

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ»
НАУЧНЫЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР
ГОСУДАРСТВЕННОЙ СЛУЖБЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

I-я МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ**

Сборник трудов

Часть I

Российская Федерация
г. Екатеринбург
10-14 сентября 2013 г.

УДК 006.9:53.089.68

I-я Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: Сборник трудов. Часть I. г. Екатеринбург, Россия: ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», 2013.

Ist International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology». Conference proceedings. Part I, Ekaterinburg, Russia: FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology», 2013.

Сборник трудов содержит материалы, посвященные общим теоретическим, метрологическим и практическим вопросам создания, применения стандартных образцов. Предоставленные авторами материалы не рецензируются. Авторы несут всю ответственность за содержание предоставленных материалов и за сам факт обнародования публикации.

The Conference proceedings contains materials on general theoretical, metrological and practical issues of the creation, application of reference materials. The materials provided by the authors is not reviewed. The authors bear full responsibility for the content of the submitted materials and for the fact of the publication of the article.

Уважаемые коллеги!

***Приветствуем Вас на I Международной научной конференции
«Стандартные образцы в измерениях и технологиях»!***

Стандартные образцы занимают ключевое место в химических и других видах измерений, обеспечивая их единство, сопоставимость. Являясь одним из доступных и эффективных средств передачи единицы величины, стандартные образцы широко используются в миллионах лабораторий разных стран для контроля точности результатов измерений, градуировки, поверки, калибровки средств измерений, валидации методик измерений, при оценке квалификации лабораторий и подтверждении измерительных возможностей национальных метрологических институтов.

I Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (10 - 14 сентября 2013 г.) проводится в Международный год водного сотрудничества, объявленный в 2013 году ЮНЕСКО. Влияние измерений, осуществляемых в эколого-аналитических, испытательных, измерительных лабораториях на повседневную жизнь человека, животный и растительный мир очень велико. Зачастую, будучи незамеченной, эта деятельность вносит огромный вклад в обеспечение безопасности жизни людей, животных и растений, в повседневное формирование элементов качества жизни.

В условиях необходимости повышения точности измерений в области охраны окружающей среды, при создании новых технологий, производстве, контроле качества и безопасности продукции требования к стандартным образцам существенно возрастают.

Перечень актуальных вопросов в области стандартных образцов включает:

- метрологическая прослеживаемость стандартных образцов;
- компетентность изготовителей стандартных образцов;
- обеспечение сопоставимости (аттестованных) стандартных образцов ((A)CO) одного и того же назначения разных изготовителей;
- взаимозаменяемость и коммутативность (A)CO;
- обеспечение потребности в стандартных образцах: создание необходимой номенклатуры A(CO) для метрологического обеспечения измерений в области экологического мониторинга, параметров безопасности и качества продукции, высокотехнологичного производства, космической деятельности, антидопингового и наркоконтроля, фармацевтической и биохимической деятельности, клинической и ветеринарной диагностики и других;
- гармонизация требований к (A)CO с международными требованиями;
- информационное обеспечение по (A)CO;
- внедрение (A)CO.

Над решением этих и других вопросов работают ведущие специалисты в области измерений и стандартных образцов разных стран, обсуждают их на заседаниях рабочих групп международных метрологических организаций, на международных, региональных конференциях, других совещаниях.

I Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», объединяющая изготовителей и потребителей стандартных образцов разных стран, посвящена обсуждению актуальных вопросов в области создания и применения стандартных образцов, в целях обеспечения точности, единства и сопоставимости измерений.

***Организаторы I Международной научной конференции
«Стандартные образцы в измерениях и технологиях»
желают участникам конференции активной и плодотворной работы,
установления новых контактов для формирования актуальных перспективных проектов!***

Представляем Вашему вниманию сборник трудов конференции в двух частях.

Dear colleagues!

***Welcome to the I International Scientific Conference
«Reference Materials in Measurement and Technology».***

Reference materials occupy a key position in chemical and other kinds of measurements, ensuring the uniformity and comparability of measurements results. As an available and effective means of quantity unit transfer, reference materials are widely used in millions of laboratories of various countries for the control of accuracy of measurement results, graduation, verification, calibration of measurement instruments, validation of measurement methods, in laboratory proficiency testing and confirmation of calibration and measurement capabilities of national metrology institutes.

The 1st International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology» (10-14 of September 2013) is held in the International year of water cooperation, announced in 2013 by UNESCO. The effect of measurements carried out in analytical, testing and measuring laboratories on a human everyday life, flora and fauna is very large. Often, being unnoticed, this activity contributes to ensuring safety of people, animals and plants, the formation of elements of day-to-day quality of life.

Requirements for reference materials grow considerably in terms of the need to improve the accuracy of measurements in the field of environmental protection, creation of new technologies, production, quality control and product safety.

List of priority issues in the area of reference materials includes:

- metrological traceability of reference materials;
- competence of reference materials producers;
- ensuring comparability of (certified) reference materials ((C)RMs) for the same intended use from different producers;
- compatibility and commutability of (C)RMs;
- ensuring the needs in reference materials: the creation of necessary (C)RM nomenclature for metrological support of measurements in the field of environmental monitoring, control of safety and quality of products, high-tech production, space activities, anti-doping and drug control, pharmaceutical and biochemical activities, clinical and veterinary diagnostics and others;
- harmonization of requirements to (C)RMs with international requirements;
- providing information on (C)RMs;
- promotion of (C)RMs.

To solve these and other problems the leading specialists in the field of measurements and reference materials work in various countries, discuss these at the meetings of working groups of the international metrological organizations, at international, regional conferences and other meetings.

The 1st International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology», uniting the producers and users of reference materials of various countries, is devoted to discussing the topical issues in the field of creation and application of reference materials to ensure the accuracy, uniformity and comparability of measurements.

***The organizers of the I International Scientific Conference
«Reference Materials in Measurement and Technology»
wish participants of the Conference active and fruitful work,
establishment of new contacts for the development of future advanced projects!***

***We present Your attention a conference proceedings in two parts.
Part I***

СОДЕРЖАНИЕ (Часть I)

CONTENT (Part I)

<i>Международное сотрудничество в области стандартных образцов</i>	13
<i>International cooperation in the field of reference materials</i>	13
Bremser W. Endeavours of ISO/REMCO.....	14
Осинцева Е.В., Королева Н.И., Бурькина Э.Г. Международное сотрудничество по стандартным образцам в рамках МОЗМ.....	15
Osintseva E.V., Koroleva N.I., Burykina E.G. International cooperation on reference materials in the framework of the OIML.....	16
Осинцева Е.В., Медведевских С.В., Бурькина Э.Г., Анфилатова О.В., Королева Н.И. Сотрудничество по стандартным образцам в рамках Региональной метрологической организации Евро-Азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений (KOOMET)	17
Osintseva E.V., Medvedevskich S.V., Burykina E.G., Anfilatova O.V., Koroleva N.I. Cooperation on reference materials in the framework of the Regional Metrology Organization Euro-Asian cooperation of national metrological institutions (COOMET)	19
Осинцева Е.В., Медведевских С.В., Бурькина Э.Г., Анфилатова О.В. Международное сотрудничество по стандартным образцам в рамках Межгосударственного совета по стандартизации метрологии и сертификации	21
Osintseva E.V., Medvedevskich S.V., Burykina E.G., Anfilatova O.V. International cooperation on reference materials in the framework of the Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification	23
Thomas Steiger, Rita Pradel, Wolfram Bremser, Елена Анчутина COMAR - международная база данных по аттестованным стандартным образцам	25
Thomas Steiger, Rita Pradel, Wolfram Bremser, Elena Anchutina COMAR – the international database for certified reference materials	28
Осинцева Е.В. Работы по гармонизации нормативных документов в области стандартных образцов в странах-участниках Межгосударственного совета по стандартизации метрологии и сертификации.....	30
Osintseva E.V. Works on harmonization of the normative documents in the area of reference materials in the countries participating in the Interstate council for standardization, metrology and certification.....	32

Деятельность национальных служб стандартных образцов в странах	34
---	----

The activities of the national services of reference materials in countries	34
--	----

Шабанов М.В., Ляхова Н.Д., Хайрова Н.В.

Деятельность государственной метрологической службы республики Беларусь в области разработки и использования стандартных образцов	35
---	----

Shabanov M.V., Lyahova N.D., Hairova N.V.

Activity of state metrology service in republic of belarus in the area of development and use of reference materials	37
--	----

Донбаева В.А., Михалченко В.Н., Андропова Л.М., Зюзикова М.А.

Деятельность государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов республики Казахстан.....	38
---	----

Donbaeva V.A., Mikhalchenko V.N., Andropova L.M., Zuzikova M.A.

Activities of state service of certified reference materials for composition and properties of republic of Kazakhstan	40
---	----

Осинцева Е.В.

Задачи Государственной службы стандартных образцов Российской Федерации	41
---	----

Osintseva E.V.

The tasks of the State service of reference materials of the Russian Federation	44
---	----

Метрологическая прослеживаемость измерений и стандартных образцов	47
--	----

Metrological traceability of measurements and reference materials	47
---	----

De Bièvre Paul

Metrological traceability of measurement results (with particular emphasis on chemistry)	48
--	----

Bremser Wolfram

Traceability at the upper edge	49
--------------------------------------	----

Атанов А.Н., Болдина О.В.

О реализации прослеживаемости к эталону ГЭТ 176-2010 по ГОСТ 8.735.1-2011 с помощью рабочих эталонов 2 разряда – стандартных образцов состава водных растворов катионов и анионов	50
---	----

Atanov A., Boldina O.

Realization of traceability to the national standard GET 176-2010 in accordance with GOST 8.735.1-2011 by second category working standards - reference materials of cations and anions water solutions	54
---	----

Барановская В.Б., Карпов Ю.А.

Чистое вещество - основной способ установления прослеживаемости в неорганическом химическом анализе	57
---	----

Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A.

Pure substance as a principal way to establish traceability in inorganic chemical analysis.....	58
---	----

Конопелько Л.А., Колобова А.В.

Методы и средства обеспечения прослеживаемости и качества серийно выпускаемых стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением на территории РФ..... 59

Konopelko L.A., Kolobova A.V.

Methods and means of ensuring the traceability and quality of series-produced certified reference materials of composition of gas mixtures in cylinders under pressure in Russia 61

Пономарева О.Б., Шпаков С.В.

Референтные лаборатории в системе аналитических измерений..... 63

Ponomareva O.B., Shpakov S.V.

Reference laboratories in the system of analytical measurements 64

Шимолин А.Ю., Терентьев Г.И.

Состояние и перспективы развития стандартных образцов состава чистых химических веществ, выпускаемых на ГЭТ 176-2010 65

Shimolin A., Terentiev G.

Certified reference materials of the high purity chemicals. Condition and prospects of certified reference materials issued by GET 176-2010..... 68

Шимолин А.Ю., Зыскин В.М., Терентьев Г.И.

Новые аспекты применения метода кулонометрического титрования на ГЭТ 176-2010..... 71

Shimolin A., Zyskin V., Terentiev G.

New aspects of the use of the method of coulometric titration at GET 176-2010..... 74

Обеспечение потребностей в стандартных образцах различных областей экономической деятельности 77

Meeting the needs of reference materials of various areas of economic activity 77

Бородина Я.В., Лазебная М.Е.

Состояние и перспективы развития средств обеспечения прослеживаемости результатов измерений в почвоведении и агрохимии Украины 78

Borodina Y., Lazebnaya M.

Condition and prospects of facilities development to ensure traceability of measurement results in soil science and agrochemistry in Ukraine 82

Васильева И.Е., Суслопарова В.Е., Персикова Л.А., Шабанова Е.В., Манохина С.Н., Шибанов В.А., Забанов Ю.А.

Геоанализ и стандартные образцы: коллекция стандартных образцов состава природных и техногенных сред, созданная в ИГХ СО РАН 86

Vasileva I.E., Susloparova V.E., Persikova L.A., Shabanova E.V., Manokhina S.N., Shibanov V.A., Zabanov Yu.A.

Geoanalysis and certified reference materials: natural and technogenic environmental CRM's collection created IN IGC SB RAS 87

Волкова Р.А.

Проблемы метрологического обеспечения методик оценки качества иммунобиологических лекарственных препаратов 88

Volkova R.A.

On the metrological assurance of methods used for biological quality assessment 91

Ермакова Е.В., Корчагина Е. Н., Варганов В.П., Казарцев Я.В. О необходимости разработки многопараметрических стандартных образцов теплофизических свойств	94
Ermakova E.V., Korchagina E. N., Varganov V.P., Kazartsev Y.V. About the necessity of developing the multiparametric reference materials of thermophysical properties	97
Котляревская Э.Н., Чиканцева Е.И., Ерхова О.В. Стандартные образцы предприятий материалов металлургического комплекса	99
Kotlyarevskaya E.N., Chikantseva E.I., Erkhova O.V. Reference materials in house of metallurgical complex materials	101
Лунёв М.И., Чиликина Л.Ю., Василенко В.В., Кочеткова Д.Л. Разработка и применение стандартных образцов почв, содержащих органические токсиканты, в работе контролирующих служб	102
Lunev M.I., Chilikina L.Yu., Vasilenko V.V., Kochetkova D.L. Development and application of certified reference materials of soils containing organic toxicants by controlling services	105
Максимова И.М., Карпюк Л.А. Отраслевые стандартные образцы на предприятиях Госкорпорации «РосАтом». История развития, положение дел, перспективы развития	108
Maksimova I.M., Karpyuk L.A. Branch reference materials at the enterprises of «RosAtom» state corporation History of development current situation, prospects for development	108
Мионов А.Н., Сакаева И.В., Саканян Е.И., Шемерянкина Т.Б. Стандартные образцы как основа фармакопейного анализа	109
Mironov A.N., Sakaeva I.V., Sakanian E.I., Shemeryankina T.B. Reference standards as a basis for pharmacopoeia analysis	112
Никитина Т.Н., Гайдерова Л.А., Фадейкина О.В. Необходимость разработки стандартных образцов для обеспечения качества препаратов системы цитокинов	115
Nikitina T.N., Gayderova L.A., Fadeykina O.V. Necessity of developing reference materials for quality assurance of cytokine preparations.....	118
Степановских В.В. Стандартные образцы материалов металлургического производства	120
Stepanovskikh V.V. Certified reference materials for ferrous metallurgy products.....	123
Сушинский А.Д., Пряхина В.М., Алейникова Т.Л., Маковская С.П., Курченко Л.Г., Живцова В.В., Лысенко Т.Л. Стандартные образцы для предприятий цветной металлургии Украины и стран СНГ.....	124
Suschinsky A.D., Pryakhina V.M., Aleinikova T.L., Makovskaya S.P., Kurchenko L.G., Zhivtsova V.V., Lysenko T.L. Certified reference materials for enterprises of non-ferrous metallurgy in Ukraine and CIS countries....	127

Общие теоретические и практические вопросы разработки и создания стандартных образцов	130
General theoretical and practical questions of development and creation of reference materials	130
Bremser W., Bienert R., Menzel M., Girod M., Rolf S., Thünemann A. F., Emmerling F. The new nano silver reference material BAM- N001	131
Dimitrova L.P., Kotzeva B.G., Chipanova R.V. Certified reference materials for pH-meters calibration – production and application	132
Dybczyński R. S., Polkowska-Motrenko H., Sameczyński Z. History, achievements and present time of production of CRMs for inorganic trace analysis in Poland.....	138
Gemeinert M., Kuchenbecker P., Rabe T. Development of the certified reference material BAM-D001 for particle size distribution measurement by laser diffraction methods	144
Holcombe Gill Reference materials for the food industry: production of authentic meat species reference materials	145
Kato L. S., De Nadai Fernandes E.A., Bacchi M. A., Martínez M. I.V., Elias C., Sarriés S.R.V., Sarriés G. A., Gonzaga C.L. Assessing the homogeneity of a tomato candidate reference material by neutron activation analysis.....	146
Kato L. S., De Nadai Fernandes E. A., Bacchi M. A., Sarriés G.A. Chemical characterization of brazilian beans for selecting a candidate reference material	147
Martínez M.I.V., Fernandes E.A. De N., Bacchi M.A., Sarriés G.A. Selecting sugarcane varieties for preparation of candidate reference materials	148
Martínez M. I.V., Fernandes E.A.De N., Bacchi M. A., Kato L.S., Gonzaga C.L, Sarriés S. R.V., Elias C., Sarriés G.A. Homogeneity study of a candidate reference material of tomato leaves using neutron activation analysis.....	149
Stoyke M., Gowik P., Radeck W., Polzer J. Production and use of in-house reference material in quality assurance	150
Zimathies A., Prinz C., Emmerling F. Porous CRM OF BAM - covering surface areas from 0.2 to 1000 m ² /g	152
Ваганов И.Н., Фунтиков Б.В. Создание и применение стандартных образцов и спектральных эталонов природных объектов для аналитических работ в геологической отрасли	153
Vaganov I.N., Funtikov B.V. Creation and use of reference materials and spectral measurement standards of natural objects for natural works in geology	153

Горбунова Е.М., Мигаль П.В., Собина Е.П.

Разработка стандартного образца массовой доли металлов в шлаке медеплавильного производства с применением ГВЭТ 196-1-2012 158

Gorbunova E.M., Migal P.V., Sobina E.P.

Development of a certified reference material of mass fraction of metals in the slag copper production using GVET 196-1-2012 160

Горяева Л.И., Фаткулина Э.К.

Разработка стандартного образца состава воды природной, предназначенного для контроля точности измерений биохимического потребления кислорода 162

Gorieva L.I., Fatkulina E.K.

Working out the certified reference material of natural water composition, intended for quality control of biochemical oxygen demand measurements 164

Громов И.Ю.

Сопоставление методов оценивания метрологических характеристик образцов сухого молока с заданными уровнями содержания токсичных элементов 166

I.Gromov

Comparison of methods for estimation of the metrological characteristics of samples of milk with preset levels of content of toxic elements 168

Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г.

Оценивание срока годности стандартных образцов состава растворов ионов металлов 169

Dombrovskaya M.A., Lisienko D.G.

Evaluation of life time of reference materials for composition of metal ion solutions 170

Донбаева В.А., Михалченко В.Н., Фирсова Е.Б.

Оценка неопределенности стандартного образца состава бензола в автомобильном бензине..... 171

Donbaeva V.A., Mikhalchenko V.N., Firsova E.B.

The estimation of uncertainty of certified reference material for composition of bensene in motorpetrol..... 174

Зыскин В.М., Терентьев Г.И.

Разработка стандартного образца состава нитрата свинца с применением метода кулонометрии с контролируемым потенциалом 175

Zyskin V.M., Terentiev G.I.

Development of certified reference material of lead nitrate using the method of controlled potential coulometry 177

Калиниченко Н.П., Лобанова И.С., Калиниченко А.Н.

Контрольные образцы для капиллярной дефектоскопии 178

Kalinichenko N.P., Lobanova I.S., Kalinichenko A.N.

Check samples for penetrant testing 180

Казанцев В.В., Черепанов В.И., Сенникова В.Н.

Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ. Опыт создания и применения..... 181

Kazantsev V.V., Cherepanov V.I., Sennikova V.N.

