик СО состава раствора ионов. Поэтому аккредитованные и (или) стремящиеся обеспечить высокое качество своей продукции производители СО состава растворов ионов являются постоянными потребителями указанных выше СО состава чистых веществ.

СО состава чистых солей металлов, аттестованные на ГЭТ 176-2019, применяют также для установления аттестованных значений матричных СО. На рис. 1 представлена схема реализации метрологической прослеживаемости аттестованного значения массовой доли азота к ГЭТ 176-2019 при характеристике СО состава молока сухого (АСМ-1) ГСО 9563-2010.

УНИИМ оценивает задачу обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений величин, характеризующих состав веществ и материалов, как приоритетную,

и в дальнейшем планирует расширять номенклатуру СО с подтвержденной прослеживаемостью.

Применение первичных референтных методик измерений для характеристики СО. Для оценки измерительных возможностей в области измерений показателей пищевой ценности продуктов питания и продовольственного сырья специалистами УНИИМ регулярно проводятся сличения в рамках КООМЕТ. В 2006–2007 гг. проведены пилотные сличения в области измерений массовой доли влаги в зерне по темам КООМЕТ 379/RU/06 с участием России, Белоруссии, Украины, Германии. В 2008–2009 гг. проведены пилотные сличения в области измерений влажности ячменя по теме КООМЕТ 436/RU/08 с участием России, Белоруссии, Украины, Германии, Швеции. Опыт проведения сличений использован при разработке СО состава зерна и продуктов его переработки (СО массовой доли влаги зерна 1-го разряда ГСО 8989-2008, СО массовой доли влаги зерна 2-го разряда ГСО 8990-2008, СО массовой доли влаги в продуктах переработки зерна ГСО 9564-2010). Аттестованное значение массовой доли влаги установлено на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017. ГСО 8990-2008 был признан в качестве межгосударственного СО (МСО 1781:2012) и допущен к применению на территории стран-участниц Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации.

Таблица 3

**Метрологические характеристики ГСО 11086-2018 / ГСО 11091-2018
и ГСО 11144-2018 / ГСО 11147-2018**

Наименование СО	Массовые доли	D , %	$\pm\Delta$, %
СО состава сухих молочных продуктов (набор АСМ-2 СО УНИИМ) ГСО 11086-2018 / ГСО 11091-2018	Влаги	2,00–10,00	0,08–0,12
	Азота	0,20–11,00	0,03
	Белка	1,2–70,0	0,2
	Жиры	0,10–80,00	0,10–0,25
СО состава каши зерновой сухой для детского питания (набор КС-1 СО УНИИМ) ГСО 11144-2018 / ГСО 11147-2018	Влаги	2,00–10,00	0,08–0,12
	Азота	0,50–2,50	0,03
	Белка	3,00–16,00	0,20
	Жиры	0,50–12,00	0,25

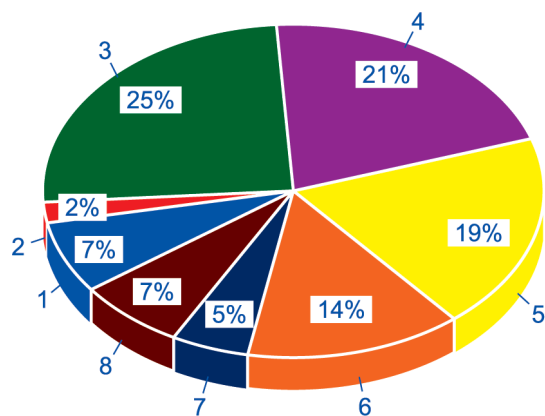


Рис. 2. Распределение стандартных образцов состава пищевых продуктов, продовольственного сырья и пищевых добавок, необходимых для метрологического обеспечения результатов измерений показателей идентификации пищевой продукции на соответствие требованиям Технических регламентов Таможенного союза:

1 – мясная продукция (ТР ТС 034/2013); 2 – продукты яичные (ТР ТС 021/2011); 3 – молочная продукция (ТР ТС 033/2013); 4 – зерно, зернопродукты, кормовые компоненты (ТР ТС 015/2011); 5 – детское питание (ТР ТС 027/2012); 6 – масличные (ТР ТС 024); 7 – крахмалопродукты (ТР ТС 021/2011); 8 – пищевые добавки (ТР ТС 029)

