

О способах реализации метрологической прослеживаемости 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

Собина А. В., Собина Е. П., Кремлева О. Н.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И.Менделеева»,
г. Екатеринбург, Россия, e-mail: sobinaav@uniim.ru

Аннотация: Рассмотрены способы установления метрологической прослеживаемости результатов аналитических измерений к ГЭТ 176 с использованием стандартных образцов состава чистых химических веществ, вторичного эталона ГВЭТ 176-1-2010, применения аттестованных методик измерений с установленной прослеживаемостью, расчетно-экспериментальных процедур и межлабораторного эксперимента.

Ключевые слова: государственный первичный эталон, ГЭТ 176, государственная поверочная схема, неорганические компоненты, стандартный образец, метрологическая прослеживаемость, аналитические измерения

Вопросам обеспечения прослеживаемости измерений в последние годы уделяется большое внимание как в международном метрологическом сообществе, так и в отечественном. Так, к новеллам 2022 г. можно отнести закрепленное в МИ 3650-2022 [1] требование указывать в тексте методики поверки средств измерений сведения о том, к какому государственному первичному эталону обеспечена прослеживаемость результатов измерений, полученных с помощью этого средства измерений. Для производителей стандартных образцов (СО) требование указания информации о прослеживаемости аттестованных значений не является новым, ранее она приводилась в паспорте на СО, а с недавнего времени указывается и в описании типа. Эти меры направлены на помощь калибровочным и испытательным аналитическим лабораториям в доказательстве прослеживаемости своих результатов измерений во исполнение требований стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025 [2].

Вопросы установления метрологической прослеживаемости СО подробно рассмотрены в [3,4]. Одним из предпочтительных способов является установление прослеживаемости к первичному эталону одноименной единицы величины. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 (далее ГЭТ 176) [5,6] и СО состава чистых веществ и их растворов, выпускаемые на ГЭТ 176, являются примером реализации цепочки метрологической прослеживаемости по международно признанным правилам. Метод кулонометрии, положенный в основу ГЭТ 176, является первичным и с использованием константы Фарадея и справочных данных о молярной массе вещества обеспечивает прослеживаемость непосредственно до единиц СИ – килограмма, ампера, секунды. СО, аттестуемые на ГЭТ 176, можно отнести к первичным СО (primary reference materials) [7]. Некоторые из этих СО (ГСО 2215-81, ГСО 2216-81, ГСО 4391-88, ГСО 9969-2011, ГСО 10498-2014, ГСО 11713-2021) по результатам успешного участия ГЭТ 176 в международных ключевых сличениях внесены в базу данных измерительных и калибровочных возможностей Международного бюро мер и весов в качестве средства оказания метрологического сервиса национальным метрологическим институтом (ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), что для стандартных образцов является высшим уровнем международного признания.

Наличие классификации СО по типам химических реакций, реализуемых в титриметрии, позволяет с помощью относительно небольшой номенклатуры СО осуществлять передачу широкому списку определяемых компонентов [8,9]. Именно структурированная схема передачи единиц величин, характеризующих химический состав веществ и материалов, и наличие разработанных первичных СО позволило ГЭТ 176 стать на данный момент одним из самых востребованных государственных первичных эталонов, до которого чаще всего реализована метрологическая прослеживаемость аттестованных значений СО состава веществ, материалов и растворов веществ, выпускаемых различными производителями. Так, по данным Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений в 2021 году из 199 новых утвержденных типов СО 124 типа аттестованы по показателям состава, из них 72 типа прослеживаются к ГЭТ 176 (15 типов посредством применения вторичного эталона ГВЭТ 176-1-2010).

Метрологическая прослеживаемость аттестованных значений СО к ГЭТ 176 обеспечена одним из следующих способов:

- измерения с целью установления аттестованных значений выполнены непосредственно на ГЭТ 176 (на одной из трех эталонных установок, реализующих методы кулонометрического титрования, кулонометрии с контролируемым потенциалом, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой);

- измерения с целью установления аттестованных значений выполнены на вторичном эталоне 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 (далее ГВЭТ 176-1);

- реализована расчетно-экспериментальная процедура приготовления с установлением массовой доли основного компонента в исходном материале стандартного образца посредством измерений на ГЭТ 176, ГВЭТ 176-1 или по аттестованной методике измерений с установленной прослеживаемостью до ГЭТ 176 (то есть предусматривающей применение СО, прослеживаемых к ГЭТ 176, для выполнения измерений или для контроля точности измерений);

- организован межлабораторный эксперимент, включающий результаты измерений на ГЭТ 176 или ГВЭТ 176-1;

- применена аттестованная методика измерений в одной лаборатории с подтверждением аттестованного значения стандартного образца посредством измерений на ГЭТ 176 или ГВЭТ 176-1;

- применена аттестованная методика измерений в одной лаборатории с использованием стандартных образцов утвержденных типов, прослеживаемых к ГЭТ 176.