Reference materials for thermophysical properties of solids. Experience in creation and use..... 183

Ковальчук Т.Н., Чугунов Б.М. Разработка стандартного образца состава пестицида конфидор	184
Kovalchuk T.N., Chugunov B.M. Development of a reference material of the pesticide confidor	187
Кобелева С.П., Терентьев Г.И., Холодный Л.П. ГСО удельного электрического сопротивления монокристаллического кремния - состояние и перспективы	190
Kobeleva S.P., Terentiev G.I., Kholodniy L.P. Resistivity reference materials — state of art and future	193
Кобелева С.П., Щемеров И.В. О возможности разработки ГСО времени жизни неравновесных носителей заряда монокристаллического кремния	195
Kobeleva S.P., Schemerov I.V. On the possibility of developing CRM of lifetime of non-equilibrium charge carries of monocrystalline silicon	195
Козьмин В.А., Щукина М.Ю., Козьмин М.В. Выпуск новых стандартных образцов материалов черной металлургии	201
Kozmin V. A., Shchukina M.U., Kozmin M.V. The release of new types of state CRMs of ferrous metallurgy materials.....	203
Кремлёва О.Н., Табатчикова Т.Н., Осинцева Е.В. Оценка возможностей применения различных методов при аттестации СО состава смеси молочной	204
Kremleva O.N., Tabatchikova T.N., Osintseva E.V. Assessment of the capabilities to use different methods in the certification of CRM for composition of milk formula	205
Кремлёва О.Н., Табатчикова Т.Н., Осинцева Е.В. Разработка стандартного образца состава кислоты лимонной	206
Kremleva O.N., Tabatchikova T.N., Osintseva E.V. Development of certified reference material for composition of citric acid	207
Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Разработка стандартных образцов никелевых сплавов	208
Letov A.F., Karachevtsev F.N. Development of certified reference materials of nickel alloys	212
Лизунова А.А., Ефимов А.А., Лошкарёв А.А., Скидин Д.О., Волков И.А., Иванов В.В. Комплексные исследования характеристик стандартных образцов диаметра наночастиц коллоидных растворов оксида алюминия, диоксида титана, диоксида кремния и оксида цинка	215
Lizunova A.A., Efimov A.A., Loshkarev A.A., Skidin D. O., Volkov I.A., Ivanov V.V. Comprehensive characterization of colloidal alumina, titania, silica, and zinc oxide reference materials.....	217
Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д. Выпуск комплекта СО состава иридия СОИ-23	219
Lisienko D.G, Dombrovskaya M.A., Kubrina E.D. Release of RM set for composition of iridium SOI-23	220

Мартынова А.Ю., Белянцева Л.А., Филатова Ю.А., Ларина А.И. О разработке и применении стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов в коксохимии	221
Martynova A., Belyanceva L., Filatova Yu., Larina A. About development and application of reference material of substances and materials in coke-chemistry	226
Мархабуллина Р.Ш., Юсупова Л.М. Стандартизация субстанции 5,7-бис-(метанитрофениламино) -4,6-динитробензофуоксана	231
Markhabullina R.Sh., Usupova L.M. Methods of quality standardization for 5,7-bis-(metanitrophenylamino)-4,6-dinitrobenzofuroxan	232
Медведевских М.Ю., Сергеева А.С., Крашенинина М.П., Шеметова Н.А. Проблема зависимости аттестованных значений от метода характеристики стандартных образцов массовой доли влаги	233
Medvedevskikh M.Y., Sergeeva A.S., Krasheninina M.P., Shemetova N.A. Problem of dependence of certified values on characterization method for reference materials of moisture mass fraction	236
Малюк В.П., Катаев В.А. Разработка стандартных образцов удельных магнитных потерь для поверки магнитоизмерительной аппаратуры	239
Malyuk V.P., Kataev V.A. Work out reference materials of magnetic power loss for calibration apparatus for magnetic measurements	244
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	248
ALPHABETICAL INDEX	250

**МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

**INTERNATIONAL COOPERATION IN THE FIELD
OF REFERENCE MATERIALS**

ENDEAVOURS OF ISO/REMCO

Bremser Wolfram

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing
D-12200 Berlin, Germany

Already for 38 years, REMCO is the Committee on reference materials of the International Standardization Organisation ISO. It develops and maintains guidance documents on the production and use of reference materials in general and certified reference materials in particular.

The talk will give an overview on the tasks and objectives, the stakeholders, the structure and the working groups, and the endeavours of REMCO, making emphasis on the current projects for revision of major REMCO Guides.

submitted as: oral

МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО ПО СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ В РАМКАХ МОЗМ

Осинцева Е.В., Бурыкина Э.Г., Королева Н.И.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4, uniim@uniim.ru

Сотрудничество по созданию нормативных документов в рамках МОЗМ осуществляется в Подкомитете ТК3/ПК3 «Стандартные образцы». В работе ТК3/ПК3 «Стандартные образцы» МОЗМ принимают участие 22 страны и 4 международных организации. Функции секретариата ТК3/ПК3 МОЗМ выполняет Росстандарт (GOST R (Россия), УНИИМ).

Страны-участники (р-члены) ТК3/ПК3 «Стандартные образцы» МОЗМ

• Австралия	• Бразилия	• Греция
• Казахстан	• Китай	• Нидерланды
• Польша	• Россия	• Румыния
• Словения	• США	• Турция • Япония

Страны-участники (о-члены) ТК3/ПК3 «Стандартные образцы» МОЗМ

• Бельгия	• Болгария	• Германия
• Дания	• Испания	• Сербия
• Словакия	• Финляндия	• Шриланка

Международные организации, сотрудничающие с ТК3/ПК3 «Стандартные образцы» МОЗМ

• CEN, Европейский Комитет по Стандартизации	• IFCC, Международная Федерация Клинической Химии
• ISO, Международная организация по стандартизации Комитет ИСО по стандартным образцам (РЕМКО)	• ИЮПАК, Международный Союз Чистой и Прикладной Химии

Задача ТК3/ПК3 МОЗМ - выработка единых требований к стандартным образцам в сферах, на которые распространяется метрологический контроль, осуществляемый национальными службами законодательной метрологии. Соответствующие единые требования отражены в Документе МОЗМ – Д 18 МОЗМ «Применение аттестованных стандартных образцов в сферах, на которые распространяется метрологический контроль, осуществляемый национальными службами законодательной метрологии. Основные положения».

С 2013 г. в рамках ТК3/ПК3 МОЗМ ведется работа по разработке документа МОЗМ «Общие требования к программе аттестации стандартных образцов».

INTERNATIONAL COOPERATION ON REFERENCE MATERIALS IN THE FRAMEWORK OF THE OIML

Osintseva E.V., Burykina E.G., Koroleva N.I.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel.: + 7 343 350-24-79, e-mail: uniim@uniim.ru

Cooperation on the development of normative documents in the framework of the OIML is carried out within Subcommittee TC3/SC3 «Reference materials». In the work of OIML TC3/SC3 «Reference materials» 22 countries and 4 international organizations take part. Rosstandart (GOST R (Russia), UNIIM) performs the functions of the Secretariat TC3/SC3 OIML.

Participating countries (P-members) of OIML TC3/SC3 «Reference materials»

• Australia	• Brazil	• Greece
• Kazakhstan	• China	• Netherlands
• Poland	• Russia	• Romania
• Slovenia	• USA	• Turkey • Japan

Participating countries (O-members) of OIML TC3/SC3 «Reference materials»

• Belgium	• Bulgaria	• Germany
• Denmark	• Spain	• Serbia
• Slovakia	• Finland	• Sri Lanka

International organizations cooperating with OIML TC3/SC3 «Reference materials»

• CEN, European Committee for Standardization	• IFCC, International Federation of Clinical Chemistry
• ISO, International Organization for Standardization Committee on reference materials (REMCO)	• IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry

The task TC3/SC3 OIML is the development of uniform requirements to the reference materials in the spheres subject to metrological control exercised by the national agencies of legal metrology. Corresponding uniform requirements are reflected in OIML D 18 “The use of certified reference materials in fields covered by metrological control exercised by national services of legal metrology. Basic principles”.

Since 2013 OIML TC3/SC3 works on the development of OIML document “General requirements for the programme for certification of reference materials”.

СОТРУДНИЧЕСТВО ПО СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ В РАМКАХ РЕГИОНАЛЬНОЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЕВРО-АЗИАТСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО ГОСУДАРСТВЕННЫХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЙ (КООМЕТ)

Осинцева Е.В., Медведевских С.В., Бурыкина Э.Г., Анфилатова О.В., Королева Н.И.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4, e-mail: uniim@uniim.ru

Одно из направлений сотрудничества КООМЕТ – создание и применение стандартных образцов (СО) состава и свойств веществ и материалов – было включено в первую редакцию Меморандума о сотрудничестве КООМЕТ в период его создания в 1999 году. Общее количество тем КООМЕТ по СО, по которым выполнены и выполняются работы по состоянию на 01.06.2013 г. – 115.

Деятельность по СО в рамках КООМЕТ осуществляет Технический Комитет 1.12 «Стандартные образцы» КООМЕТ (далее - ТК 1.12 «СО») - рабочий орган, ответственный за организацию и выполнение работ в порученной области сотрудничества. В настоящее время в состав ТК 1.12 «СО» входят представители 17-ти стран – членов КООМЕТ (Корреспонденты): Азербайджана, Армении, Беларуси, Болгарии, Германии, Грузии, Казахстана, КНДР, Кубы, Кыргызстана, Литвы, Молдовы, России, Румынии, Словакии, Узбекистана и Украины. Председатель ТК 1.12 «СО» - к.т.н. С. В. Медведевских, директор ФГУП «УНИИМ». Основные задачи, содержание и порядок организации работ при сотрудничестве специалистов стран – членов КООМЕТ по тематической области «Стандартные образцы» изложены в Положении о ТК 1.12 «СО» [2].

Цели сотрудничества по СО в рамках КООМЕТ

- обеспечение единства измерений состава и свойств веществ и материалов при их испытаниях и оценке показателей качества в сфере производства, торговли, научных исследований и других видах деятельности стран – членов КООМЕТ на основе применения СО;
- согласование норм и правил национальных метрологических служб, определяющих требования к АСО, порядку их узаконения и применения в работах по обеспечению единства измерений; сближение их с деятельностью международных и региональных организаций в этой области работ;
- разработка рекомендаций по использованию АСО для реализации Соглашения о взаимном признании национальных эталонов, сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых метрологическими институтами, в том числе по включению стандартных образцов в Приложение С Соглашения;
- повышение качества веществ и материалов, производимых в странах, а также создание условий для развития экспорта и импорта.

Для реализации поставленных задач по развитию сотрудничества по СО в рамках КООМЕТ разработан комплекс нормативных документов [1-12], регламентирующих правовую основу и общие принципы сотрудничества, а также устанавливающих методические правила создания СО КООМЕТ. Также в настоящее время проводится разработка нового документа – Рекомендации КООМЕТ «Содержание и порядок проведения работ по сличению СО в рамках КООМЕТ».

Сотрудничество в рамках ТК 1.12 «СО» в основном направлено на создание АСО КООМЕТ, которые по своему статусу могут быть использованы в странах, присоединившихся к их признанию, без дополнительных процедур допуска. С этой целью ежегодно проводятся работы по актуализации «Программы совместной разработки АСО в рамках КООМЕТ» (постоянно-действующая тема 186/RU/99) [12].

По состоянию на 01.06.2013 г. разработано и внесено в Реестр СО КООМЕТ 110 типов АСО, соответственно База данных АСО КООМЕТ (БД СО КООМЕТ) также включает сведения на 110 типов АСО на русском и английском языках.

The screenshot displays the website for the COOMET (European Association of National Metrology Institutes) website. At the top, there is a logo for COOMET and the text 'ЕВРО-АЗИАТСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО ГОСУДАРСТВЕННЫХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЙ'. A search bar and language options (EN :: RU) are visible. The main navigation menu includes 'Метрология', 'Организация', 'Деятельность', 'Документы', and 'Члены'. On the left, there are search buttons for 'Поиск институтов', 'Поиск услуг НМИ', 'Поиск тем', and 'Search Databases'. A login form with fields for 'Пользователь:' and 'Пароль:' and a 'Войти' button is present. The central content area is titled 'Заседания' and lists two meetings: one in PTB, Braunschweig, Germany (June 10-14, 2013) and another in Nizhny Novgorod, Russia (June 04, 2013). Below this, there is a breadcrumb trail: 'домой > Организация > ТК 1 Объединенный Комите... > ТК 1.12 Стандартные обра...'. The main content area is titled 'ТК 1.12 Стандартные образцы' and contains a photograph of laboratory glassware. The text describes the committee's mission: 'Направление сотрудничества КООМЕТ – создание и применение стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов – было включено в первую редакцию Меморандума о сотрудничестве КООМЕТ в период его создания в 1999 году.' It also lists the member states: 'В настоящее время в состав ТК 1.12 «Стандартные образцы» входят Корреспонденты 17-ти стран – членов КООМЕТ Азербайджана, Армении, Беларуси, Болгарии, Германии, Грузии, Казахстана, КНДР, Кубы, Кыргызстана, Литвы, Молдовы, России, Румынии, Словакии, Узбекистана и Украины.' The chairperson is identified as 'Председатель ТК 1.12 «СО» - к.т.н. С. В. Медведевских, Директор Уральского научно – исследовательского института метрологии (УНИИМ)'. On the left side of the page, there is a sidebar menu for 'Комитет КООМЕТ' with sub-items: 'ТК 1 Объединенный Комитет по эталонам', 'Правила и процедуры', 'Заседания', 'Члены', and a list of technical areas: 'ТК 1.1 Общие вопросы измерений (общая метрология)', 'ТК 1.2 Акустика, ультразвук и вибрация', 'ТК 1.3 Электричество и магнетизм', 'ТК 1.4 Расходомерия', 'ТК 1.5 Длина и угол', and 'ТК 1.6 Масса и связанные с ней величины'.

Рис. 1 Web-страница ТК 1.12 «Стандартные образцы» КООМЕТ на сайте КООМЕТ [<http://www.coomet.net/>, <http://www.coomet.org>].

Информация о деятельности в КООМЕТ в целом и о деятельности ТК 1.12 «СО», в частности, размещена на сайтах КООМЕТ: <http://www.coomet.net> и <http://www.coomet.org>.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] COOMET D3/2008 «Документ КООМЕТ. Меморандум о сотрудничестве по созданию и применению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов в рамках КООМЕТ»
- [2] COOMET D5.7/2013 «Положение о ТК 1.12 КООМЕТ «СО»
- [3] Положение о Секретариате Председателя ТК 1.12 «СО» КООМЕТ
- [4] COOMET R/RM/4:2008 «Рекомендация КООМЕТ. Порядок совместной разработки, признания и регистрации стандартных образцов в рамках КООМЕТ»
- [5] COOMET R/RM/5:2010 «Рекомендация КООМЕТ. Содержание и правила оформления документации на СО, разрабатываемые в рамках КООМЕТ»;
- [6] COOMET R/RM/6:2010 «Рекомендация КООМЕТ. Реестр стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, разработанных в рамках КООМЕТ. Основные положения»;
- [7] COOMET R/RM/16:2007 «Рекомендации КООМЕТ по включению стандартных образцов в Приложение С СИМП МРА»;
- [8] COOMET R/RM/17:2011 «Правила оформления Свидетельства участника межлабораторной аттестации СО КООМЕТ»
- [9] COOMET R/RM/22:2013 «Форма и содержание сертификата КООМЕТ на стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов»
- [10] COOMET I/RM/1:2001 Аналитический обзор «Нормативные документы, регламентирующие вопросы создания и применения стандартных образцов»
- [11] COOMET I/RM/2:2013 «Реестр стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, разработанных в рамках КООМЕТ» (по состоянию на 01.06.2013)
- [12] COOMET RM/08:2013 «Программа совместной разработки стандартных образцов в рамках КООМЕТ (по состоянию на 01.06.2013)»

COOPERATION ON REFERENCE MATERIALS IN THE FRAMEWORK OF THE REGIONAL METROLOGY ORGANIZATION EURO-ASIAN COOPERATION OF NATIONAL METROLOGICAL INSTITUTIONS (COOMET)

Osintseva E.V., Medvedevskich S.V., Burykina E.G., Anfilatova O.V., Koroleva N.I.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel.: + 7 343 350-24-79, e-mail: uniim@uniim.ru

One of the fields of cooperation within COOMET - the creation and use of reference materials (RMs) for composition and properties of substances and materials - was included in the first edition of Memorandum of cooperation within COOMET in the period of its establishment in 1999. The total number of COOMET projects on CRMs which are finalized and underway now as of 01.06.2013 is 115.

COOMET Technical Committee 1.12 "Reference materials" (TC 1.12 «RMs») carries out the activities on CRMs within COOMET. It is a working body, responsible for the organization and execution of works in the assigned area of cooperation.

Currently, the TC 1.12 "RMs" includes the representatives of 17 COOMET member- countries: Armenia, Azerbaijan, Belarus, Bulgaria, Germany, Georgia, Kazakhstan, North Korea, Cuba, Kyrgyzstan, Lithuania, Moldova, Russia, Romania, Slovakia, Uzbekistan and Ukraine. The Chairman of TC 1.12 "RMs" is Dr. S. Medvedevskich, director of FGUP "UNIIM". The main objectives, the content and the organization of works in the cooperation of specialists of COOMET member - countries within the subject field on reference materials are described in the Regulations of TC 1.12 "RMs:" [2].

The objectives of cooperation within COOMET

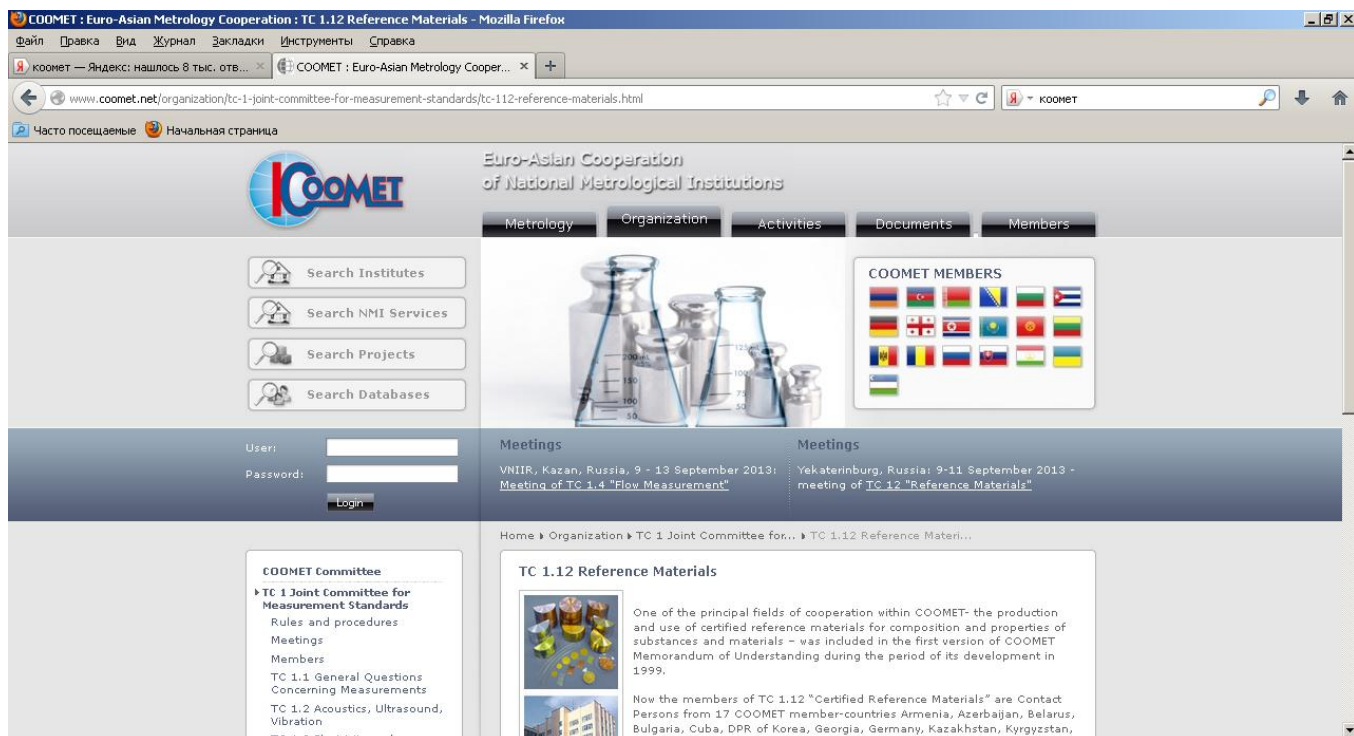
- ensuring the uniformity of measurements of composition and properties of substances and materials for their testing and evaluation of quality in the sphere of production, trade, scientific research and other activities of COOMET member - countries on the basis of the use of reference materials;
- harmonization of norms and rules of the national metrological services, specifying the requirements for certified reference materials, the procedure of their legalisation and use in the works on ensuring the uniformity of measurements; their rapprochement with the activities of international and regional organizations in this field;
- development of recommendations on the use CRM for the implementation of the Agreement on mutual recognition of national measurement standards and of calibration and measurement certificates issued by national metrology institutes, including the inclusion of reference materials in Annex C of the Agreement;
- improving the quality of substances and materials produced in the countries, as well as creation of conditions for development of export and import.