Fig. 2. Distribution of reference materials of food products, food raw materials, and food additives, which are necessary for metrological support of measurement results of food products identification indicators for compliance with the requirements of Customs Union Technical Regulations: 1 – meat products (TR CU 034/2013); 2 – egg products (TR CU 021/2011); 3 – dairy products (TR CU 033/2013); 4 – grain, grain products, feed components (TR CU 015/2011); 5 – baby food (TR CU 027/2012); 6 – oilseeds (TR CU 024); 7 – starch products (TR CU 021/2011); 8 – food additives (TR CU 029)

В рамках исследований по созданию Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 разработаны СО состава зерна и продуктов его переработки ГСО 9734-2010 и СО состава молока сухого (АСМ-1) ГСО 9563-2010 с аттестованными значениями массовой доли влаги, азота и белка. В 2010 г. с использованием ГСО 9563-2010 проведены пилотные сличения в области измерения массовой доли азота в молочных продуктах КООМЕТ 508/RU/10. ГСО 9563-2010,

ГСО 9734-2010 внесены в реестр МСО под номерами 1781:2012 и 1782:2012.

С целью реализации «Стратегии повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года», утверждённой распоряжением Правительства РФ № 1364-р от 29 июня 2016 г., с 2018 г., сотрудниками Лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ проводятся работы по созданию комплекса метрологического обеспечения для средств и методик измерений показателей идентификации и пищевой ценности продуктов питания и продовольственного сырья.

В 2019 г. разработаны и аттестованы первичные референтные методики измерений массовой доли жира (ФР.ПР1.31.2019.00001) и золы (ФР.ПР1.31.2019.00002) в пищевых продуктах и продовольственном сырье. С использованием ГЭТ 173-2017, ГВЭТ 176-1-2010 и указанных первичных референтных методик измерений созданы СО состава сухих молочных продуктов (набор АСМ-2 СО УНИИМ) ГСО 11086-2018 / ГСО 11091-2018 и СО состава каши зерновой сухой для детского питания (набор КС-1 СО УНИИМ) ГСО 11144-2018 / ГСО 11147-2018. Метрологические характеристики СО представлены в табл. 3, где аттестуемые характеристики – массовые доли влаги, азота, белка, жира – приведены в пересчёте на сухое вещество; D , $\pm\Delta$ – соответственно диапазон и погрешность массовых долей.

ГСО 11086-2018 / ГСО 11091-2018 и ГСО 11144-2018 / ГСО 11147-2018 наиболее востребованы для метрологического обеспечения средств и методик измерений показателей пищевой ценности продуктов питания и продовольственного сырья. В настоящее время планируется проведение работ по утверждению данных СО в ранге СО КООМЕТ.

На сегодняшний день лаборатория выпускает более 40 типов СО состава пищевых продуктов, продовольственного сырья и пищевых добавок, необходимых для метрологического обеспечения результатов измерений показателей идентификации пищевой продукции на соответствие требованиям Технических регламентов Таможенного союза (рис. 2).

Аттестованные характеристики СО (массовые доли влаги, жира, азота (белка), золы, углеводов) прослеживаются к ГЭТ 173-2017, ГВЭТ 176-1-2010, первичным референтным методикам измерений ФР.ПР1.31.2019.00001, ФР.ПР1.31.2019.00002, ФР.ПР1.31.2019.00005, ФР.ПР1.31.2019.00009.

СО активно используются при испытаниях в целях утверждения типа, поверке и калибровке средств измерений, аттестации методик измерений, контроле точности результатов измерений.

Концепция разработки СО согласуется с международной моделью пищевого треугольника (AOAC food composition triangle) [5, 6], разработанной Ассоциацией аналитических сообществ АОАС. Данная модель позволяет распределить все пищевые продукты по девяти секторам в зависимости от содержания белков, жиров и углеводов. С целью валидации аналитического метода для большинства продуктов, расположенных в одном секторе, достаточно исследовать одну или две пищевые матрицы из этого сектора.

Параллельно с разработкой комплекса метрологического обеспечения в УНИИМ проводятся работы по признанию на мировом уровне результатов измерений характеристик СО состава пищевых продуктов и продовольственного сырья.

В 2020 г. по итогам успешного участия в международных ключевых сличениях CCQM-K149 УНИИМ подтвердил высокую точность получаемых результатов определения массовой доли азота (белка) и получил новые СМС-строки в Базе данных МБМВ (табл. 4).