Рекомендации по формулированию некоторых типовых утверждений о прослеживаемости аттестованных значений СО приведены в документе «Рекомендация по оформлению заявок, заявлений и прилагаемых к ним документов при утверждении типа стандартных образцов и внесении изменений в сведения о них, содержащиеся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений», разработанном УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» взамен МИ 3300-2010 [10] и находящемся сейчас в стадии согласования.

Порядок передачи единиц величин, воспроизводимых ГЭТ 176, средствам измерений регламентирован государственной поверочной схемой для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Росстандарта № 148 от 19.02.2021 с изменениями, утвержденными приказом Росстандарта № 761 от 17.05.2021. Как видно из названия, поверочная схема распространяется на средства измерений содержания неорганических компонентов. Однако существует достаточно много органических веществ, которые при растворении диссоциируют на ионы, то

есть переходят в те же титруемые формы, что и неорганические вещества, поэтому результаты их количественного определения так же могут быть прослеживаемы к ГЭТ 176. Такие СО состава органических веществ предназначены для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, калибровки средств измерений, аттестации и контроля точности методик измерений. Для поверки СИ содержания органических компонентов необходимо использовать СО, прослеживаемые к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208.

Еще одним способом установления прослеживаемости результатов измерений к ГЭТ 176 является участие в межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаниях (МСИ), в которых приписанное значение измеряемого показателя состава в образце для МСИ установлено на ГЭТ 176 или с применением первичных СО, прослеживаемых к ГЭТ 176. Получить положительное заключение об участии в таком раунде МСИ бывает сложнее, чем в раунде, где приписанное значение устанавливается как согласованное между участниками, но и ценность такого положительного заключения значительно выше. Вывод о положительном участии в случае установления приписанного значения по согласованному значению между участниками можно интерпретировать как «мой результат согласуется с результатами других испытательных лабораторий», тогда как в случае участия в раунде с метрологической прослеживаемостью приписанного значения к ГЭТ 176 положительный вывод означает «мой результат согласуется с результатом государственного первичного эталона ГЭТ 176» (а в случае успешного участия государственного первичного эталона в международном ключевом сличении по данному показателю - и с национальными эталонами других стран). Очевидно, что это качественно разные уровни признания компетентности лабораторий, участвующих в МСИ. При организации МСИ отдел физико-химических измерений УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» используют свой обширный опыт участия в международных сличениях, в том числе опыт координирования международных ключевых сличений под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества – Метрология в химии и биологии Международного Бюро мер и весов.

Таким образом, благодаря наличию

- современного высокоточного и хорошо исследованного оборудования в составе ГЭТ 176, высококвалифицированного персонала, обеспечивающего регулярное участие ГЭТ 176 в международных ключевых сличениях и подтверждающего измерительные и калибровочные возможности России на международном уровне;

- выстроенной системы передачи единиц величин, основанной на стандартных образцах состава как носителях единиц, характеризующих химический состав веществ и материалов,

- а также относительно новому и пока развивающемуся направлению МСИ с прослеживаемостью к ГЭТ 176

создана основа для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов аналитических измерений как для производителей стандартных образцов состава веществ и материалов, так и для широкого круга испытательных лабораторий.

ЛИТЕРАТУРА

1. МИ 3650-2022 Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендация по оформлению заявок, заявлений и прилагаемых к ним документов при утверждении типа средств измерений и внесении изменений в сведения о них, содержащиеся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений. М.: ФГУП ВНИИМС, 2022. 177 с.

2. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Межгосударственный стандарт. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ. 2021. 32 с.
- 3 Метрологическая прослеживаемость стандартных образцов КООМЕТ. Часть 1. Международная практика по установлению прослеживаемости сертифицированных значений стандартных образцов / С.В. Медведевских [и др.] // Измерительная техника. 2021. № 8. С. 25–29. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-8-25-29>
4. Метрологическая прослеживаемость стандартных образцов КООМЕТ. Часть 2. Характеризация стандартных образцов / С.В. Медведевских [и др.] // Измерительная техника. 2021. № 8. С. 30–37. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-8-30-37>
5. Скутина А.В., Терентьев Г.И. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4–8.
6. Создание эталонной установки на основе кулонометрии с контролируемым потенциалом в рамках совершенствования Государственного первичного эталона ГЭТ 176 и ее измерительные возможности / В.М. Зыскин [и др.] // Стандартные образцы. 2016. №2. С. 44–54.
7. Quinn T.J. Primary methods of measurement and primary standards // Metrologia. 1997. Vol. 34. P. 61–65. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/34/1/9>
8. Разработка принципов обеспечения единства измерений при химическом анализе веществ на основе исходных стандартных образцов, аттестованных методом кулонометрического титрования: отчет о НИР (заключительный) : 01850038347 / Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии стандартных образцов ; рук. А.А. Проскурников; исполн.: Ю.Н. Левченко [и др.]. Екатеринбург, 1989. 170 с.
9. Собина А.В. Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования: дисс. канд. техн. наук: 05.11.15. ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, С-Петербург, 2014. 149 с.
10. МИ 3300-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по подготовке, оформлению и рассмотрению материалов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа. ФГУП УНИИМ, Екатеринбург, 2010 г. 44 с.