For realization of the set tasks on the development of cooperation within COOMET set of regulations is developed [1-12], regulating the legal framework and general principles of cooperation, and establishing the methodological rules for the creation of COOMET CRMs. Also a new document - COOMET Recommendation "The contents and procedure of works on comparisons reference materials within COOMET" is currently under development.

Cooperation in the framework of TC 1.12 "RM" is mainly aimed at the creation of COOMET CRMs, which by their status can be used in the countries which joined their recognition, without additional admission procedures. With this purpose the works on the implementation of the "Program of joint development of COOMET CRMs" are annually conducted (ongoing project 186/RU/99) [12].

As of 01 June 2013 110 COOMET CRM types are developed and entered in the Register of COOMET CRMs, respectively COOMET data bank (DB "COOMET CRMs") also includes the information on 110 types in Russian and English.

Fig. 1 Web-page of COOMET TC 1.12 "Reference materials" on COOMET website [<http://www.coomet.net/>, <http://www.coomet.org>].



Information on the activities of COOMET as a whole and on the activities of TC 1.12 “RMs”, in particular, is posted on the websites of COOMET: <http://www.coomet.net> and <http://www.coomet.org>.

REFERENCE

- [1] COOMET D3/2008 “Memorandum on cooperation in development and application of reference materials of composition and properties of substances and materials within COOMET”
- [2] COOMET D5.7/2013 «Regulations on COOMET TC 1.12 “RM”
- [3] Statute on the Secretariat of the Chairman of COOMET TC 1.12 “RMs”
- [4] COOMET R/RM/4:2008 “Order of joint development, recognition and registration of reference materials within COOMET”
- [5] COOMET R/RM/5:2010 “Contents and rules of drawing up documents for RM developed within COOMET”
- [6] COOMET R/RM/6:2010 “Register of reference materials of composition and properties of substances and materials developed within COOMET. Fundamentals”
- [7] COOMET R/RM/16:2007 “Recommendations for acceptance of certified reference materials into Appendix C of the CIPM MRA”
- [8] COOMET R/RM/17:2011 “Guidelines for issuing certificate of participant of COOMET CRM interlaboratory certification”
- [9] COOMET R/RM/22:2013 “Form and content of COOMET certificate for reference materials for composition and properties of substances and materials”
- [10] COOMET I/RM/1:2001 “Normative documents regulating the questions of RM production and use, analytical overview” (based on information provided by COOMET contact persons for RM)
- [11] COOMET I/RM/2:2013 “Register of certified reference materials of composition and properties of substances and materials developed within COOMET” (on 01.06.2013)
- [12] COOMET RM/08:2013 “The joint development of reference materials within COOMET” (as of 01.06.2013)”

МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО ПО СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ В РАМКАХ МЕЖГОСУДАРСТВЕННОГО СОВЕТА ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

Осинцева Е.В., Медведевских С.В., Бурыкина Э.Г., Анфилатова О.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4, uniim@uniim.ru

Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС) Содружества Независимых Государств (СНГ) является межправительственным органом СНГ по формированию и проведению согласованной политики по стандартизации, метрологии и сертификации. МГС был создан в соответствии с межправительственным «Соглашением о проведении согласованной политики в области стандартизации, метрологии и сертификации», подписанного главами правительств государств-участников СНГ 13 марта 1992 года в г. Москве.

МГС признан Международной организацией по стандартизации (ИСО) - Региональной Организацией по стандартизации как Евро-Азийский Совет по стандартизации, метрологии и сертификации (EASC) (Резолюция Совета ИСО 26/1996).

При МГС создана Научно-техническая комиссия по метрологии (НТКМетр), которая является постоянно действующим рабочим органом МГС для выработки предложений по формированию согласованной научно-технической политики и координации работ по метрологии в государствах – участниках СНГ.

Правовой основой сотрудничества в рамках СНГ в области СО является «Соглашение о сотрудничестве по созданию и применению межгосударственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов», подписанное в октябре 1992 года, пересмотренное и согласованное в июне 2006 года (далее – Соглашение).

Работы по реализации Соглашения выполняются в рамках Рабочей группы по стандартным образцам состава и свойств веществ и материалов, созданной при научно-технической комиссии по метрологии (РГ СО НТКМетр). Координация и организация работ, обеспечение разработки научно-методических материалов по созданию и применению межгосударственных стандартных образцов (МСО), организация и координация работ по непосредственному созданию МСО, а также информационное обеспечение работ возложены на Росстандарт (УНИИМ), директор УНИИМ к.т.н. С.В. Медведевских назначен Руководителем РГ СО НТКМетр.

В состав РГ СО НТКМетр входят представители национальных органов по стандартизации, метрологии и сертификации Азербайджанской Республики, Республики Армения, Республики Беларусь, Грузии, Республики Казахстан, Кыргызской Республики, Республики Молдова, Российской Федерации, Республики Таджикистан, Туркменистана, Республики Узбекистан, Украины и Бюро по стандартам МГС.

Цель сотрудничества по СО в рамках МГС - обеспечение единства измерений состава и свойств веществ и материалов на основе создания и применения МСО при:

- испытаниях и оценке показателей качества в сфере производства, торговли;
- выполнении торгово-расчетных операций;
- научных исследованиях, в том числе в новейших областях (биотехнологии, нанотехнологии и др.);
- контроле окружающей среды;
- других видах деятельности государств Содружества.

Для реализации поставленных задач по развитию сотрудничества по (аттестованным) стандартным образцам в рамках РГ СО НТКМетр был разработан комплекс нормативных документов, регламентирующих правовую основу и общие принципы сотрудничества, а также устанавливающих методические правила создания МСО. Тем не менее, действующие в МГС нормативные документы по СО, нуждаются в пересмотре в связи с актуализацией процедуры сотрудничества в МГС, а также в

целях их гармонизации с вновь появившимися международными документами и разработанными с их учетом национальными документами государств Содружества. Для решения этой проблемы РГ СО НТКМетр проведены работы по формированию Плана пересмотра действующей нормативной документации МГС на СО, который утвержден на 43-м заседании МГС. Также в настоящее время проводится разработка 4-х новых международных документов в виде ГОСТ по СО на основе Руководств ИСО/РЕМКО серии 30 – 35, включенных в Программу разработки и пересмотра основополагающих нормативных документов ГСИ МГС.

Разработан и выполнен ряд пятилетних Программ МГС по созданию и применению МСО; в настоящее время проводятся работы по выполнению Программы МГС на 2011-2015 годы. Проводятся работы по изменению статуса национальных СО в МСО.

По состоянию на 01.06.2013 г. в Реестр МСО внесено 1812 типов МСО, соответственно Банк данных МСО (БД МСО) также включает сведения на 1812 типов МСО. Реестр МСО ведет Бюро по стандартам МГС. Банк данных МСО ведет ФГУП «УНИИМ».

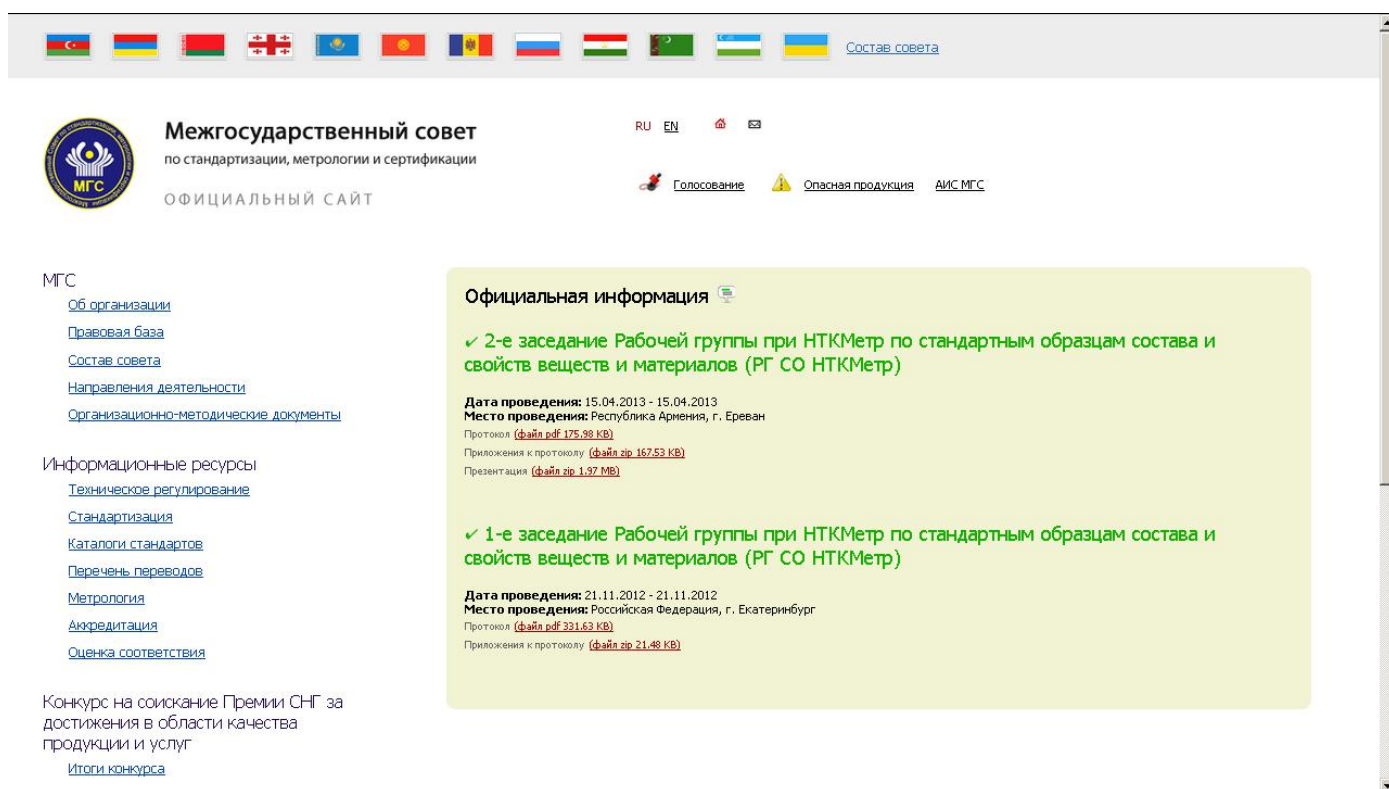


Рис. 1 Web-страница сайта МГС [www.easc@easc.org.by].

Информация о деятельности в МГС в целом и о деятельности РГ СО НТКМетр, в частности, размещена на сайте МГС: www.easc@easc.org.by.

**INTERNATIONAL COOPERATION ON REFERENCE MATERIALS
IN THE FRAMEWORK
OF THE INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY
AND CERTIFICATION**

Osintseva E.V., Medvedevskich S.V., Burykina E.G., Anfilatova O.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel.: + 7 343 350-24-79, e-mail: uniim@uniim.ru

Interstate Council on Standardization, Metrology and Certification (MGS) of the Commonwealth of Independent States (CIS) is an intergovernmental body of the CIS on the formation and implementation of the agreed policy on standardization, metrology and certification. MGS was created in accordance with the intergovernmental "Agreement on conducting coordinated policy in the field of standardization, metrology and certification", signed by the heads of the governments of CIS member-states on 13 March 1992, in Moscow.

MGS is recognized by the International Organization for Standardization (ISO) as Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification (EASC) (resolution of ISO council 26/1996).

At MGS Scientific-Technical Commission on Metrology (NTKMetr) was established, which is a permanent working body of MGS for elaboration of proposals on formation of the coordinated scientific and technical policy and coordination of works on metrology in the CIS countries.

The legal basis of cooperation within the CIS in the field of CRMs is the "Agreement on cooperation in development and application of interstate reference materials for composition and properties of substances and materials", signed in October 1992, revised and agreed in June 2006 (hereinafter referred to as the "Agreement").

Works on realization of the Agreement are performed in the framework of the Working group on reference materials of composition and properties of substances and materials, created at the Scientific Technical Commission on Metrology (WG RM NTKMetr MGS). Coordination and organization of work, ensuring the development of methodical materials on creation and application of interstate reference materials (IRMs), organization and coordination of works on the direct creation of the IRMs, as well as information support of works are assigned to Rosstandart (UNIIM, Russia); director of UNIIM Dr. S. Medvedevskich is appointed the head of the WG RM NTKMetr MGS.

The WG RM NTKMetr MGS consists of the representatives of national bodies for standardization, metrology and certification from Azerbaijan, Armenia, Belarus, Georgia, Kazakhstan, Kyrgyz Republic, Moldova, Russian Federation, Republic of Tajikistan, Turkmenistan, Ukraine, Uzbekistan and the Office for standards MGS.

The objective of cooperation within MGS is the ensuring the uniformity of measurements of composition and properties of substances and materials through the establishment and application of the IRMs in:

- the tests and evaluation of indicators of quality in manufacturing, trade;
- the implementation of the trade and settlement operations;
- the scientific research, including the newest areas (biotechnology, nanotechnology, and others);
- the environmental monitoring;
- other activities of the CIS States.

For realization of tasks on development of cooperation on (certified) reference materials within WG RM NTKMetr MGS a complex of normative documents was developed, regulating the legal basis and general principles of cooperation, and establishing the methodological rules for the creation of IRMs. Nevertheless, normative documents on RMs, operating in MGS need to be revised due to the actualization of procedures for cooperation in the MGS, and in order to harmonize them with the new ones by the international documents developed by the national laws of the CIS states. To solve this problem, the WG RM NTKMetr MGS conducted the works aimed at formation of a plan to revise current normative documentation of MGS, which was approved by 43rd MGS meeting. Also under development are 4 new international instruments - GOSTs on RMs on the basis of ISO/REMCO Guides series of 30 - 35 included in the Program of the development and revision of basic normative documents of the state system for ensuring the uniformity of measurements MGS.

As of 01 June 2013 1812 types of IRMs are entered in the Register of IRMs, respectively the data bank of IRMs (IRM DB) also includes the information on the 1812 types of IRMs, 1332 of them are CRMs of the Russian Federation. Register of IRMs is maintained by MGS Bureau of standards. IRM Data Bank is maintained by FGUP «UNIIM».

Межгосударственный совет
по стандартизации, метрологии и сертификации
ОФИЦИАЛЬНЫЙ САЙТ

RU EN

Голосование Опасная продукция АИС МГС

МГС

- [Об организации](#)
- [Правовая база](#)
- [Состав совета](#)
- [Направления деятельности](#)
- [Организационно-методические документы](#)

Информационные ресурсы

- [Техническое регулирование](#)
- [Стандартизация](#)
- [Каталоги стандартов](#)
- [Перечень переводов](#)
- [Метрология](#)
- [Аккредитация](#)
- [Оценка соответствия](#)

Конкурс на соискание Премии СНГ за достижения в области качества продукции и услуг

- [Итоги конкурса](#)

Официальная информация

✓ 2-е заседание Рабочей группы при НТКМетр по стандартным образцам состава и свойств веществ и материалов (РГ СО НТКМетр)

Дата проведения: 15.04.2013 - 15.04.2013
Место проведения: Республика Армения, г. Ереван
Протокол ([файл pdf 175.58 KB](#))
Приложения к протоколу ([файл zip 167.53 KB](#))
Презентация ([файл zip 1.97 MB](#))

✓ 1-е заседание Рабочей группы при НТКМетр по стандартным образцам состава и свойств веществ и материалов (РГ СО НТКМетр)

Дата проведения: 21.11.2012 - 21.11.2012
Место проведения: Российская Федерация, г. Екатеринбург
Протокол ([файл pdf 331.63 KB](#))
Приложения к протоколу ([файл zip 21.48 KB](#))

Fig. 1 Web-site page of MGS [www.easc@easc.org.by].

Information on the activities of MGS as a whole and on the activities of the WG RM NTKMetr MGS, in particular, is posted on the website of the MGS: www.easc@easc.org.by.

COMAR - МЕЖДУНАРОДНАЯ БАЗА ДАННЫХ ПО АТТЕСТОВАННЫМ СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ

Thomas Steiger¹, Rita Pradel¹, Wolfram Bremser¹, Елена Анчутина²

¹BAM Federal Institute for Materials Research and Testing
12489 Berlin, Richard-Willstätter-Str. 11, Germany,
Tel.: + 49 30 8104-5860, e-mail: comar@bam.de

² ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4, anchut@uniim.ru

Практическая значимость стандартных образцов и (СО) аттестованных стандартных образцов (АСО) не подлежит сомнению. Стандартные образцы играют важную роль в исследовании материалов, особенно в области химического анализа и испытаний, потому что они обеспечивают «критерии измерения» и гарантируют надежность и сопоставимость измерений. Кроме того, аттестованные стандартные образцы устанавливают метрологическую прослеживаемость. Не удивительно, поэтому, что использование СО является одним из основных требований контроля качества и управления качеством (например, ИСО/МЭК 17025 [1]).

Постоянной проблемой, с которой сталкиваются потенциальные пользователи СО, – найти необходимые СО. Существуют ли доступные СО, которые соответствуют аналитическим требованиям (в отношении аналита, диапазона содержания, неопределенности, матрицы)? Как насчет доверия к изготовителю СО? Поиск подходящего СО стал более сложным в последние несколько лет из-за увеличения разнообразия стандартных образцов и их изготовителей, роста рынка СО и возрастания финансового и временного аспектов.

Международная база данных аттестованных стандартных образцов COMAR была разработана для оказания помощи аналитическим и испытательным лабораториям в решении этой проблемы. COMAR представляет информацию о доступных АСО и помогает лабораториям найти необходимые АСО.

Хотя большая часть информации по СО доступна на Интернет-страницах различных изготовителей, эта информация не дается в последовательной и единообразной манере. Поэтому прямой поиск веб-страниц или каталога производителей не является наиболее эффективным способом. Лучший выбор предлагают базы данных, которые предоставляют информацию о СО в единообразной форме и собирают данные от многих изготовителей. COMAR оказался одним из наилучших [2]. COMAR является единственной базой данных, специализированной на аттестованных стандартных образцах, охватывающих широкую область применения и включая изготовителей со всего мира.

Доступ к базе данных COMAR бесплатный для любого пользователя во всем мире через Интернет-адрес <http://www.comar.bam.de>. Новым пользователям вначале предлагается зарегистрироваться в режиме онлайн.

COMAR дает следующие параметры для поиска АСО:

- Наименование АСО (как указано изготовителем)
- Общее описание (полнотекстовый поиск в соответствующем поле «Описание CRM»)
- Аттестованные значения свойства
 - Физические свойства (согласно справочнику стандартов ИСО «Величины и единицы», например, проводимость, вязкость, теплоёмкость)
 - Общие свойства (например, твердость, шероховатость поверхности, точка воспламенения)
 - Химический состав (элементы, молекулы и регистрационные номера CAS (Химической реферативной службы))
- Форма материала (например, газ, жидкость, гранулы, порошок)
- Области применения (например, высоколегированные стали, окружающая среда, пищевые продукты).