Применение государственного первичного эталона на основе измерения методозависимых величин для характеристики СО и признание их в качестве СО КООМЕТ. Важнейшими характеристиками структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются удельные поверхность и объём, а также размер пор [7–10]. В УНИИМ выпускается широкая номенклатура СО сорбционных свойств, производимых с помощью Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объёма пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твёрдых веществ и материалов ГЭТ 210-2019 и прослеживаемых к нему в соответствии со стратегией характеристики (рис. 3). В табл. 5 приведены аттестуемые характеристики (параметры) СО сорбционных свойств: A – удельная адсорбция газа; S , V – удельные поверхность (метод Брунауэра, Эммета, Тэллера – БЭТ) и объём пор; $D_{cp} = 4V/S$, $D_{пр}$ – соответственно средний и преобладающий диаметры пор.

Из табл. 5 и рис. 3 следует, что удельная адсорбция газов непосредственно прослеживается к единицам системы СИ. Практически важные производные величины – удельные поверхность и объём, а также размер пор – в настоящее время измеряются с высокой точностью газоадсорбционным методом, который описан в международных стандартах ИСО. Для вычисления производных величин в настоящее время используются разные теории, которые приводят к различным результатам. Для обсуждения возможности внесения в Базу данных МБМВ величин, определение которых основано на международных стандартах, была создана рабочая группа, которая подготовила следующие критерии для получения СМС-строк: методозависимая величина должна входить в область деятельности Консультативного комитета по количеству вещества и согласовываться на международном уровне; требуется стабильная основа для сравнения во времени; основной метод для создания иерархической схемы калибровок должен обладать наивысшей точностью (по результатам исследований НМИ). На основе данных критериев

решено, что в Базу данных МБМВ могут быть внесены СМС-строки для удельной адсорбции газов и удельной поверхности, определённые методом Брунауэра, Эммета, Тэллера (БЭТ). СО, приведенные в табл. 5, планируется представить для признания в качестве СО КООМЕТ.

Применение межлабораторного эксперимента для характеристики СО. Наиболее распространёнными областями применения СО состава золота аффинированного являются металлургия и золотоперерабатывающая промышленность. Фундаментальное значение имеет использование СО для градуировки средств измерений, контроля точности результатов измерений, аттестации методик измерений, а также для калибровки и испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа. Исходя из этого ОАО «Красцветмет» в рамках КООМЕТ предложена и зарегистрирована под № 732/RU/17 тема по разработке СО состава золота аффинированного (комплект СО 3лН).

Материал комплекта СО 3лН изготовлен методом плавления на основании шихтовочных данных с последующей механической обработкой. В качестве основы для изготовления материала СО использовалось золото аффинированное с массовой долей основного компонента не менее 99,99 %. Для данного СО были аттестованы массовые доли серебра,

Таблица 4

Измерительные и калибровочные возможности Лаборатории 241 УНИИМ по измерению массовой доли азота

Шифр СМС	Объект	D , %	U_p , %, при $k=2$
VNIIM/241-1.2-1	Глицин	18,47–18,65	0,11–0,15
VNIIM/241-11.4-1	Сухое молоко	1–7	0,03
VNIIM/241-11.4-2	Зерно	1–8	0,04–0,06
VNIIM/241-11.4-3	Яичный порошок	5,6–8,8	0,05
VNIIM/241-11.4-4	Каши зерновые	0,5–3,0	0,03
VNIIM/241-11.4-5	Корма	1,6–4,8	0,05

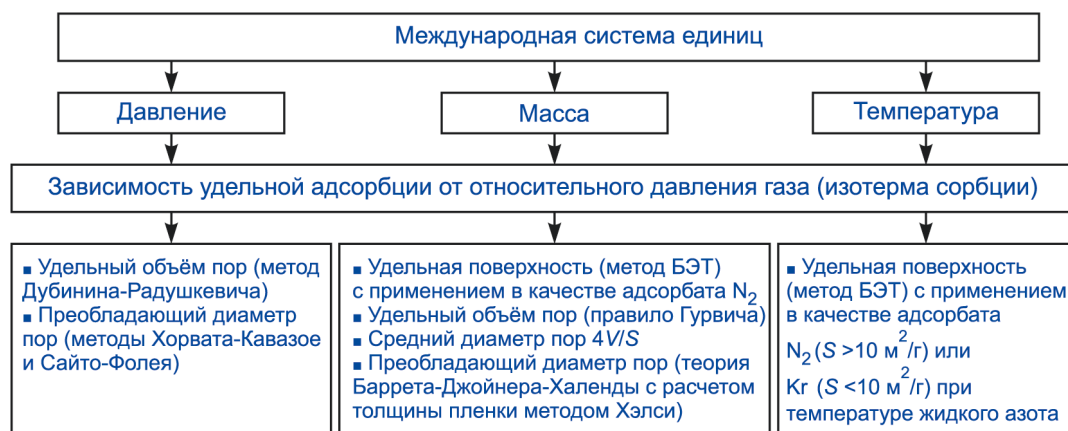


Рис. 3. Схема прослеживаемости измерений сорбционных свойств; БЭТ – метод Брунауэра, Эммета, Тэллера; V , S – удельные объём пор и поверхность соответственно