Деятельность COMAR осуществляется через назначенные кодирующие центры (партнеров COMAR), которые взаимодействуют на добровольной основе. Правила и условия сотрудничества фиксируются в Меморандуме о Взаимопонимании. Кодирующие центры COMAR – это высококвалифицированные и широко известные национальные или международные институты, работающие в области стандартных образцов. Они несут ответственность за выбор, ввод и обновление соответствующей информации от изготовителей АСО в своих странах. Стандартные образцы для COMAR должны соответствовать Руководствам ИСО 31, 34 и 35. В настоящее время партнерами COMAR являются 21 организация:

VAM – Федеральный Институт по Исследованию и Испытанию Материалов, Германия;
BelGIM – Белорусский Государственный Институт Метрологии, Республика Беларусь;
BIM – Болгарский Институт Метрологии, Болгария;
CANMET – Лаборатория Горного дела и Наук о Минералах, Канада;
CENAM – Национальный Центр по Метрологии, Мексика;
CGL – Центральная Геологическая Лаборатория Монголии, Монголия;
CMI – Чешский Метрологический Институт, Чехия;
GUM – Центральное Управление Мер, Польша;
INMETRO – Национальный Институт Бразилии, Бразилия;
IRMM – Институт Стандартных Образцов и Измерений, Объединенный Научный Центр, Европейская Комиссия;
KRISS – Корейский Исследовательский Институт Стандартов и Науки, Корея;
LNE – Национальная испытательная Лаборатория, Франция;
LGC – Государственная Химическая Лаборатория Стандартов, Великобритания;
NIM – Национальный Институт метрологии, Китай;
NITE – Национальный Институт Технологии и Оценки, Япония;
NMIA – Национальный Институт Измерений Австралии, Австралия;
NMI – Институт Измерений Нидерландов, Нидерланды;
NPL – Национальная Физическая Лаборатория, Индия;
SMU – Словацкий Институт Метрологии, Словакия;
SP – Шведский Национальный Институт Испытаний и Исследований, Швеция;
UNIIM – Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Российская Федерация.

COMAR содержит информацию об около 10 000 АСО от более чем 200 производителей из 24 стран. Ключевым моментом существования каждой базы данных является сохранение актуальности данных. Центральный секретариат COMAR в VAM поддерживает партнеров COMAR, но партнеры COMAR (Кодирующие центры COMAR) несут ответственность за обновление информации о стандартных образцах избранных изготовителей в их странах. Конечно, в зависимости от ресурсов, выделяемых для COMAR, актуализация данных, получаемых от различных поддерживающих институтов, не является единообразной.

Спрос на информацию о доступных стандартных образцах по-прежнему растет, что не удивительно, так как растет количество COMAR пользователей. Число зарегистрированных пользователей постоянно увеличивается и в настоящее время достигло около 20 300 из более чем 100 стран мира. В среднем около 500 пользователей скачивают ежемесячно около 2 500 результатов поиска. Таким образом, база данных COMAR хорошо принята сообществом, связанным со стандартными образцами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ИСО/МЭК 17025-2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий (ISO/IEC 17025:2005).
[2] Jenks P.J., Spectroscopy Europe (2005) 17 (5), 31 and 17 (6), 23.

Интерфейс базы данных COMAR доступен на русском языке. Для этого при регистрации (раздел «Sign Up») необходимо выбрать предпочтительный язык «Русский».

Российские изготовители СО представлены в базе данных COMAR 24-мя организациями, представляющими информацию по 674 СО, аттестованных как по физическим свойствам, так и по химическому составу по всем областям применения, доступным в базе.

Изготовители стандартных образцов могут обратиться за дополнительной информацией, связанной с вводом сведений по своим СО в базу данных COMAR, в кодирующий центр COMAR в России – Уральский научно-исследовательский институт метрологии (e-mail: uniim@uniim.ru).

COMAR – THE INTERNATIONAL DATABASE FOR CERTIFIED REFERENCE MATERIALS

Steiger T.¹⁾, Pradel R.¹⁾, Bremser W.¹⁾, Anchutina E.²⁾

¹⁾BAM Federal Institute for Materials Research and Testing
12489 Berlin, Richard-Willstätter-Str. 11, Germany,
Tel.: + 49 30 8104-5860, e-mail: comar@bam.de

²⁾FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel.: + 7 343 350-24-79, e-mail: anchut@uniim.ru

The usefulness of reference materials (RMs) and certified reference materials (CRMs) is beyond question. RMs play an important role in materials testing and especially in chemical analysis because they provide «measurement benchmarks» and ensure reliability and comparability of measurements. In addition; CRMs establish traceability. Not surprisingly; therefore the use of RMs is a basic requirement of quality control and quality management (e.g. ISO/IEC 17025 [1]).

The permanent problem potential RMs users are faced with is to find out the proper RM needed. Is there a RM available that meets the analytical requirements (analyt, content range, uncertainty, matrix)? What about the confidence in the RM producer? Finding the proper RM has become more difficult in the last couple of years due to increasing diversity of RMs and RM producers, the growth of the RM market, and the rising financial and time pressure.

The international database for certified reference materials COMAR has been developed to assist analytical and testing laboratories to address this problem. COMAR provides information on available CRMs and helps labs to find out the CRM needed.

Although a good part of information on RMs is available from the internet pages of the various producers, this information is not provided in a consistent and uniform manner. Therefore a direct search of producers' web pages or catalogues is not the most efficient way. Databases which provide RM information in a uniform way and collect data from many producers are the best choice. COMAR was found to be one of the best [2]. COMAR is the only database specialized in certified reference materials, covering a broad application scope and including producers from all over the world.

Access to COMAR is free of charge for any user worldwide via internet: <http://www.comar.bam.de>. New users are first requested to register online.

COMAR provides the following possibilities for CRM search:

- CRM name (as given by the producer)
- General description (full text search in the corresponding CRM description field)
- Certified properties
- Physical properties (according to the ISO standards handbook «Quantities and units», e.g. conductivity, viscosity, heat capacity)
- Conventional properties (e.g. hardness, surface roughness, flash point)
- Chemical composition (elements, molecules, and CAS numbers)
- Form of material (e.g. gas, liquid, pellets, powder)
- Fields of application (e.g. high alloy steels, environment, foodstuffs)

COMAR is maintained by appointed coding centres (COMAR partners), which co-operate on a voluntary basis. The rules and terms of co-operation are fixed in a Memorandum of Understanding (MoU). The COMAR coding centres are well experienced and renowned national or international CRM institutes. They are responsible for the selection, input and update of appropriate CRMs of producers in their assigned countries. CRMs selected for COMAR should comply with the ISO Guides 31, 34, and 35. Presently COMAR is supported by the following 21 partners:

BAM Federal Institute for Material Research and Testing, Germany,
BelGIM Belarusian State Institute of Metrology, Belarus
BIM Bulgarian Institute of Metrology, Bulgaria
CANMET Mining and Mineral Sciences Laboratory, Canada,
CENAM Centro Nacional de Metrologia, Mexico,
CGL Central Geological Laboratory of Mongolia, Mongolia
CMI Czech Metrology Institute, Czechia,
GUM Central Office of Measure, Poland,
INMETRO National Institute of Metrology, Brazil
IRMM Institute of Reference Materials and Measurement, JRC, European Commission,
KRISS Korea Research Institute of Standards and Science, Korea,
LNE Laboratoire National d'Essais, France,
LGC Standards, United Kingdom,
NIM National Institute of Metrology, China,,
NITE National Institute of Technology and Evaluation, Japan,
NMIA National Measurement Institute of Australia, Australia,
NMI Netherlands Measurement Institute, Netherlands,
NPL National Physical Laboratory, India,
SMU Slovak Institute of Metrology, Slovakia,
SP Swedish National Testing and Research Institute, Sweden,
UNIIM Ural Research Institute for Metrology, Russian Federation.

COMAR contains information on some 10 000 CRMs of more than 200 producers in 24 countries. The critical point of every database is maintaining the provided formation up-to-date. The COMAR central secretariat at BAM supports the COMAR partners, but the COMAR partners (COMAR coding centres) are responsible for the update of RM information of selected producers in their countries. Of course according to the resources devoted to COMAR, the update status is not uniform with respect to the various supporting institutes.

The demand for information about available CRMs is still growing, not surprisingly also the number of COMAR users. The number of registered users has permanently been growing and has now reached some 20 300 from more than 100 countries worldwide. On average there are about 500 user logins and about 2 500 downloaded search results monthly. So COMAR is well accepted by the reference materials community.

REFERENCE

- [1] ISO/IEC 1702: 2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [2] Jenks P.J., Spectroscopy Europe (2005) 17 (5), 31 and 17 (6), 23

РАБОТЫ ПО ГАРМОНИЗАЦИИ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В СТРАНАХ-УЧАСТНИКАХ МЕЖГОСУДАРСТВЕННОГО СОВЕТА ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ

Осинцева Е.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4, uniim@uniim.ru

Такие факторы как:

- проведение международных работ в области стандартных образцов стран СНГ,
 - осуществляемая совместная деятельность стран СНГ в рамках Рабочей группы «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов» НТКМетр МГС,
 - осуществляемая работа по стандартным образцам некоторых стран СНГ в рамках МОЗМ, ИСО/РЕМКО, КООМЕТ,
 - повышение роли стандартных образцов в мире в части их метрологической прослеживаемости, передачи единицы величины, обеспечения точности и сопоставимости результатов измерений лабораторий разных стран,
 - установленные с введением СИПМ МРА требования Международного Бюро по Мерам и Весам к стандартным образцам, являющимся средством передачи измерительной возможности национальных метрологических институтов – подписантов Соглашения СИПМ МРА,
 - тенденция большинства государств-участников Соглашения СИПМ МРА МБМВ, участников ИСО/РЕМКО, МОЗМ других международных метрологических организаций, в том числе Региональных метрологических организаций гармонизировать требования в части стандартных образцов с требованиями ИСО и МОЗМ;
 - самостоятельная работа стран Таможенного союза и других стран СНГ по внедрению документов ИСО/РЕМКО [1-6] в качестве национальных стандартов и гармонизация требований по стандартным образцам с международными требованиями;
 - необходимость демонстрации измерений стран СНГ с учетом международных требований в рамках международной торговли
- определяют гармонизацию национальных документов по стандартным образцам с международными требованиями как крайне необходимую.

В поддержку гармонизации действующих межгосударственных документов по стандартным образцам высказались государства-члены Межгосударственного совета по стандартизации метрологии и сертификации (МГС) на 1-ом (20-22 ноября 2012 г., г. Екатеринбург, Россия) и 2-ом (15-17 апреля 2013 г., г. Ереван, Армения) заседании Рабочей группы «Стандартные образцы» НТКМетр МГС, принято решение о формировании межгосударственных стандартов на основе Руководств ИСО 30-35 [1-6] в рамках Программы межгосударственной стандартизации на 2013-2015 г. Решением 43 заседания МГС (06-07 июня 2013 г., г. Уфа, Россия) утверждена Программа разработки и пересмотра нормативной базы ГСИ (основополагающие документы, актуализация на 2013-2015 г.г.).

По состоянию на 2013 г. в Беларуси, Казахстане, России разработан ряд национальных стандартов по стандартным образцам, гармонизированных с международными требованиями.

На период с 2013-2015 г. в рамках Программы межгосударственной стандартизации на 2013-2015 г. ведутся работы по созданию следующих межгосударственных стандартов:

- ГОСТ ____ / Руководство ИСО 30:1992, Изм. 1: 2008 «ГСИ. Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов» (ISO Guide 30:1992 Terms and definitions used in connection with reference materials, Amendment 1: 2008 Revision of definitions for reference material and certified reference material, MOD)

(ПМС 2013-2015, Шифр 3.17.053-2.012.13-RU);

- ГОСТ ____/ Руководство ИСО 30:2000 «ГСИ. Стандартные образцы. Содержание сертификатов и этикеток» (ISO Guide 31:2000 Reference materials — Contents of certificates and labels, IDT)

(ПМС 2013-2015, Шифр темы: 3.17.053-2.011.13-RU);

- ГОСТ ____/ Руководство ИСО 34:2009 «Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов» (ISO Guide 34:2009 «General requirements for the competence of reference material producers», IDT)

(ПМС 2013-2015, Шифр темы: 3.17.053-2.010.13-RU);

- ГОСТ ____/ Руководство ИСО 35:2006 «Стандартные образцы. Общие и статистические принципы аттестации» (ISO Guide 35:2006 Reference Material – General and statistical principles for certification, IDT)

(ПМС 2013-2015, Шифр темы: 3.17.053-2.014.13-RU).

Эффективное внедрение перечисленных выше документов в России возможно при условии гармонизации нормативных правовых актов по стандартным образцам, принятым в Российской Федерации, имеющих по состоянию на 2013 год противоречие с международными требованиями.

В целях реализации Федерального закона РФ № 184-ФЗ от 27.12.2002 «О техническом регулировании» (статья 12), эффективной международной работы в области измерений, в том числе в рамках Таможенного союза, в России крайне необходима гармонизация нормативных правовых актов, регулирующих вопросы стандартных образцов с документами МОЗМ и ИСО.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ISO Guide 30:1992 Reference materials - Terms and definitions used in connection with reference materials. Amendment 1: 2008 Revision of definitions for reference material and certified reference material.
- [2] ISO Guide 31:2000 Reference materials – Contents of certificates and labels
- [3] ISO Guide 32:1997 Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials
- [4] ISO Guide 33:2000 Uses of certified reference materials
- [5] ISO Guide 34:2009 General requirements for the competence of reference material producers
- [6] ISO Guide 35:2006 Reference Material – General and statistical principles for certification

WORKS ON HARMONIZATION OF THE NORMATIVE DOCUMENTS IN THE AREA OF REFERENCE MATERIALS IN THE COUNTRIES PARTICIPATING IN THE INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION

Osintseva E.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel.: + 7 343 350-24-79, e-mail: uniim@uniim.ru

Such factors as:

- international works in the area of reference materials in the CIS countries;
- joint activity of the CIS countries in the framework of the Working group «Reference materials of composition and properties of substances and materials» NTKMetr MGS,
- works on reference materials of some of the CIS countries in the framework of the OIML, ISO/REMCO, COOMET;
- increase of the global role of reference materials in terms of their metrological traceability, transfer of quantity units, ensuring the accuracy and comparability of measurement results of laboratories of different countries;
- establishment, with the introduction of the CIPM MRA, of the requirements of the International Bureau of Weights and Measures for NMIs CRMs, which are the means of transfer of calibration and measurement capabilities of national metrological institutions - signatories of the CIPM MRA;
- the tendency of the majority of the member-states of the CIPM MRA, the members of ISO/REMCO, OIML and other international metrology and standardization organizations, including Regional Metrology Organizations to harmonize the requirements for reference materials with the requirements of ISO and OIML;
- the independent work of the countries of the Customs Union and other CIS countries on implementation of ISO/REMCO documents [1-6] as national standards and harmonization of the requirements for reference materials with international requirements;
- the need to demonstrate the measurements of the CIS countries taking into consideration international requirements of international trade

define the harmonization of national documents on reference materials with the international requirements as extremely necessary.

The harmonization of existing interstate documents on reference materials was supported by member-states of Interstate Council on Standardization, Metrology and Certification (MGS) at the 1st (20-22 November 2012, Ekaterinburg, Russia) and the 2nd (15-17 April 2013, Yerevan, Armenia) meetings of the WG RM NTKMetr MGS; decision was taken to develop interstate standards on the basis of ISO Guides 30-35 [1-6] in the framework of the Program of interstate standardization for 2013-2015. The decision of the 43rd meeting of MGS (06-07 June 2013, Ufa, Russia) approved the Program of the development and revision of normative base of GSI (basic documents, updating for 2013-2015).

As of 2013 in Belarus, Kazakhstan, Russia a number of national standards on reference materials, harmonized with international requirements was developed.

For the period 2013-2015, in the framework of the Program of interstate standardization for 2013-2015, the work on the creation of the following international standards is underway:

- GOST ____ / ISO Guide 30:1992, Amd. 1: 2008 “GSI. Reference materials. Terms and definitions used in connection with reference materials” (ISO Guide 30:1992 “Terms and definitions used in connection with reference materials”, Amendment 1: 2008 “Revision of definitions for reference materials and certified reference material”, MOD)

(PMS 2013-2015, Code 3.17.053-2.012.13-RU);

- GOST ____/ISO Guide 30:2000 “GSI. Reference materials - Contents of certificates and labels” (ISO Guide 31:2000 “Reference materials - Contents of certificates and labels”, IDT);

(PMS 2013-2015, Cipher topics: 3.17.053-2.011.13-RU);

- GOST ___/ ISO Guide 34:2009 “General requirements for the competence of reference material producers” (ISO Guide 34:2009 “General requirements for the competence of reference material producers”, IDT)

(PMS 2013-2015, Cipher topics: 3.17.053-2.010.13-RU)

- - GOST ____/ ISO Guide 35:2006 “Reference materials - General and statistical principles for certification” (ISO Guide 35:2006” Reference materials - General and statistical principles for certification”, IDT)

- *(PMS 2013-2015, Cipher topics: 3.17.053-2.014.13-RU).*

Effective implementation of the above listed documents in the Russia is possible, provided the provisions of normative legal acts (Federal Law of the Russian Federation №102-FZ) on reference materials are harmonized with international requirements for reference materials (documents OIML and ISO).

REFERENCE

- [1] ISO Guide 30:1992 “Reference materials - Terms and definitions used in connection with reference materials”. Amendment 1:2008 “Revision of definitions for reference material and certified reference material”.
- [2] ISO Guide 31:2000 “Reference materials – Contents of certificates and labels”
- [3] ISO Guide 32:1997 “Calibration in analytical chemistry and use of certified reference materials”
- [4] ISO Guide 33:2000 “Uses of certified reference materials”
- [5] ISO Guide 34:2009 “General requirements for the competence of reference material producers”
- [6] ISO Guide 35:2006 “Reference Material – General and statistical principles for certification”

**ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ НАЦИОНАЛЬНЫХ СЛУЖБ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В СТРАНАХ**

**THE ACTIVITIES OF THE NATIONAL SERVICES
OF REFERENCE MATERIALS IN COUNTRIES**

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ГОСУДАРСТВЕННОЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Шабанов М.В., Ляхова Н.Д., Хайрова Н.В.

РУП «Белорусский государственный институт метрологии»
220053, Республика Беларусь, Старовиленский тракт, 93
тел.: + 375 17 233 55 01, e-mail: info@belgim.by

В статье определены основные направления деятельности государственной метрологической службы Республики Беларусь в области разработки и применения стандартных образцов, направленные на повышение достоверности результатов измерений.

В Республике Беларусь осуществление единой государственной политики в области обеспечения единства измерений, координацию деятельности по обеспечению единства измерений, обеспечение создания и функционирования системы обеспечения единства измерений возложено на орган государственного управления - Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь (далее – Госстандарт), который является национальным органом по метрологии страны.

Госстандарт для реализации государственной политики в сфере законодательной метрологии обеспечивает создание и функционирование государственной метрологической службы (далее – ГМС). Главной задачей ГМС, вытекающей из цели, определенной Законом "Об обеспечении единства измерений", является создание в стране таких условий для метрологической деятельности, которые сведут к минимуму вероятность получения недостоверных результатов измерений.

ГМС включает в себя национальный метрологический институт, в качестве которого определен РУП "Белорусский государственный институт метрологии" (далее – БелГИМ) и 15 региональных центров стандартизации, метрологии и сертификации.

В соответствии со Статьей 19 Закона "Об обеспечении единства измерений" создана Межотраслевая комиссия стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (МОКСО), которая призвана осуществлять координацию деятельности, связанной с разработкой, созданием и использованием стандартных образцов (далее – СО), надзором за состоянием и правильным их применением. В состав комиссии наряду с представителями ГМС входят представители ведущих предприятий республики.

В развитие Статьи 8 Закона "Об обеспечении единства измерений" в 2006 году Госстандарт своим Постановлением определил БелГИМ ответственным за ведение Государственного реестра средств измерений Республики Беларусь (далее – Реестр).

Реестр состоит из трех разделов:

- Раздел 1 "Средства измерений общего применения";
- Раздел 2 "Государственные стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов";
- Раздел 3 "Средства измерений, применяемые в составе технологического оборудования для производства алкогольной, пищевой спиртосодержащей продукции и этилового спирта".

В раздел 2 Реестра вносятся СО:

- разработанные и изготовленные в Республике Беларусь (далее – РБ);
- разработанные в рамках международных организаций с участием специалистов РБ или к признанию которых РБ присоединилась в порядке, установленном в ПМГ 16-96 "Положение о межгосударственном стандартном образце" или рекомендации КОOMET "СОOMET R/RM/4:2008 [Порядок совместной разработки, признания и регистрации стандартных образцов в рамках КОOMET](#)";

– разработанные зарубежными организациями и ввозимые в РБ, в т.ч. из стран, с которыми заключены Соглашения о взаимном признании.

Внесение в Реестр типов СО (с последующим присвоением статуса государственных стандартных образцов – ГСО) осуществляется по решению Научно-технической комиссии по метрологии Госстандарта (далее – НТК по метрологии) после проведения одной из следующих процедур:

- метрологической аттестации СО состава и свойств веществ и материалов;
- экспертизы документации с целью присоединения к признанию утверждения типа межгосударственных стандартных образцов (далее – МСО) или СО КОOMET;
- экспертизы документации в соответствии с Соглашениями о взаимном признании.

Общее количество ГСО, зарегистрированных в Реестре по состоянию на начало 2013 года составляет 2279 типов, в том числе:

- отечественных ГСО – 287 типов (25 %);
- импортных ГСО (страны дальнего зарубежья) – 115 типов (21 %);
- ГСО, изготовленные в странах СНГ и внесенных по процедуре признания – 1877 типов (54 %).

За первое полугодие 2013 года внесено в Реестр еще 54 типа ГСО, из них 2 типа – производителей РБ, остальные – производителей РФ. Продлены сроки действия утверждения типа для 2 типов ГСО производства РФ и 12 типов ГСО (ПГС) производства БелГИМ.

Типы ГСО включаются в Реестр на срок до 5 лет. Документация на СО хранится в архиве Реестра. БелГИМ формирует архив Реестра и ведет автоматизированную базу данных Реестра, включая Раздел 2 "Государственные стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов"; с 2013 года база данных доступна через Интернет (www.belgim.by/reestryi).

В соответствии с ПМГ 16-96 БелГИМ проводит метрологическую экспертизу технической документации на типы СО, предлагаемых для признания в качестве МСО.

Работы по узаконению СО, разработанных и импортируемых в РБ, проводятся в соответствии с требованиями СТБ 8005-2000 "СОЕИ. Стандартные образцы. Основные положения", разработанного в развитие ГОСТ 8.315. В соответствии с порядком допуска к применению СО зарубежного выпуска (Приложение А СТБ 8005) БелГИМ также проводится экспертиза документов на СО, по результатам которой решением НТК по метрологии выдаются разрешения на применение в РБ типов зарубежных СО без внесения в Реестр на срок действия конкретной партии / экземпляра СО. Так, только за первое полугодие 2013 года выдано разрешений на применение 219 типов СО, изготовленных в РФ и странах дальнего зарубежья (Германия, США, Китай).

Постановлением Госстандарта утвержден технический кодекс установившейся практики Республики Беларусь – ТКП 8.005-2012 "Стандартные образцы. Основные положения. Порядок разработки, утверждения, регистрации и применения" (разработан БелГИМ; вводится в действие с 01.01.2014 вместо СТБ 8005-2000).

Данный ТКП гармонизирован с Руководствами ИСО по СО: ИСО 31 (Содержание сертификатов и этикеток), ИСО 32 (Калибровка в аналитической химии и применение сертифицированных стандартных образцов), ИСО 33 (Применение сертифицированных стандартных образцов), ИСО 34 (Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов), ИСО 35 (Общие и статистические принципы сертификации).

Основным разработчиком и изготовителем СО в РБ является БелГИМ, на базе которого производятся поверочные газовые смеси (ПГС) различного состава и матричные образцы удельной активности радионуклидов.

БелГИМ разработаны и внесены в Реестр более 200 типов ГСО (ПГС), среди которых такие наиболее значимые для нужд предприятий РБ, как ГСО состава газовой смеси $H_2S - CH_3SH - C_2H_5SH$

в азоте или в метане, ГСО состава сжиженных углеводородных газов, ГСО состава природного газа, ГСО состава газовых смесей экологически опасных компонентов и т.д. Также на сегодняшний день БелГИМ созданы и широко применяются ГСО удельной активности цезия (^{137}Cs), калия (^{40}K), стронция (^{90}Sr) на основе различных матриц: сухое молоко, рапс, пшеница, люпин, гранит. Часть работ осуществлялась в рамках проектов КООМЕТ, эти типы ГСО внесены в Реестр СО КООМЕТ. Также часть разработанных БелГИМ ГСО внесена в Реестр МСО и международную базу банных СОМАР.

В результате совместной работы специалистов БелГИМ и Областной лаборатории по определению качественных показателей молока (п. Майск Брестской обл.) созданы, внесены в Реестр и широко используются в РБ СО качественных показателей молока с целью метрологического контроля анализаторов молока по следующим показателям: массовая доля жира и белка, количество соматических клеток и точки замерзания.

В настоящее время в БелГИМ проводятся работы по созданию СО удельной активности радионуклидов в сое, СО состава газовой смеси аммиака в азоте и расширению диапазона измерения массовой доли жира в СО качественных показателей молока.

ACTIVITY OF STATE METROLOGY SERVICE IN REPUBLIC OF BELARUS IN THE AREA OF DEVELOPMENT AND USE OF REFERENCE MATERIALS

Shabanov M.V., Lyahova N.D., Hairova N.V.

RUP «Belarussian State Institute of Metrology»
220053, Republic of Belarus, Starovilensky Tract, 93
tel.: + 375 17 233 55 01, e-mail: info@belgim.by

The article resumes main tasks and current situation of state metrology service regarding use and development of reference materials, which should increase reliability of measurement results.

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ГОСУДАРСТВЕННОЙ СЛУЖБЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Донбаева В.А., Михалченко В.Н., Андропова Л.М., Зюзикова М. А.

РГП «Казахстанский институт метрологии»
010001, г.Астана, ул.Орынбор, 11
тел. +7(7172) 24-09-15, 79-32-52, ф. +7(7172)79-32-91; e-mail: donbaeva@mail.ru

В статье приводятся сведения о создании Государственной службы стандартных образцов Республики Казахстан, её структуре, задачах и деятельности по разработке государственных стандартных образцов. Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов была создана приказом Госстандарта за № 2 от 8 января 2002 года. За время работы ГССО проведены работы по утверждению 451 типа СО в качестве государственных. Одной из основных задач ГССО является также международное и межгосударственное сотрудничество в области создания и применения СО.

Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов (СО). – одно из важных средств для обеспечения единства измерений.

Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГССО), предусмотренная Законом Республики Казахстан «Об обеспечении единства измерений» была создана приказом Госстандарта за № 2 от 8 января 2002 года.

В структуру ГССО входят:

- уполномоченный орган (Комитет технического регулирования и метрологии - Госстандарт);
- главный центр стандартных образцов (ГЦСО);
- специализированные организации ГССО (СО ГССО);
- органы государственного управления, физические и юридические лица.

В соответствии с приказом Госстандарта № 2 от 8 января 2002 года главным центром стандартных образцов является государственный научный метрологический центр РГП «Казахстанский институт метрологии» (РГП «КазИнМетр»). Приказом РГП «КазИнМетр» № 5 от 31 января 2002 г. функции ГЦСО возложены на отдел научных исследований и стандартных образцов Восточно-Казахстанского филиала РГП «КазИнМетр», г. Усть-Каменогорск.

Деятельность ГССО осуществляется в соответствии с СТ РК 2.16-2001 «ГСИ РК. Положение о государственной службе стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов Республики Казахстан».

Основными задачами ГССО являются:

- обеспечение единства и требуемой точности измерений состава и свойств веществ и материалов на основе создания и применения СО;
- осуществление научно-технической и практической деятельности по обеспечению функционирования и развития ГССО;
- международное и межгосударственное сотрудничество в области создания и применения СО;
- осуществление межрегиональной и межотраслевой координации работ по созданию и применению СО;
- определение и прогнозирование потребности экономики в СО;
- проведение анализа и прогнозирование требований потребителей к точности определения состава и свойств веществ и материалов;
- установление норм и технических требований, регламентирующих порядок создания, производства, реализации и применения СО;
- организация и проведение работ по утверждению типов СО;
- ведение раздела «Утвержденные типы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов» реестра государственной системы обеспечения единства измерений;
- обеспечение потребителей справочной информацией ГССО;
- проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по созданию стандартных образцов, совершенствованию средств и нормативной базы аттестации СО;
- участие в международном сотрудничестве по вопросам СО.

Специализированные организации ГССО созданы на базе организаций, имеющих соответствующее оснащение, испытательную базу, и, что самое важное, квалифицированных специалистов.

В число таких организаций входят ДГП «Восточный научно-исследовательский горно-металлургический институт цветных металлов» («ВНИИцветмет»), г. Усть-Каменогорск и ТОО «Центргеоланалит», г. Караганда, которые занимаются разработкой СО еще со времен Советского Союза и их СО признаны в рамках Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации. Три стандартных образца ДГП «ВНИИцветмет» также признаны в рамках Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических организаций (КООМЕТ).

За время работы ГССО проведены работы по утверждению 451 типа СО в качестве государственных, в том ведущими разработчиками СО ГССО были разработаны:

ТОО «Центргеоланалит», г.Караганда - 56 типов ГСО состава руд,

ДГП «ВНИИцветмет», г.Усть-Каменогорск – 28 типов ГСО состава металлов и концентратов,

ТОО «СевКазГра», г.Костанай – 8 типов ГСО состава руд,

АО «Ульбинский металлургический завод» - 7 типов ГСО состава окиси урана.

С развитием и совершенствованием эталонной базы Республики Казахстан наибольший вклад в разработку стандартных образцов вносит государственный научно-метрологический центр - РГП «Казахстанский институт метрологии». Начиная с 2006 года, разработано 329 типов государственных стандартных образцов.

Восточно-Казахстанским филиалом РГП «КазИнМетр» разработаны ГСО, аттестованные по процедуре приготовления: 18 типов ионов металлов, 9 типов растворов пестицидов, 4 типа ГСО для атомно-эмиссионной спектроскопии и др.

На государственных эталонах аттестованы следующие стандартные образцы: 8 типов ГСО вязкости, 10 типов – удельной электрической проводимости, 5 типов ГСО плотности, а также ГСО показателя преломления, влажности зерна и муки, уровня рН.

В связи с огромной потребностью республики в поверочных газовых смесях (ПГС) в Карагандинском филиала института в 2009 г. организовано производство ГСО состава газовых смесей и сейчас уже разработано 265 типов ПГС. И эта работа продолжается.

Но потребность предприятий Республики Казахстан в стандартных образцах много больше, чем количество типов ГСО, выпускаемых в республике.

В связи с этим ГССО активно проводит работы по допуску к применению стандартных образцов зарубежного выпуска как стран СНГ, так и дальнего зарубежья. Все стандартные образцы, допущенные к применению в республике, зарегистрированы в реестре государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан (ГСИ РК).

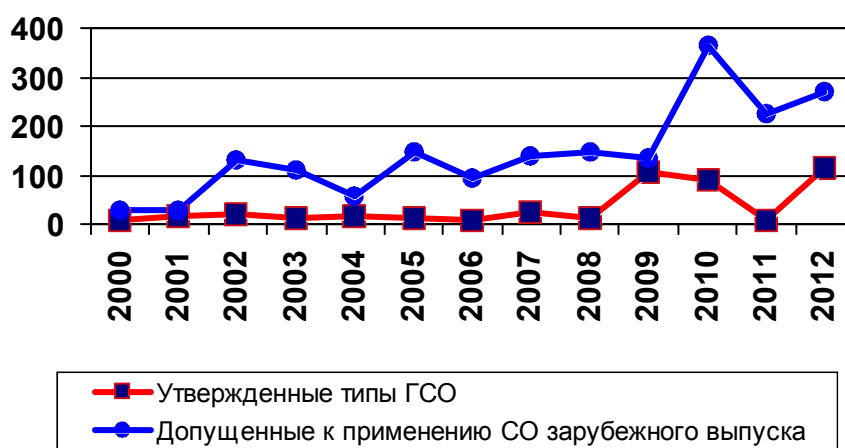


Рис.1 Диаграмма внесенных в реестр ГСИ РК стандартных образцов

Для проведения этой процедуры был разработан государственный стандарт Республики Казахстан СТ РК 2.79-2004 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов зарубежного выпуска. Порядок допуска к применению. Основные положения».

С 2000 г. – начала ведения раздела реестра ГСИ РК «Стандартные образцы», - проведены работы по допуску к применению почти 1974 типа СО зарубежного выпуска

Одной из основных задач ГССО является также международное и межгосударственное сотрудничество в области создания и применения СО. Предприятия-разработчики республики заинтересованы в признании их СО в качестве межгосударственных. Это не только рынок сбыта, но и демонстрация доверия к СО, изготавливаемым казахстанскими предприятиями.

В реестре межгосударственных СО (реестр МСО) зарегистрировано 96 типов действующих ГСО Республики Казахстан. Разработчики - ТОО «Центргеоланалит» (56 типов), ТОО ЦЛО «Экогидроаналитик» (9 типа), ДГП «ВНИИцветмет» (18 типов), ТОО «Севказгра Плюс» (8 типов), ОАО «Алюминий Казахстана» (1 тип), АО «Казчерметавтоматика» (2 типа), ТОО «Агростандарт XXI век» (2 типа).

В свою очередь, ГЦСО регулярно проводит работы по признанию ГСО стран СНГ в качестве межгосударственных стандартных образцов (МСО). Республика Казахстан присоединилась к признанию около 1700 типов СО в качестве межгосударственных.

Республика Казахстан принимает активное участие в разработке СО в рамках КООМЕТ. В межлабораторной аттестации СО в качестве СО КООМЕТ принимали участие более 10 организаций республики. Проведены работы по признанию 96 типов СО зарубежных стран в качестве СО КООМЕТ.

Разработано 9 государственных стандартов государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан.

ГССО, активно сотрудничая с международными и региональными организациями по СО, решает проблемы гармонизации национальных метрологических норм и правил, административно-правовых и методических требований, относящихся к выпуску и применению СО с международными требованиями; проводит формирование номенклатуры СО для нужд государственных метрологических служб в сфере распространения метрологического контроля и надзора, включая здравоохранение, экологию, подтверждение соответствия продукции и другие.

ACTIVITIES OF STATE SERVICE OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR COMPOSITION AND PROPERTIES OF REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

Donbaeva V.A., Mikhalchenko V.N., Andropova L.M., Zuzikova M. A.

RGP «Kazakhstan Institute of Metrology»
010001, Astana, Orynbor Str., 11
tel. +7(7172) 24-09-15, 79-32-52; ф. +7(7172)79-32-91; e-mail: donbaeva@mail.ru

The article presents information on the creation of State service for Certified Reference Materials (CRMs) of the Republic of Kazakhstan, its structure, functions and activities in the area of development of state CRMs. State service for CRMs was founded by the order of GosStandard No 2 from January 8, 2002. During the years of operation the service has conducted works on approval of 451 CRM types as state ones. One of the main tasks of the service is international and inter-state collaboration in the area of development and use of CRMs.

ЗАДАЧИ ГОСУДАРСТВЕННОЙ СЛУЖБЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Осинцева Е.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4, uniim@uniim.ru

СТАНОВЛЕНИЕ ГОСУДАРСТВЕННОЙ СЛУЖБЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Начало современной истории стандартных образцов (СО) в России относится к первой половине XX века. Этот период времени ознаменован появлением первых стандартных образцов. С 1927 г. в СССР начали изготавливать первые СО углеродистой стали, с 1932 начато их массовое производство. С 1930-х годов XX века работы по выпуску стандартных образцов в СССР выполняли научно-исследовательская лаборатория треста «Востокосталь» (г.Свердловск), впоследствии переименованной в лабораторию стандартных образцов, действовавшей в составе Уральского научно-исследовательского института черных металлов, Всесоюзный научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), институтах «Гипроцветметпереработка», «Гинцветмет», «Гипроникель», «Всесоюзный алюминиево-магниевый институт» и др. [1], научно-исследовательские метрологические институты (Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологии, Казанский и Сибирский филиалы ВНИИФТРИ, Свердловский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии (в последствии УНИИМ), созданный в 1942 г. на базе поверочной палатки на Урале с привлечением специалистов Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии, эвакуированных из г. Ленинграда).

Массовый выпуск стандартных образцов надлежащего качества потребовал решения ряда научных и технических задач. В этой связи Госстандарт СССР с конца 1960-х годов XX века начал вести работы по координации работ в области стандартных образцов.

Значительную роль в координации работ в области стандартных образцов сыграл Свердловский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии (УНИИМ). В 1969 году разработан первый государственный стандарт ГОСТ 14263-69 «ГСИ. Общие требования к стандартным образцам веществ и материалов», утвержденный Государственным комитетом стандартов Совета Министров СССР в июне 1968 г., распространяющийся на стандартные образцы свойств и состава веществ и материалов, устанавливающий их типы, основные определения, назначение, классификационные признаки, общие требования к изготовлению, аттестации и контролю качества.

В 1970 г. УНИИМ начаты работы по ведению Государственного реестра стандартных образцов СССР, утверждение которых осуществлял Госстандарт СССР.

После предварительного согласования с АН СССР, министерствами и ведомствами были начаты работы по формированию Государственной службы стандартных образцов. С 1973 г. функции Главного центра Государственной службы стандартных образцов возложены на Свердловский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии (УНИИМ). В 1975 г. при участии специалистов УНИИМ к.т.н. Семенко Н.Г., к.т.н. Романова В.Г., д.х.н. Шаевича А.Б., к.х.н. Паневой В.И., Плеханова П.А., а также специалистов Института стандартных образцов ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина к.т.н. Плинера Ю.Л., д.х.н. Степина В.В. разработан Комплексный план развития Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов СССР (далее – Комплексный план). Документ предусматривал:

- разработку, аттестацию и внедрение стандартных образцов по номенклатуре типов и в количестве экземпляров, обеспечивающих удовлетворение основных потребностей страны;
- разработку нормативно-технической документации, необходимой для планирования, разработки, аттестации, утверждения и применения стандартных образцов;

- улучшение метрологического обеспечения системы государственной стандартизации сырья, материалов и методов их испытаний и государственной системы обеспечения единства измерений на основе применения стандартных образцов;

- создание подсистемы управления, государственного надзора и ведомственного контроля качества работы промышленных аналитических лабораторий на базе применения стандартных образцов как часть Единой системы государственного управления качеством продукции;

- выполнение международных работ по планам Постоянных комиссий СЭВ, двустороннего сотрудничества, Международной организации законодательной метрологии;

- организационные мероприятия по развитию Государственной службы стандартных образцов.

В целях реализации работ, предусмотренных Комплексным планом, специалистами УНИИМ были разработаны и внедрены более 20 нормативных документов в области стандартных образцов.

К 1980 г. Госстандартом СССР установлено, что Государственная служба стандартных образцов должна объединять организации, относящиеся к государственной и ведомственной метрологическим службам, в том числе Госстандарт СССР и его организации – Главный центр стандартных образцов - Свердловский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института метрологии (УНИИМ), центры государственных эталонов, органы государственных метрологических служб в республиках и регионах. К организациям ведомственных метрологических служб, входящих в состав Государственной службы стандартных образцов, были отнесены головные и базовые организации по стандартным образцам

За период с 1982 по 1991 г. число стандартных образцов, разработанных и зарегистрированных в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов, возросло с 200 до 7000 типов, что, в свою очередь, значительно улучшило ситуацию в стране в части метрологического обеспечения измерений на основе применения стандартных образцов. К 2012 г. в России разработано более 10000 стандартных образцов утвержденных типов [3].

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В СОВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Внедрение в Российской Федерации Федерального закона № 102-ФЗ от 26 июня 2008 года «Об обеспечении единства измерений» закрепило деятельность Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов нормативно-правовыми актами. Постановлением Правительства Российской Федерации от 2 ноября 2009 г. № 884 утверждено Положение о Государственной службе стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов [2].