Fig. 3. Traceability scheme of sorption properties measurement; the BET – method of Brunauer, Emmet, Teller; V , S – specific pore volume and surface, respectively

Таблица 5

Метрологические характеристики СО сорбционных свойств

ГСО			Параметр	D	U, %
Номер	Матрица	Тип пор			
ГСО 10900-2017	SiO ₂	Непористый, D~0	A(Kr), моль/кг S, м ² /г	5·10 ⁻⁴ –2·10 ⁻³ 0,2–1,0	3 3
ГСО 10734-2015	NAS ¹	Микропоры, 0,4 < D < 2 нм	S, м ² /г V, см ³ /г D _{пр} , нм A(Ar), моль/кг	(5–12)·10 ² 0,1–0,5 0,4–0,9 1·10 ⁻³ –20	±3 ±3 ±3 ±30* ±4**
ГСО 10735-2015	C	Мезопоры, 2 < D < 50 нм	S, м ² /г V, см ³ /г D _{ср} , нм A(N ₂), моль/кг	30–60 0,1–0,5 10–20 5·10 ⁻² –10	4 10 10 10
ГСО 10449-2014	Al ₂ O ₃	То же	S, м ² /г V, см ³ /г D _{ср} , нм A(N ₂), моль/кг	100–300 0,2–1,0 5–20 1,5–25,0	2 3 3 3
ГСО 11131-2018	SiO ₂	То же	S, м ² /г V, см ³ /г D _{ср} , нм A(N ₂), моль/кг	200–400 0,5–1,5 10–20 2–33	2 3 3 1–8
ГСО 11154-2018	SiO ₂	То же	S, м ² /г V, см ³ /г D _{ср} , нм A(N ₂), моль/кг	400–1000 0,2–0,8 1–10 2–33	2 3 3 4
ГСО 11155-2018	SiO ₂	То же	S, м ² /г V, см ³ /г D _{ср} , нм A(N ₂), моль/кг	400–800 0,5–1,5 1–10 2–33	2 3 3 4

¹ NAS – матрица $\text{Na}_{86} \left[\begin{matrix} (\text{AlO}_2)_{86} \\ (\text{SiO}_2)_{106} \end{matrix} \right] \times x\text{H}_2\text{O}$

*, ** – при отношении давления газа к давлению его насыщенных паров в диапазонах 1,0·10⁻⁶–1,7·10⁻⁴ и 1,7·10⁻⁴–0,1 соответственно.

платины, палладия, меди, висмута, сурьмы, свинца, железа, цинка, магния, родия, олова, никеля, хрома, марганца, кремния. Аттестованные значения и их неопределённости установлены в ходе межлабораторного эксперимента с применением нескольких независимых методов измерений, в котором принимали участие десять аккредитованных лабораторий из разных стран, в том числе УНИИМ. В УНИИМ проведены измерения массовых долей заявленных элементов на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации в жидких и твёрдых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012. Таким образом, результаты измерений одного из участников межлабораторного эксперимента, выполненные непосредственно на эталоне, имеют прямую метрологическую прослеживаемость к эталону. Согласованность этого результата измерений

с результатами измерений остальных участников межлабораторного эксперимента, а также сопоставимость с полученным аттестованным значением, позволяет утверждать, что установлена прослеживаемость к эталону. Аттестованные значения СО в межлабораторном эксперименте прослеживались к ГВЭТ 196-1-2012.

Утверждённый тип СО состава золота аффинированного (комплект СО 3лН) ГСО 10903-2017 занесён в реестр СО КООМЕТ под номером 0115-2018-RU.

Заключение. Демонстрация метрологической прослеживаемости значений аттестованных характеристик СО – объективно сложная, зачастую неоднозначная задача. Её решение требует высокой квалификации специалистов в области химии и метрологии – знания методов количественного химического анализа, владения информацией об измерительных возможностях эталонов, методах и методиках измерений, включая первичные референтные и референтные методики измерений, номенклатуре разработанных СО и их метрологической прослеживаемости. Для создания СО с установленной метрологической прослеживаемостью необходимо объединять возможности НМИ и производителей коммерческих СО.