Основные задачи Государственной службы СО в соответствии с [2]:

- разработка, создание и внедрение СО, предназначенных для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ и материалов, выраженных в значениях единиц величин, допущенных к применению в Российской Федерации;

- анализ и прогнозирование потребностей в СО, разработка программ их создания; разработка технических и методических документов, устанавливающих применение СО в промышленном производстве и научно-технической деятельности;

- ведение разделов Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, содержащих сведения об утвержденных типах СО, нормативные правовые акты Российской Федерации, нормативные и технические документы по вопросам разработки, создания и применения СО;

- участие в международном сотрудничестве по вопросам разработки, создания и внедрения СО.

В соответствии с [2] организационную структуру Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов составляют:

- Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт);

- Федеральные органы исполнительной власти: Министерство промышленности и торговли, Министерство здравоохранения и социального развития, Министерство энергетики, Министерство природных ресурсов и экологии, Министерство сельского хозяйства и другие федеральные органы

исполнительной власти, включенные в организационную структуру системы Государственной службы стандартных образцов в установленном порядке, обеспечивают мониторинг потребностей в стандартных образцах, организуют их разработку и внедрение в пределах своей компетенции;

- Научный методический центр Государственной службы СО - УНИИМ;

- Государственные научные метрологические институты, обеспечивающие прослеживаемость стандартных образцов и измерений в целом в Российской Федерации;

- Организации, назначенные федеральными органами исполнительной власти, в состав организационной структуры системы Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (далее – отраслевые службы стандартных образцов);

- Юридические лица, индивидуальные предприниматели, осуществляющие разработку, выпуск из производства стандартных образцов, ввоз на территорию Российской Федерации, поставку стандартных образцов;

- Метрологические службы юридических лиц либо объединения юридических лиц, осуществляющие внедрение и применение стандартных образцов.

Важными вопросами Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов Российской Федерации являются:

- гармонизация деятельности в области стандартных образцов с принятыми международными подходами;

- обеспечение потребности государства в стандартных образцах для метрологического обеспечения измерений параметров продукции, предусмотренных техническими регламентами.

Более подробные сведения о деятельности ГССО и НМЦ ГССО приведены в [3].

ЛИТЕРАТУРА

[1] Шаевич А.Б. Измерение и нормирование химического состава веществ. М: Стандарты, 1971. 280 с.

[2] Постановление Правительства Российской Федерации от 2 ноября 2009 г. № 884 «Об утверждении положения о Государственной службе стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов»

[3] Осинцева Е.В. Задачи и функции ФГУП «УНИИМ» - Научного методического центра Государственной службы стандартных образцов // Стандартные образцы. №.3. 2012. С. 15-44.

THE TASKS OF THE STATE SERVICE OF REFERENCE MATERIALS OF THE RUSSIAN FEDERATION

Osintseva E.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel.: + 7 343 350-24-79, e-mail: uniim@uniim.ru

FORMATION OF STATE SERVICE OF REFERENCE MATERIALS

The beginning of the modern history of reference materials (RMs) in Russia dates back to the first half of the XX century. This period was marked by the emergence of the first reference materials. Since 1927 in the USSR RMs of carbon steel were first issued, since 1932 their large-scale production was started. Since 1930s of the XX century the works on the production of reference materials of the USSR were carried out by scientific and research laboratory of the trust "Vostoksteel" (Sverdlovsk city), later renamed into the laboratory of reference materials, which operated within the Ural scientific research institute of ferrous metals; All-Union scientific research institute of aviation materials (VIAM), institutes «Giprocvetmetpererabotka», «Gintsvetmet», «Gipronickel», « All-Union aluminium-magnesium institute» and others [1]; research metrology institutes (All-Union scientific research institute of metrology (VMIIM), Kazan and Siberian branches of VNIIFTRI, Sverdlovsk branch of All-Union scientific research institute of metrology (later UNIIM), founded in 1942 on the basis of calibration chamber in the Urals with the involvement of experts of the All-Union scientific research institute of metrology, evacuated from Leningrad).

Large-scale production of reference materials of proper quality demanded the solution of a number of scientific and technical tasks. In this regard the Gosstandart of the USSR from the end of the 1960s of the XX century began to work on coordination of works in the field of reference materials.

Sverdlovsk branch of All-Union scientific research institute of metrology (UNIIM) played a significant role in coordination of works on reference materials. In 1969, the first state standard GOST 14263-69 «GSI. General requirements for the reference materials of substances and materials» was developed. It was approved by the State Committee for Standards of the Council of Ministers of the USSR in June 1968, and covers reference materials of composition and properties of substances and materials, establishes their types, key definitions, purpose, classification signs, general requirements for manufacturing, certification and quality control.

In 1970 UNIIM started works on maintenance of the State register of certified reference materials of the USSR, the approval of which was carried out by Gosstandart of the USSR.

After preliminary agreement with the USSR Academy of Sciences, ministries and departments the works on formation of the State service of reference materials were started. Since 1973 the functions of the Main centre of the State service of reference materials were delegated to Sverdlovsk branch of All-Union Scientific Research Institute of Metrology (UNIIM). In 1975 with the participation of UNIIM specialists Semenko N.G., Romanov V.G, Shaevich A.B., Paneva V.I., Plekhanov P.A., as well as specialists of the I.P. Bardin Institute of Reference Materials of Ferrous Metals Pliner Y.L., Stepin V.V. Comprehensive plan of the development of State service of reference materials of composition and properties of substances and materials of the USSR was developed. This document stipulated:

- the development, certification and introduction of reference materials meeting the basic needs of the country;
- the development of normative and technical documentation necessary for the planning, design, certification, approval and use of reference materials;
- the improvement of metrological support of the system of the state standardization of raw materials, materials and methods of their testing and of the state system for ensuring the uniformity of measurements on the basis of the use of reference materials;

- the creation of the subsystem of management, state supervision and institutional control of the quality of works of industrial analytical laboratories on the basis of the use of certified reference materials as part of a Unified system of state control of production quality;

- the implementation of international activities according to the plans of CMEA Permanent commissions, the bilateral cooperation, the International organization of legal metrology;
- organizational activities, aimed at the development of the State service of reference materials.

In order to implement the works envisaged by the Comprehensive plan UNIIM specialists developed and introduced more than 20 normative documents in the field of reference materials.

By 1980 Gosstandart of the USSR decided, that the State service of reference materials should unite the organizations relating to state and departmental metrological services, including Gosstandart of the USSR and its organisation - Main center of reference materials of Sverdlovsk branch of All- Union Scientific Research Institute of Metrology (UNIIM), centres of national standards bodies of the state metrological services in the republics and regions. Parent and base organizations on reference materials were referred to the organizations of departmental metrological services, included into the State service of reference materials.

For the period from 1982 to 1991 the number of certified reference materials developed and registered in the State register of the approved types of reference materials increased from 200 to 7000 types, which, in turn, significantly improved the situation in the country's metrological support of measurements on the basis of application of certified reference materials. By 2012 more than 10,000 certified reference materials of the approved types were developed in Russia [3].

THE STATE SERVICE OF REFERENCE MATERIALS OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF SUBSTANCES AND MATERIALS OF THE RUSSIAN FEDERATION IN MODERN CONDITIONS

Introduction in the Russian Federation of Federal Law № 102-FZ of June 26, 2008 «On ensuring uniformity of measurements» confirmed the activity of the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials by normative acts. Russian Federation Government decree of November 2, 2009 № 884 approved the Regulations on the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials [2].

Main tasks of the State service in accordance with [2] are as follows:

- the development, creation and introduction of RMs, intended for the reproduction, storage and transfer of characteristics of composition and properties of substances and materials, expressed in the values of quantity units, allowed for use in the Russian Federation;

- the analysis and forecasting of needs in RMs, the development of programs for their creation; development of technical and methodological documents establishing the use of RMs in industrial production and scientific and technical activities;

- the maintenance of sections of the Federal information fund on assurance of measurement uniformity, containing the information about the approved CRM types, normative legal acts of the Russian Federation, normative and technical documents on CRM development, creation and use;

- the participation in the international cooperation on development, creation and introduction of (C)RMs.

In accordance with [2] the organizational structure of the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials includes:

- The Federal Agency on Technical Regulation and Metrology (Rosstandart);

- The Federal Executive authorities: Ministry of industry and trade, the Ministry of health and social development, Ministry of energy, Ministry of natural resources and environment, Ministry of agriculture and other Federal executive authorities, included in the organizational structure of the system of State service of reference materials according to the established order, ensure the monitoring of the needs in reference materials, organize their development and implementation, within their competence;

- Scientific methodological centre of the State service of reference materials - UNIIM;

- The state scientific metrological institutes providing traceability of reference materials and measurements in the Russian Federation;

- Organization appointed by the Federal executive authorities, in the organizational structure of the system of State service of reference materials of composition and properties of substances and materials (hereinafter referred to as sectoral services of reference materials);

- Legal entities and individual entrepreneurs engaged in the development, release of the production of reference materials, imported to the territory of the Russian Federation, supply of reference materials;

- Metrological services of legal entities or associations of legal entities, engaged in the implementation and use of reference materials.

Important issues of the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials of the Russian Federation are:

- the harmonization of the activities in the field of reference materials with adopted international standards;

- ensuring the needs of the state in reference materials for metrological support of measurements of product parameters, covered by technical regulations.

More detailed information about the activity of the State service of reference materials and Scientific methodological centre of the State service of reference materials (UNIIM) is given in [3].

REFERENCE

[1] Шаевич А.Б. Измерение и нормирование химического состава веществ. М: Стандарты, 1971. 280 с.

[2] Постановление Правительства Российской Федерации от 2 ноября 2009 г. № 884 «Об утверждении положения о Государственной службе стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов»

[3] Осинцева Е.В. Задачи и функции ФГУП «УНИИМ» - Научного методического центра Государственной службы стандартных образцов // Стандартные образцы. №.3. 2012. С. 15-44.

**МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ
И СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

**METROLOGICAL TRACEABILITY OF MEASUREMENTS
AND REFERENCE MATERIALS**

METROLOGICAL TRACEABILITY OF MEASUREMENT RESULTS (WITH PARTICULAR EMPHASIS ON CHEMISTRY)

On the importance of intercontinentally understood concepts and their associated intercontinentally agreed terms in scientific measurements

*«To prevent war, be very precise in your speaking»
[Kongfutze 551-479 B.C.]*

De Bièvre Paul

Independent Consultant on Metrology in Chemistry (MiC),
Former Adviser to the Director IRMM GEEL (Belgium)

Founding Editor and Editor-in-Chief
Accreditation and Quality Assurance
Journal for Quality, Comparability and Reliability in Chemical Measurement
e-mail: paul.de.bievre@skynet.be

Unambiguous and consistent concepts and (their associated) terms such as measurand, metrological traceability, measurement uncertainty, comparability of measurement results, target measurement uncertainty, etc, must govern the description of measurements in order to enable a valid comparison of measurement results. That is not yet the case as numerous workshops over the last decade have shown worldwide and as chemical literature continuously displays.

For international trade in food and feed to be fair,

- for border-crossing implementation of environmental regulations to be the same for all parties concerned,
- for interchangeability of results of clinical measurements to become a reality,
- for any border-crossing interpretation of measurement results (including in chemistry) to become possible,

well understood and mutually accepted, common and well defined concepts and terms are essential.

Similarly, their translation from one language -english- to 30-40 other languages, must be realized and carried out unequivocally. Countries using english as common language have not yet fully realized that they are at a considerable advantage over countries where such translated terms (describing the concepts) may not yet be available, let alone understood and accepted, when they do not have at hand an agreed International Vocabulary of Metrology (i.e. all measurement) to assist in the translation.

A number of ambiguities in the definitions of concepts are described which illustrate the importance of the revision (1997-2008/2012) of the International Vocabulary of Metrology (VIM), especially since chemical measurement is covered in this VIM for the first time in history. The VIM is authored by the Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM) which is composed of formally designated experts by BIPM (International Bureau of Weights and Measures, IEC (International Electrotechnical Committee, IFCC (International Federation for Clinical Chemistry and Laboratory Medicine, ILAC (International Laboratory Accreditation, ISO (International Organisation for Standardization), IUPAC (International Union for Pure and Applied Chemistry), IUPAP (International Union for Pure and Applied Physics), and OIML (International Organization for legal Metrology).

The revised VIM is of primordial importance for a good understanding within and between the measurement communities worldwide. To improve this VIM further, an «annotated» VIM version is now being prepared.

TRACEABILITY AT THE UPPER EDGE

Bremser Wolfram

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing, D-12200 Berlin, Germany

Over the last one and a half decades, traceability as an indispensable pre-requisite of measurement result comparability and the key element of a consistent, world-wide metrological infrastructure has been the subject of a large amount of publications and guidelines [see e.g. 1–2], in particular in the field of chemical measurement. The revision of the International Vocabulary of Metrology (VIM, both published as ISO Guide 99:2007 and JCGM 200:2008) was expected to include, and harmonise, approaches stemming from different fields of measurement science [3].

Although the new VIM is claiming to include chemical metrology, the term "traceability" was replaced by "metrological traceability", and "comparison", the basic element and brick-in-the-wall of any traceability chain, by "calibration". One might be tempted to interpret these changes as an attempt to define the term exclusively for the field of calibration, and exclude more complex chemical measurement, let alone applications in testing. Recent public presentations of leading representatives of the JCGM rather support this construction.

Given the fact that (C)RM are, in most cases, at the top of the hierarchy and disseminators of traceability, ISO/REMCO saw sufficient justification for establishing a working group dealing with the establishment of traceability in RM certification, and its expression on certificates.

In the talk, the new VIM traceability definition will briefly be discussed with respect to its impact on the field of chemical measurement and testing, with a particular view to the production and certification of reference materials. An attempt is made to classify measurement strategies, and the classes are assessed with respect to their potential of delivering traceable results in the (narrow) sense of the VIM.

Failures in covering major strategies used for the production of large groups of (C)RM will be identified. Strategies for closing these gaps of the ISO/REMCO working group will be presented. The metrology community, in particular those involved in RM production, are invited to contribute.

REFERENCES

- [1] EURACHEM Guide (2003): Traceability in Chemical Measurement
- [2] IUPAC-Tr-030.22: Metrological Traceability of Measurement Results in Chemistry. In co-operation with ISO/TC 212/WG 2 and CEN/TC 140/WG 4.
- [3] JCGM 200:2008, BIPM, Sèvres/F.

О РЕАЛИЗАЦИИ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ К ЭТАЛОНУ ГЭТ 176-2010 ПО ГОСТ 8.735.1-2011 С ПОМОЩЬЮ РАБОЧИХ ЭТАЛОНОВ 2 РАЗРЯДА – СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОНОВ И АНИОНОВ

Атанов А.Н., Болдина О.В.

ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ»
198504, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Гостилицкое шоссе, д. 131, литера А
+7 812 428-49-54, 607-46-55, e-mail: atanov_an@standmat.ru

Согласно ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2009 [1] одним из основных требований подтверждения компетентности калибровочных и испытательных лабораторий является способность продемонстрировать прослеживаемость результатов выполняемых ими измерений к Международной системе единиц (СИ). С этой целью в лаборатории должна функционировать программа, включающая в себя систему выбора, использования и поддержания эталонов, стандартных образцов (СО), измерительного и испытательного оборудования.

Одним из существенных факторов обеспечения метрологической прослеживаемости (особенно в области аналитического контроля вод) является использование СО, которые, в соответствии с п. 5.6. вышеуказанного стандарта, по возможности должны быть прослеживаемы к единицам СИ. Если это технически невозможно, то проблема может решаться путем использования аттестованных СО, полученных от компетентных поставщиков [1, 2].

СО, предназначенные для использования в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (СО утвержденных типов, ГСО), как правило, предназначены для:

- градуировки и калибровки средств измерений (СИ) различных типов, предназначенных для определения содержания показателей качества и безопасности различных аналитических объектов,
- для контроля метрологических характеристик СИ при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа,
- для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений содержания показателей качества и безопасности различных аналитических объектов.

Действующий на сегодняшний день в качестве межгосударственного стандарта ГОСТ 8.315-97 [3] устанавливает, что для метрологической аттестации СО допускается использовать методы, основанные на:

- применении эталонов и СО, утвержденных в соответствии с требованиями ГОСТ 8.315-97;
- использовании аттестованных методик измерений;
- межлабораторной аттестации по ГОСТ 8.532 [4];
- расчетно-экспериментальной процедуре приготовления СО.

Очевидно, что уровень объективности и достоверности аттестации СО в этом перечне сверху вниз падает.

Понятно также, что точность и достоверность аналитического контроля в стране будет принципиально зависеть не только от того, какие методы использовались для аттестации соответствующих СО, но и от установленных для них границ погрешности (неопределенности) результатов выполненных в процессе аттестации измерений.

Минимизация границ погрешности (неопределенности) аттестованных значений СО, имеет принципиальное значение при их использовании для высокоточных метрологических и аналитических работ:

- проведение ГПИ прецизионных СИ, в том числе тех, которым предполагается придать статус рабочих эталонов;
- аттестация методик измерений, в том числе референтных и арбитражных;
- калибровка, градуировка и поверка высокоточных СИ и рабочих эталонов.

С учетом предполагаемого введения в национальную законодательную базу понятия о референтных лабораториях, значимость высокоточных СО утвержденных типов, которые бы могли выполнять функции рабочих эталонов при передаче единиц величин в национальных поверочных схемах и обеспечении схем прослеживаемости к национальным и международным эталонам единиц СИ, только возрастает.

В Госреестре РФ имеется ряд СО состава 1 разряда индивидуальных веществ, разработанных и производимых ФГУП «УНИИМ» (калия двуххромовокислого, натрия хлористого, натрия углекислого, трилона Б, калия фталевокислого кислого, натрия щавелевокислого), которые аттестованы с применением эталона ГЭТ 176-2010 по массовой доле основного компонента с высокими метрологическими характеристиками: границы абсолютной погрешности аттестованного значения основного компонента при $P = 0,95$ составляют $\pm (0,015 \div 0,03) \%$.

Указанные СО являются средствами передачи единицы концентрации от государственного первичного эталона единицы содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176-2010, однако они ориентированы на различные методы титриметрии и не решают существующих проблем по передаче единицы концентрации многим типам СИ, базирующимся на современных инструментальных методах анализа (например, ионная хроматография, капиллярный электрофорез, полярография, спектрометрия индуктивно связанной плазмы с эмиссионным и масс- селективным детектированием и т.д.). Указанные СО не удобны для обычных потребителей при проведении рутинных аналитических работ в водных средах, поскольку представляют собой порошки индивидуальных веществ, имеют достаточно высокую стоимость.

С учетом введения в действие с 01.01.2013 ГОСТ Р 8.735.1-2011 [5] возникает некий «провал» в схеме передачи единицы массовой концентрации электроактивных веществ в растворах между рабочими эталонами 1 разряда (высокочистые вещества, $\pm (0,015 \div 0,03) \%$) и обычными широко применяемыми СО состава растворов ($\pm 1 \%$).

В тесном сотрудничестве с ФГУП «УНИИМ» нашим Центром начато проведение комплекса работ, направленных на устранение этого «провала» в схемах передачи единицы концентрации в растворах.

Так, ФГУП «УНИИМ» для нашего Центра:

- разработал и утвердил серию методик измерений, базирующихся на методе кулонометрического титрования и предназначенных для выполнения измерений массовой концентрации ряда веществ в водных растворах;

- изготовил и провел испытания в целях утверждения типа установки кулонометрической высокоточной УКТ-1, которая, по сути, является копией ГЭТ 176-2010.

Выполненные ФГУП «УНИИМ» работы – яркий позитивный пример деятельности метрологического института, когда он заботится не только о создании национальной первичной эталонной базы и соответствующих национальных поверочных схем, но и о наполнении этих поверочных схем реальным содержанием, как это имеет место в нашем случае.

Установка УКТ-1 внесена в Госреестр СИ под номером 53564-13.

Установка имеет следующие метрологические характеристики:

Наименование характеристики	Значение характеристики
Диапазон измерений массовой доли основного компонента, %	от 99,00 до 100,00
Диапазон измерений массовой концентрации основного компонента, г/дм ³	от 5 до 100
Предел допускаемого СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений массовой доли основного компонента, %	0,03
Предел допускаемого СКО случайной составляющей относительной погрешности измерений массовой концентрации основного компонента, %	0,08
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли основного компонента, %	±0,07
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации основного компонента, %	±0,15

В ООО «ЦСОВВ» уже разработаны 3 типа СО состава водных растворов ионов хрома (VI) (Хр-10), ионов натрия (На-10), хлорид-ионов (Хл-10) с номинальным значением массовой концентрации аттестуемого компонента 10,0 г/дм³. Все они аттестуются первичным (по Руководству ISO 35:2006 [6]) методом кулонометрического титрования на установке УКТ-1 и имеют низкие границы допускаемого значения относительной погрешности аттестованного значения – не более ± 0,25 % при доверительной вероятности 0,95 (соответствует относительной расширенной неопределенности измерений, вычисленной с применением коэффициента охвата $k = 2$, $U_{отн}$, %).

СО состава раствора ионов хрома (VI) (Хр-10) уже внесен в Госреестр под № 10204-2013.

Для разработанных СО схемы прослеживаемости идентичны (см. рисунок).

Прослеживаемость аттестованных значений СО достигается методом прямых измерений на установке кулонометрической высокоточной УКТ-1 (Свидетельство об утверждении типа № 50827, Госреестр № 53564-13) через ее поверку с помощью одного из СО состава 1 разряда ФГУП «УНИИМ» (соответственно калия двуххромовокислого, ГСО 2215-81, или натрия хлористого, ГСО 4391-88) к государственному первичному эталону ГЭТ 176-2010 (ГОСТ Р 8.735.1-2011), а также к эталонам единиц системы СИ: массы, объема, температуры, напряжения, сопротивления и времени посредством применения СИ, поверенных в соответствии с поверочными схемами.

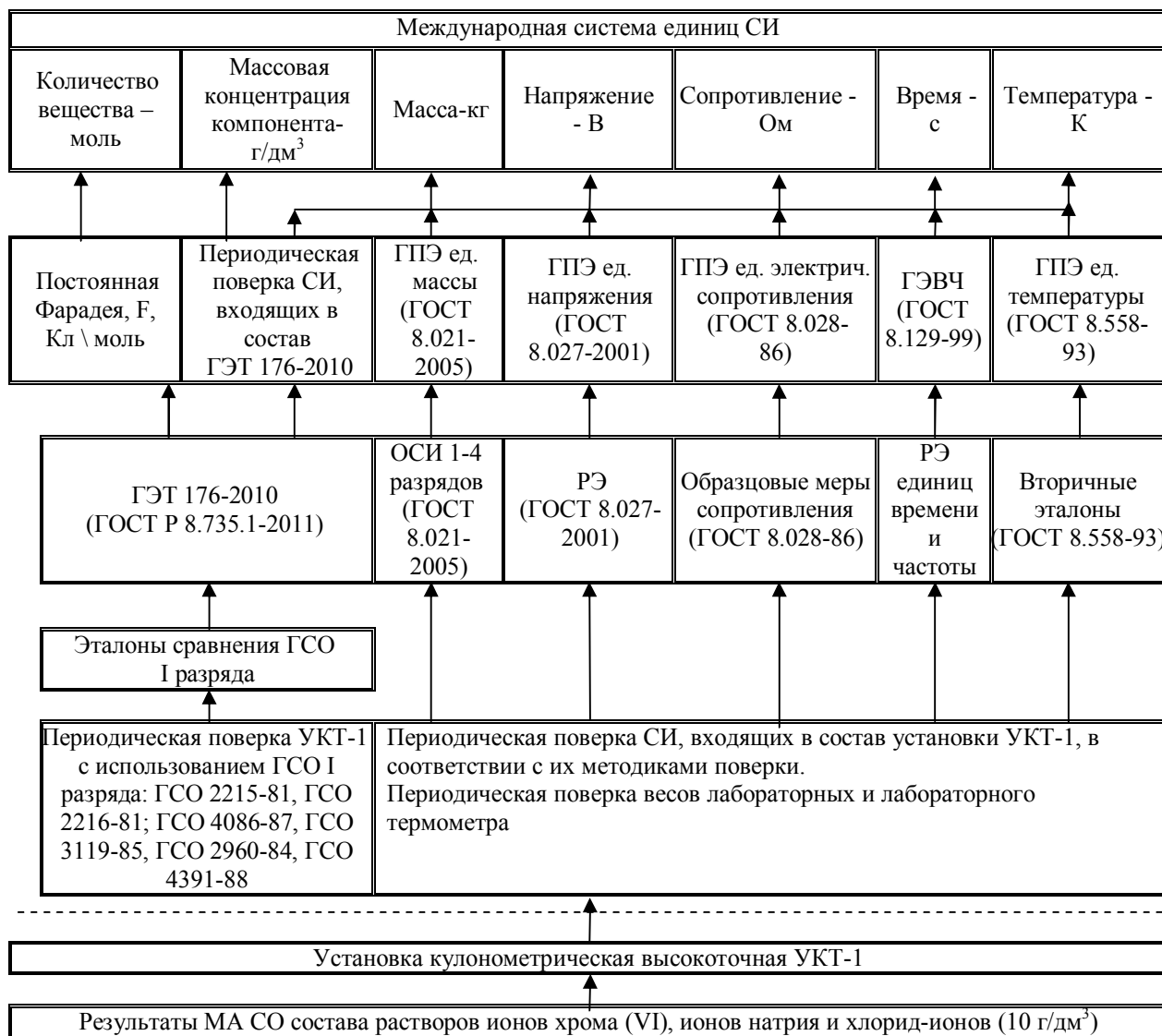


Рис. Схема прослеживаемости СО к ГЭТ 176-2010 и к единицам СИ

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
- [2] ИЛАС-Р10:2002 Политика ИЛАК по прослеживаемости результатов измерений.
- [3] ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств. Основные положения.
- [4] ГОСТ 8.532-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.
- [5] ГОСТ Р 8.735.1-2011. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования.
- [6] Руководство ISO 35:2006. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы аттестации.

**REALIZATION OF TRACEABILITY TO THE NATIONAL STANDARD
GET 176-2010 IN ACCORDANCE WITH GOST 8.735.1-2011 BY SECOND CATEGORY
WORKING STANDARDS - REFERENCE MATERIALS OF CATIONS AND ANIONS
WATER SOLUTIONS**

Atanov A.N., Boldina O.V.

Center of Reference Material and High-Purity Substances
198504, Russian Federation, St. Petersburg, Gostilitskoye road, 131, A
+7 812 428-49-54, 607-46-55, e-mail: atanov_an@standmat.ru

One of the general requirements for the competence of testing and calibration laboratories in ISO/IEC 17025:2005 [1] is the ability to demonstrate the traceability of the measurement results to the International System of Units (SI). For this purpose the laboratory shall have a program including choice, use and maintenance of the standards, the reference materials (RMs), measuring and testing equipment.

The essential factors of establishing traceability (especially in the field of the water analytical control) is using RMs that can provide traceability to SI units as described in 5.6. of ISO/IEC 17025:2005. If it technically is impossible the problem can be solved by use of certified RM (CRMs) provided by a competent suppliers [1, 2].

RMs should be used in the field of state regulation the ensuring the uniformity of measurements (CRM of approved types, State CRM), as a rule, are intended for:

- calibration of different types of measuring means, intended for determination of quality and safety parameters of different analytical objects,
- control of metrological characteristics of measuring means during tests, including state tests on type approval,
- control of accuracy of measurements results and certification of measurement techniques for determination of quality and safety parameters of different analytical objects.

There are several methods for RMs characterization that are established by the valid international standard GOST 8.315-97 [3]. These methods may be based on:

- application of the primary and secondary standards and CRMs, approved in accordance with GOST 8.315-97;
- using the certificated measurement technique;
- interlaboratory characterization according to GOST 8.532 [4];
- calculation-experimental procedure of preparation.

It is obvious, that the level of objectivity and reliability of characterization decreases in this list from above downwards.

It is clear also that the accuracy and reliability of analytical control would essentially depend as on what methods were used for characterization, and on the accuracy (established uncertainty) of characterization.

Minimization of certified values characterization accuracy (uncertainty) is important when RMs are using for high-precision metrological and analytical works:

- State tests of high-precision measuring means, including those to be authorized as working standards;
- certification of measurement technique, including reference and arbitration techniques;
- calibration and verification of high-precision measuring means and working standards.

With regard to the expected introduction into the national legislative base concept "reference laboratories" the importance of high-precision CRMs grows. It is especially actual for CRMs, what could carry out working standards functions for transfer unit of values in the national verification schemes and ensuring chains of metrological traceability to the national and international standards of SI units.

The Register of the Russian Federation includes some working standards of the 1-category - state CRMs of individual substances composition (potassium dichromate, sodium chloride, sodium carbonate, trilon, sodium carbonate, potassium biphthalate, sodium oxalate) that were developed and are produced by Federal State Unitary Enterprise UNIIM. They are characterized by using the State primary standard GET 176-2010 and have high metrological characteristics: borders of the absolute error of measured value for the main component are $\pm (0,015 \div 0,03) \%$ ($P = 0,95$).

These state SRMs are the means of concentration unit transmission from GET 176-2010 – the state primary standard of the components content unit in liquid and solid substances and materials on the base of coulometric titration. However this state CRMs are intended especially for various methods of titration and can't solve the problems concerning transfer of concentration units to many types of modern measuring means, for example, ion chromatography, capillary electrophoresis, polarography, ICP spectrometry with emission and mass-selective detection, etc. Abovementioned state CRMs are not convenient for the usual consumers at routine analysis of water solutions, because they are powders and cost much.

Now there is "failure" in the of mass concentration unit of electroactive substances in solutions between the 1-category working standards (high-pure substances, $\Delta = \pm (0,015 \div 0,03) \%$) and usual widely applied CRMs of solutions composition ($\Delta = \pm 1 \%$) [5].

In cooperation with UNIIM our Centre began the works directed on elimination of this "failure" in chain of transfer of concentration unit in solutions.

UNIIM has developed for our Centre a series of measurement techniques based on coulometric titration and has made the copy of GET 176-2010 – high-precision set-up for coulometric titration - UKT-1.

This works are bright positive examples of activity of metrological institute, when it cares not only of creation of national primary reference base, but also of filling of calibration chains.

The set-up UKT-1 is included in Register of measuring means of the Russian Federation, number 53564-13.

The set-up has the following characteristics:

Characteristics	Value
The range of mass fraction measurements for the basic component, %	from 99,00 to 100,00
The range of mass concentration measurements for the basic component, g/dm ³	from 5 to 100
The limit of permissible relative standard deviation for mass fraction measurement of the basic component, %	0,03
The limit of permissible relative standard deviation for mass concentration measurement of the basic component, %	0,08
The limit of permissible relative error for mass fraction measurement of the basic component, %, %	$\pm 0,07$
The limit of permissible relative error for mass concentration measurement of the basic component, %	$\pm 0,15$

Our organization has already developed 3 types of CRMs of ions composition in water solutions with nominal mass concentration 10,0 g/dm³: chrome (VI) (Xp-10), sodium (Ha-10), chloride (Xл-10). According to ISO 35:2006 [6] all of there are characterized by primary method of coulometric titration using UKT-1. This state CRMs have high accuracy: allowed limits of relative error of characterization – no more than $\pm 0,25\%$, $P = 0,95$ (corresponds to the relative expanded uncertainty of measurements calculated with application of coefficient $k = 2$, U_{rel} , %).

The CRM of ions chrome (VI) composition in water solutions is included in the Register of state CRMs of the Russian Federation, number 10204-2013.

The schemes of traceability for all developed CRMs are identical (see figure 1).

The traceability of the certified property values of developed CRMs is achieved by direct measurements using high-precision coulometric set-up UKT-1 (Certificate № 50827, Register № 53564-13)

through its calibration with the 1-category state CRMs, produced by UNIIM (potassium dichromate GSO 2215-81, sodium chloride GSO 4391-88) to the state primary standard GET 176-2010 (GOST P 8.735.1-2011), and also to the standards of SI units: weights, volume, temperature, voltage, resistance and time.

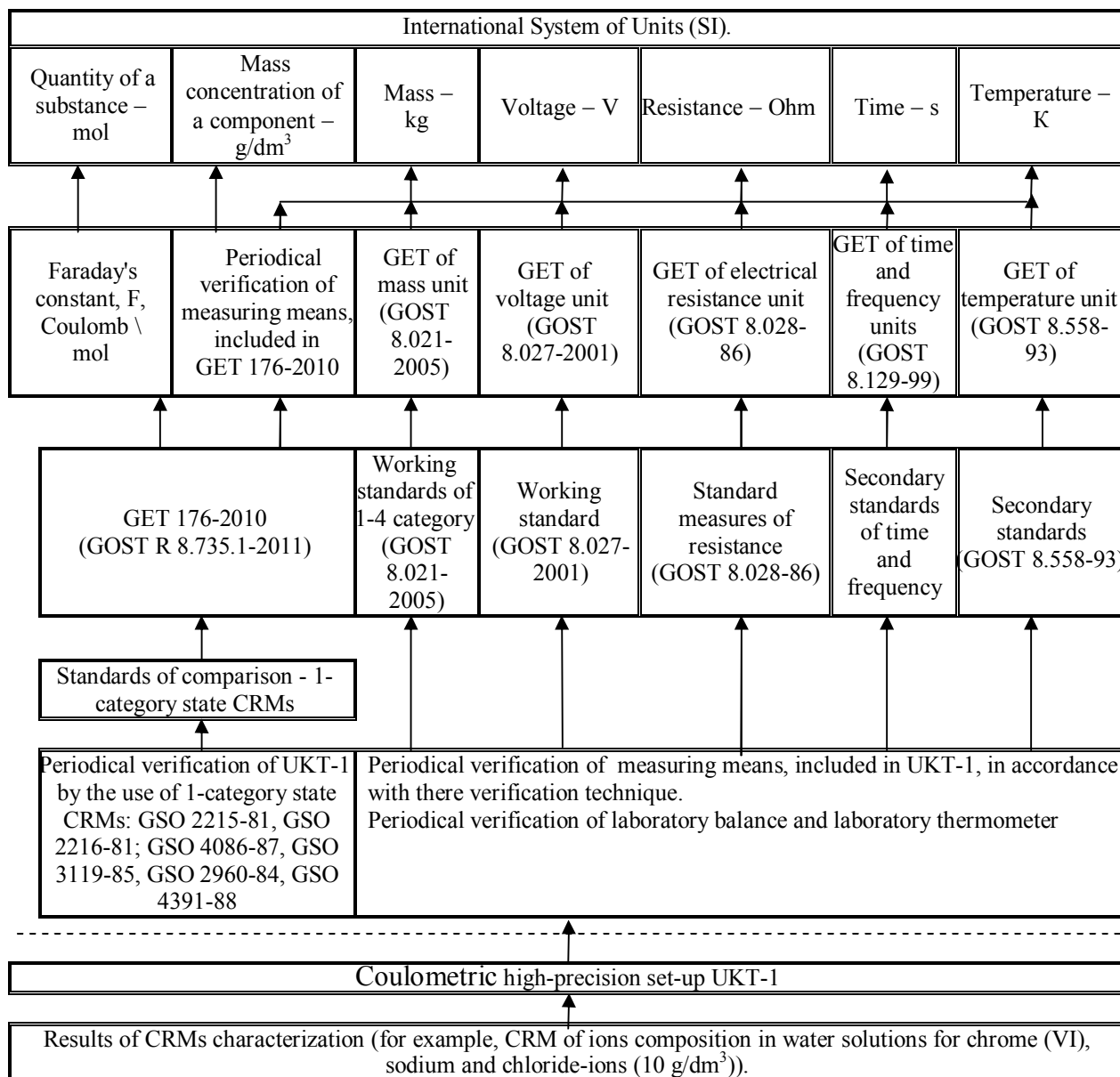


Fig.1. The scheme of CRMs traceability to GET 176-2010 and to SI units

REFERENCE

- [1] ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories/
- [2] ILAC-P10. ILAC Policy on the Traceability of Measurement Results.
- [3] ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств. Основные положения.
- [4] ГОСТ 8.532-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.
- [5] ГОСТ Р 8.735.1-2011. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования.
- [6] ISO Guide 35:2006. Reference materials. General and statistical principles for certification.

ЧИСТОЕ ВЕЩЕСТВО - ОСНОВНОЙ СПОСОБ УСТАНОВЛЕНИЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ В НЕОРГАНИЧЕСКОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Барановская В.Б., Карпов Ю.А.

ОАО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»
119017, Российская Федерация, г.Москва, Большой Толмачевский пер., д.5, к.1
тел: + 7 495 953-87-91 e-mail: bara@giredmet.ru

Качество веществ и материалов кардинально зависит от их химического состава. Химический состав устанавливают методами аналитического контроля. Эту процедуру называют химическим анализом, который рассматривают как область, лежащую на стыке аналитической химии и метрологии и являющуюся специфическим видом измерений. Поэтому химический анализ часто называют аналитическими или химическими измерениями. Основные особенности этого вида измерений указывают на необходимость разработки специальных подходов и правил при исследовании метрологических аспектов аналитического контроля.

В первую очередь следует помнить, что химический анализ- это многоэтапный процесс, включающий такие процедуры как отбор пробы, пробоподготовку, идентификацию, химическое преобразование пробы, которые не являются измерениями, но существенно влияют на их результат. В то же время сам конечный результат анализа является результатом измерения

Другой важной особенностью аналитических измерений является достижение требуемой прослеживаемости и правильности анализа. Обычно в качестве репера (эталона) рекомендуется использовать основные эталоны Международной системы единиц СИ. Их семь. Это длина, масса, время, сила тока, температура, сила света и количество вещества. Для аналитических измерений главным репером должна быть единица количества вещества – моль, но эта единица в отличие от других не имеет своего общепринятого эталона, хотя работы в данном направлении ведутся.

Поэтому для достижения прослеживаемости и связанной с ней правильности анализа применяют набор компромиссных способов. Среди этих способов наиболее простым, надежным и реальным является использование высокочистых веществ и их смесей. Именно по этому пути и пошли авторы настоящего сообщения. В качестве реперов (эталонов) были выбраны высокочистые простые вещества, соответствующие элементам Периодической системы. Каждое из этих веществ, по существу, является прообразом «индивидуального» моля.

В течение последних 35 лет в Российской Академии Наук создана Выставка- коллекция особо чистых веществ. Образцы этой выставки- коллекции в данной работе дополнительно аттестованы в качестве стандартных образцов состава и положены в основу предлагаемой цепочки метрологической прослеживаемости аналитических измерений неорганических материалов в виде схемы воспроизведения и передачи размера моля индивидуального вещества.

Созданные образцы высокочистых веществ, аттестованные по общей химической чистоте и примесному составу, использованы в качестве метрологического обеспечения при контроле качества редких металлов и полупроводников.

PURE SUBSTANCE AS A PRINCIPAL WAY TO ESTABLISH TRACEABILITY IN INORGANIC CHEMICAL ANALYSIS

Baranovskaya V.B., Karpov Yu.A.

JSC «State Research and Design Institute for Rare Metals Industry «Giredmet»
119017, Russian Federation, Moscow, B.Tolmachevsky per., 5, build.1
Tel.: + 7 495 953-87-91 e-mail: bara@giredmet.ru

The quality of substances and materials is fundamentally dependent on their chemical composition. Determination of the chemical composition is carried out by methods of analytical control. This process is called chemical analysis, which is considered as the scope positioned at the junction of analytical chemistry and metrology and represents the specific type of measurement. Therefore, the chemical analysis is often called analytical or chemical measurements. The main features of this type of measurements point to the need for the development of specific approaches and rules when researching metrological aspects of analytical control. First of all, one ought to bear in mind that chemical analysis is a multi-step process that includes procedures such as sampling, sample preparation, identification, and chemical transformation of samples that are not measurements, but significantly affect their outcome. At the same time, the final result of the analysis is the measuring result.

Another important feature of analytical measurements is achieving the required traceability and accuracy of analysis. Typically, as the reference is recommended to use the core standards of the international system of units (SI). They are seven. These are length, mass, time, current, temperature, luminous intensity and amount of substance. For analytical measurements the main reference point should be the unit of amount of substance is the mole, but this unit unlike the other has no generally accepted standard, although work in this direction is in progress.