В рамках ТК 1.12 создана совместная программа разработки СО, которые утверждаются и рекомендуются для признания в качестве СО КООМЕТ и для которых необходимо обеспечить метрологическую прослеживаемость на основе принципов, рекомендуемых МБМВ, с учётом рекомендаций ИСО/РЕМКО и ILAC.

Благодарности. Коллектив авторов поздравляет региональную организацию КООМЕТ с 30-летием деятельности. Выражает искреннюю благодарность за совместное осуществление деятельности в рамках КООМЕТ Президенту и Вице-президенту КООМЕТ, участ-

никам КООМЕТ, членам ТК 1.12 «Стандартные образцы». Авторы глубоко признательны всем участникам КООМЕТ за неоценимый вклад в развитие тематики СО, формирование концепции разработки и применения СО в рамках КООМЕТ.

Авторы выражают благодарность руководителю проектов ОАО «Красцветмет» К. А. Шатных за предоставление информации, используемой при работе над статьей, и редактирование раздела статьи.

Список литературы

1. Медведевских С. В., Собина Е. П., Кремлева О. Н., Медведевских М. Ю., Собина А. В., Тараева Н. С. Метрологическая прослеживаемость стандартных образцов КООМЕТ. Часть 1. Международная практика по установлению прослеживаемости

сертифицированных значений стандартных образцов // Измерительная техника. 2021. № 8. С. 25–29.

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-8-25-29>

2. Скутина А. В., Терентьев Г. И. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4–8.

3. Зыскин В. М., Шимолин А. Ю., Собина А. В., Терентьев Г. И. Создание эталонной установки на основе метода кулонометрии с контролируемым потенциалом в рамках совершенствования государственного первичного эталона ГЭТ 176 и ее измерительные возможности. Эталоны. Стандартные образцы. 2016. № 2. С. 44–54.

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54>

4. Quinn T. J., *Metrologia*, 1997, vol. 34, pp. 61–65.

<https://doi.org/10.1088/0026-1394/34/1/9>

5. Ikins W., De Vries J., Wolf W., Oles P., Carpenter D., Pralle N., Ngsh-Ngwainbi J., *The Referee AOAC International*, 1993, vol. 17, no. 7, pp. 1–7.

6. Wolf W. R., Andrews K. W., *Fresenius J Anal Chem*, 1995, vol. 352, no. 1-2, pp. 73–76. <https://doi.org/10.1007/BF00322300>

7. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1999.

8. Webb P. A., Orr C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, 1997, 301 p.

9. Фенелонов В. Б. Введение в основы адсорбции и текстурологии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.

10. Грек С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. Изд-е 2-е. М.: Мир, 1984. 306 с.

References

1. Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Kremlva O. N., Medvedevskikh M. Yu., Sobina A. V., Taraeva N. S., *Izmeritel'naya tekhnika*, 2021, no. 8, pp. 25–29. (In Russ.)

<https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-8-25-29>

2. Skutina A. V., Terentiev G. I., *Measurement Techniques*, 2011, vol. 54, no. 9, pp. 964–970.

<https://doi.org/10.1007/s11018-011-9835-4>

3. Zyskin V. M., Shimolin A. I., Sobina A. V., Terentiev G. I., *Measurement Standards. Reference Materials*, 2016, no. 2, pp. 44–54. (In Russ.) <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2016-0-2-44-54>

4. Quinn T. J., *Metrologia*, 1997, vol. 34, pp. 61–65.

<https://doi.org/10.1088/0026-1394/34/1/9>

5. Ikins W., De Vries J., Wolf W., Oles P., Carpenter D., Pralle N., Ngsh-Ngwainbi J., *The Referee AOAC International*, 1993, vol. 17, no. 7, pp. 1–7.

6. Wolf W. R., Andrews K. W., *Fresenius J Anal Chem*, 1995, vol. 352, no. 1–2, pp. 73–76.

<https://doi.org/10.1007/BF00322300>

7. Karnaukhov A. P. *Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov [The texture of dispersed and porous materials]*, Novosibirsk, Nauka Publ., Sibirskoe otделение, 1999. (In Russ.)

8. Webb P. A., Orr C., *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corporation, 1997, 301 p.

9. Fenelonov V. B., *Vvedenie v osnovy adsorbtsii i teksturologii [Introduction to the basics of adsorption and texturology]*, Novosibirsk, SO RAN Publ., 2004. (In Russ.)

10. Grek S., Sing K., *Adsorption, specific surface area, porosity*, 2nd ed., Academic Press, 1982, 304 p.

Статья поступила в редакцию 24.05.2021; принята к публикации 01.06.2021.