Therefore, in order to achieve traceability and related trueness of analysis apply a set of compromise ways. Among these ways most simple, reliable and effective is the use of high-purity substances and mixtures. Our report is devoted to this approach. As standards were selected high-purity substances, relevant elements of the periodic table. Each of these substances, basically, is a prototype of "individual" mole.

For the past 35 years at the Russian Academy of Sciences created an exhibition-a collection of ultrapure substances. Samples of this exhibition-collection in this work as an advanced certified reference materials of composition and form the basis of metrological traceability chain proposed analytical measurements of inorganic materials in the form of a reproducing scheme and transfer size of individual substances mole.

Developed high-purity substances samples, certified by common chemical purity and impurity composition used as metrological assurance in quality control of rare metals and semiconductors.

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ И КАЧЕСТВА СЕРИЙНО ВЫПУСКАЕМЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ В БАЛЛОНАХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА ТЕРРИТОРИИ РФ

Конопелько Л.А., Колобова А.В.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19
тел: +7 812 315-11-45; e-mail: konop@b10.vniim.ru, akol@b10.vniim.ru

Для обеспечения прослеживаемости [1] стандартных образцов состава газовых смесей (ГСО) необходимо осуществлять передачу единицы молярной доли от Государственного первичного эталона единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ 154-11) посредством поверки комплексов аналитической аппаратуры, на которых осуществляется аттестация ГСО [2]. Проведение поверки с помощью эталонов сравнения (ЭС) – газовых смесей в баллонах под давлением [2], являющихся продукцией ГЭТ 154-11, комплексов аналитической аппаратуры не может полностью обеспечить прослеживаемость ГСО, так как процедура изготовления ГСО включает в себя процедуру подготовки баллонов, технологию изготовления газовых смесей, а также обеспечение сохранности газовой смеси в баллоне. В связи с этим для обеспечения прослеживаемости ГСО с учетом технологии их изготовления необходимо осуществлять контроль характеристик уже изготовленных ГСО (или контроль всего технологического процесса изготовления ГСО и качества используемых под хранение баллонов). Таким образом, при передаче единицы посредством поверки комплексов аналитической аппаратуры необходимо обязательно контролировать и сами ГСО. Процедуру передачи единицы и контроля ГСО будем далее называть метрологическим контролем.

В России в настоящее время действует более 20 предприятий различных форм собственности, выпускающих около 1000 типов ГСО состава газовых смесей. Общий годовой выпуск составляет около 70000 баллонов с газовыми смесями метрологического назначения.

Таким образом, особенностями обеспечения прослеживаемости серийно выпускаемых ГСО являются:

- большое количество предприятий, выпускающих ГСО;
- большое количество различных типов ГСО;
- значительная удаленность предприятий, выпускающих ГСО от Государственного первичного эталона ГЭТ 154-11, функционирующего во ФГУП «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева».

Были разработаны общие принципы метрологического контроля серийно выпускаемых ГСО:

- все выпускаемые предприятием ГСО делятся на однородные партии,
- однородные партии формируются по принципу подобию и одинаковых проблем в технологии, измерении и их хранении,
- для каждой однородной партии определяются их представительные смеси,
- в соответствии с количеством однородных партий и представительных смесей рассчитываются количество образцов, которые считаются репрезентативной выборкой всей совокупности выпускаемых ГСО.

В качестве контрольных образцов выступают образцы, присланные предприятием на контроль метрологических характеристик, и отсылаемые ВНИИМ «зашифрованные» эталонные газовые смеси.

Для повышения эффективности производства ГСО 1-го разряда [2] и выпуска высокоточных ГСО на предприятиях – изготовителях были созданы комплексы универсальной эталонной аппаратуры – вторичные эталоны/рабочие эталоны 0-го разряда [2]. Требуемая точность ГСО 0-го разряда достигается применением гравиметрического метода дозирования газовых компонентов в баллон и аттестации ГСО 0-го разряда по процедуре приготовления [3]. В настоящее время для выпуска ГСО 0-го разряда функционирует 7 предприятий.

Таким образом, кроме задачи метрологического контроля производства ГСО 1-го разряда, возникла задача метрологического контроля и высокоточных ГСО 0-го разряда.

Обычно контроль гравиметрической процедуры приготовления эталонных газовых смесей осуществляется поэлементно. Возможность осуществления контроля гравиметрической процедуры приготовления эталонных газовых смесей в целом, в реальном режиме приготовления гравиметрической газовой смеси, позволило бы обеспечить высокую достоверность результата контроля качества гравиметрической газовой смеси, в том числе ГСО 0-го разряда. Внедрение на каждом предприятии отрасли международных стандартов ИСО 6142:2001 [3] и ИСО 6143:2001 [4], в которых разработаны методы проверки состава гравиметрических газовых смесей и методы контроля промахов, требует для каждого предприятия большой трудоемкости и затрат на высокоточное газоаналитическое оборудование. В связи с этим возникла необходимость разработать способы и алгоритмы метрологического контроля ГСО 0-го разряда с применением высокоточной газоаналитической аппаратуры, которые позволяют экспериментально оценить погрешность всего процесса приготовления газовых смесей гравиметрическим методом в целом [5].

При разработке концепции метрологического контроля ГСО 0-го, 1-го разрядов был сформулирован следующий подход к продукции предприятий: экземпляр ГСО – это продукция не конкретного предприятия, а всех предприятий отрасли, являющихся, по сути, пространственно распределенным по всей территории Российской Федерации одним эталонным комплексом, на котором аттестуются ГСО для обеспечения средствами поверки газоанализаторов, эксплуатируемых на территории Российской Федерации. Следовательно, при метрологическом контроле ГСО необходимо, в первую очередь, осуществлять контроль выпуска ГСО всей совокупностью предприятий в целом, и только затем при неудовлетворительных результатах контроля оценивать качество продукции конкретных предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений"
- [2] ГОСТ 8.578-2008 «Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах»
- [3] ИСО 6142:2001 Анализ газов. Приготовление газовых смесей для калибрования. Гравиметрический метод
- [4] ИСО 6143:2001 Газовый анализ. Методы сравнения для определения и проверки состава калибровочных газовых смесей
- [5] Колобова А.В., Конопелько Л.А., Фридман А.Э. МИ 3063-2007 «Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Методы контроля соответствия серийно выпускаемых стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах под давлением установленным метрологическим характеристикам»

METHODS AND MEANS OF ENSURING THE TRACEABILITY AND QUALITY OF SERIES-PRODUCED CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF COMPOSITION OF GAS MIXTURES IN CYLINDERS UNDER PRESSURE IN RUSSIA

Konopelko L.A., Kolobova A.V.

Federal Agency on Technical Regulating and Metrology D.I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM)
(State Research Centre)

190005, Russia, Saint-Petersburg, Moskovsky pr., 19

Phone.: (812) 3151145 e-mail: lkonop@b10.vniim.ru, akol@b10.vniim.ru

For ensuring traceability [1] of certified reference materials of composition of gas mixtures (CRMs) it is necessary to carry out the transfer of the unit of mole fraction from the State Primary Measurement Standard of the units of mole fraction and mass concentration of components in the gaseous mediums (GET 154-11) using verification of analytical instrumentation systems, where CRMs are certified [2]. The analytical instrumentation systems are verified with reference measurement standards of gas mixtures in cylinders under pressure (RMSs) [2], which are the products of the GET 154-11. Verification of the analytical instrumentation systems can not fully ensure the traceability of CRMs, because the procedure for making CRMs includes the procedure for the preparation of cylinders, technology of making gas mixtures and preservation of gas mixtures into cylinders. Therefore, for ensuring traceability of CRMs it is necessary to control the characteristics of CRMs of already produced (or to control the entire process of manufacturing and the quality of cylinders used for the storage of the mixtures). Thus, the transfer of the unit of mole fraction by verifying analytical instrumentation systems must always include the control of CRMs. The procedure of transfer of the unit and the procedure of the control of CRMs will be called as a metrological control.

Nowadays in Russia, there are over 20 enterprises of different ownership forms, producing about 1,000 types of CRMs. The total annual output is around 70,000 cylinders with gas mixtures of metrological destinations.

Thus, the features of ensuring traceability of CRMs series-produced are:

- a large number of enterprises producing CRMs;
- a large number of different types of CRMs;
- a significant distance of enterprises producing CRMs from the GET 154-11, which is located in

D.I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM).

There were developed general principles of the metrological control of CRMs series-produced:

- all CRMs produced by one company are divided on uniform parties,
- the uniform parties are formed on the basis of similarity and similar problems in technology, measurement and storage of CRMs,
- representative gas mixtures are defined for each uniform party,
- the number of samples which will be a representative sample of all produced CRMs is calculated according to the number of uniform parties and representative mixtures of each uniform parties.

Samples which are sent to VNIIM for the control of its metrological characteristics and reference gas mixtures of unknown concentrations which are sent by VNIIM are control samples.

Universal standard equipment systems - secondary standards / working standard of the 0th grade [2] were created to improve the efficiency of production of CRMs of the 1st grade and production of high-precision CRMs in enterprises - manufacturers. The required accuracy of the CRMs of the 0th grade is achieved by using a gravimetric method of dosing gas components in a cylinder and certification of CRMs of the 0th grade by the procedure of the preparation [3]. Now there are 7 enterprises which are producing CRMs of the 0th grade.

Thus, there is not only a problem of a metrological control of production of the 1st grade CRMs but also a problem of a metrological control of production of precision 0th-th grade CRMs.

Control of gravimetric procedure of preparation of standard gas mixtures usually is carried out element by element. Ability of the control of a gravimetric procedure of preparation of reference gas mixtures in general, in real mode of preparation of a gravimetric gas mixture would provide a high degree of reliability of a result of a quality control of a gravimetric gas mixture including the 0th grade CRMs.

Introducing on each enterprise international standards ISO 6142:2001 [3] and ISO 6143:2001 [4], where were developed methods of verification of the composition of gravimetric gas mixtures and methods of control of crude errors requires big labor intensity on high-precision gas analyzing equipment. There became a necessary to develop methods and algorithms of metrological control CRMs 0-th grade with using high-precision gas analyzing equipment, which gives a possibility experimentally to evaluate uncertainty of all process of preparation gas mixtures by gravimetric method in general [5].

During the developing of the procedure of metrological control CRMs 0-th, 1-st grades there were formulated the following approach to enterprises production: CRMs – it is not a production of a particular company, it is a production of all enterprises, which are the one standard complex, located on full area of Russian Federation where CRMs are certified for ensure verification of gas analyzers, which are using in Russian Federation. Therefore, at first, during metrological control of CRMs it is necessary to realize control of CRMs production of all enterprises in general, and only if results of control are not satisfied it is necessary to realize control of production of each particular company.

REFERENCES

- [1] Federal Law dated 26.06.2008 № 102-FL About ensuring uniformity of measurements
- [2] GOST 8.578-2008 State system for ensuring the traceability of measurements. State hierarchy scheme for measuring instruments of the content of components in gaseous mediums
- [3] ISO 6142:2001 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures – Gravimetric method.
- [4] ISO 6143:2001 Gas analysis – Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures.
- [5] Kolobova A.V., Konopelko L.A., Fridman A.E. MI 3063-2007 Recommendation. State system for ensuring the traceability of measurements. Testing methods of conformance of series-produced certified reference materials of gas mixtures in cylinders under pressure with specified metrological characteristics

РЕФЕРЕНТНЫЕ ЛАБОРАТОРИИ В СИСТЕМЕ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Пономарева О.Б., Шпаков С.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 217-29-21, e-mail: ponomareva@uniim.ru

Одним из элементов метрологической прослеживаемости результатов измерений, наряду с эталонами, аттестованными стандартными образцами являются референтные лаборатории.

Референтная лаборатория это лаборатория, предоставляющая прослеживаемое на международном уровне опорное значение величины в определенной области измерений на основе применения референтной методики измерений.

В соответствии с МБМВ JCGM 200:2008 «Международный словарь по метрологии - Основные и общие понятия и связанные термины VIM» «референтная методика измерений это методика измерений, принятая для получения результатов измерений, которые могут быть использованы для оценки правильности измеренных значений величины, полученных по другим методикам измерений величин того же рода, а также для калибровки или для определения характеристик стандартных образцов» (аналогичный термин приведен в проекте Федерального Закона "О внесении изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений», вынесенного правительством РФ в Государственную Думу Федерального Собрания Российской Федерации 17.06.2013 г.).

Создание референтных лабораторий, владеющих высокоточными референтными методиками, и прослеживающих свои результаты измерений через государственные метрологические институты к международному уровню, позволит, особенно в области аналитических измерений (измерений состава и свойств веществ, материалов, объектов окружающей среды), расширить возможности для получения прослеживаемых результатов измерений в аналитических лабораториях страны.

Множество таких измерений может быть выполнено в лабораториях при испытаниях продукции (по физико-химическим показателям), экологическом контроле, мониторинге состояния окружающей природной среды, санитарно-гигиенических исследованиях, геологических изысканиях, химическом анализе новых веществ и материалов и др.

Для решения указанной задачи разработаны и активно внедряются в стране рекомендации по метрологии Р 50.2.081–2011 «ГСИ. Лаборатории референтные. Основные положения», в которых определены назначение референтных лабораторий, предъявляемые к ним требования, процедура признания референтных лабораторий.

Создан и функционирует Координационный совет по прослеживаемости в химии при Федеральном агентстве по техническому регулированию и метрологии, выполняющий связующую роль между испытательными лабораториями, заинтересованными в получении результатов, прослеживаемых на мировом уровне, и государственными научными метрологическими институтами.

Созданные референтные лабораторий смогут предоставлять опорное значение величины и связанную с ним неопределенность при экспериментальной проверке технической компетентности лабораторий, при проверке их квалификации, при установлении метрологических характеристик стандартных образцов, при выполнении арбитражных испытаний, при аттестации (разработке) методик измерений, при проведении внутреннего контроля качества результатов измерений и др.

В настоящее время активно ведутся работы, направленные на создание и признание референтных лабораторий.

REFERENCE LABORATORIES IN THE SYSTEM OF ANALYTICAL MEASUREMENTS

Ponomareva O.B., Shpakov S.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 217-29-21, e-mail: ponomareva@uniim.ru

Reference laboratories, along with measurement standards, certified reference materials, are one of the elements of metrological traceability of measurement results.

Reference laboratory is the laboratory, providing internationally traceable reference value of the quantity in a specific field of measurement through the use of high-accuracy reference measurement procedure.

Establishment of reference laboratories (in accordance with P 50.2.081–2011 «GSI. Reference laboratories. General provisions») enables extending the possibilities for obtaining traceable measurement results in analytical laboratories.

The presentation focuses on the establishment and operation of such laboratories.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЧИСТЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ, ВЫПУСКАЕМЫХ НА ГЭТ 176-2010

Шимолин А.Ю., Терентьев Г.И.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 355-31-70

Стандартные образцы состава чистых химических веществ (далее СО состава), в т.ч. 1-го разряда, выпускаемые на Государственном первичном эталоне ГЭТ 176-2010, являются эталонами сравнения, обеспечивающими передачу единиц величин от ГЭТ 176-2010 к вторичным и рабочим эталонам измерения массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах, стандартным образцам и рабочим средствам измерения состава веществ.

На Государственном первичном эталоне ГЭТ 176-2010 разработано десять типов стандартных образцов, шесть из которых являются стандартными образцами 1-го разряда.

СО состава, аттестованные методом кулонометрического титрования, признанного первичным Консультативным комитетом по определению количества вещества - Метрология в химии - Международного Бюро Мер и Весов (CCQM VRM) [1], находят широкое применение в химической промышленности, охране окружающей среды, металлургии и других отраслях. Образцы широко используются при разработке многочисленной номенклатуры СО состава раствора ионов металлов и неметаллов, СО состава чистых химических соединений, аттестованных смесей, других СО состава, а также находят применение в аналитических лабораториях непосредственно в качестве титрантов.

Разработанные СО состава условно подразделяются на 4 подвида по типу реализуемой химической реакции: реакции кислотно-основного взаимодействия, окислительно-восстановительные, комплексообразования, осаждения. Номенклатура и метрологические характеристики выпускаемых СО состава на ГЭТ 176-2010 приведены в таблице 1.

В целях расширения применения первичного метода кулонометрического титрования необходимы разработка и выпуск новых эталонов сравнения – стандартных образцов состава – для передачи единицы от Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010 вторичным и рабочим эталонам массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах, стандартным образцам и рабочим средствам измерения состава веществ.

СО состава сульфаминовой кислоты. Стандартный образец может быть использован в химической, металлургической промышленности, при мониторинге окружающей среды и в фармакопее для определения нитрит-ионов. Аттестацию предполагается провести по массовой доле основного компонента в диапазоне от 99,500 до 100,000 % с расширенной неопределённостью не более 0,05 % ($k = 2$).

СО состава йодата калия и бромата калия смогут обеспечить прямую метрологическую прослеживаемость измерений по реакциям йодометрии и броматометрии в химической, металлургической промышленности, при мониторинге окружающей среды и в фармакопее. Аттестацию так же предполагается провести по массовой доле основного компонента в диапазоне от 99,500 до 100,000 % с расширенной неопределённостью не более 0,05 % ($k = 2$).

СО состава раствора соляной кислоты с концентрациями 0,01 Н и 1 Н, аттестованные первичным методом, обеспечат более высокие метрологические характеристики относительно выпускаемых стандарт-титров. Однако, срок годности таких образцов будет существенно

ограничен в силу низкой стабильности материала, поэтому выпуск партий СО состава соляной кислоты целесообразно производить малыми партиями, ориентируясь на конкретного заказчика.

СО состава растворов ионов бихроматов, бифталатов, хлоридов, оксалатов, карбонатов, этилендиаминтетраацетатов и др. Образцы будут выпускаться в различных концентрациях от 1 % до 99 % отн. с расширенной неопределённостью от 0,1 % отн. до 0,2 % отн. ($k=2$) в зависимости от вещества и диапазона.

Поддержание выпуска на ГЭТ 176-2010 действующих типов СО состава и разработка и выпуск новых типов СО состава позволяет обеспечить существующие и нарастающие потребности отечественной промышленности в области метрологического обеспечения физико-химических измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в большом разнообразии жидких и твёрдых веществ и материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. J. Т. Milton, Т. J. Quinn, «Primary methods for the measurement of amount of substance», Metrologia 38, pp. 289-296, 2001.

Таблица № 1

Номенклатура СО состава, выпускаемых на ГЭТ 176-2010

Номер СО по реестру	кислотно-основные			окисления-восстановления		комплексообразования		осаждения		
	2216-81	4086-87	9654-2010	2215-81	3219-85	2960-84	9655-2010	4391-88	9969-2011	
СО состава	калия фталевокислого кислого 1-го разряда	натрия углекислого 1-го разряда	раствора соляной кислоты	калия двуххромовоки слого 1-го разряда	натрия щавелевокислого 1-го разряда	трилона Б 1-го разряда	ЭДТУ	натрия хлористого 1-го разряда	калия хлористого	
Номер партии	14	-	2	16	-	12	1	3	-	
Дата выпуска	апрель 2012	-	октябрь 2012	июнь 2011	-	август 2009	июнь 2010	август 2012	-	
Срок годности	5	-	1	5	-	10	10	10	-	
Метрологические характеристики	Атт. значение	99,982 %	от 99,50 % до 100,00 %	0,10034 моль/дм ³	99,971 %	от 99,50 % до 100,00 %	99,86 %	99,79 %	99,988 %	от 99,50 % до 100,00 %
	U (k=2)	0,018 %	не более 0,05 %	0,039 % отн.	0,018 %	не более 0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,024 %	не более 0,03 %

**CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF THE HIGHT PURITY CHEMICALS.
CONDITION AND PROSPECTS OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS
ISSUED ON GET 176-2010**

Shimolin. A. Yu., Terentiev G.I.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 355-31-70

The CRMs of high-purity chemical substances (hereinafter CRMs), including CRMs of the 1st grade, produced on the state primary measurement standard GET 176-2010, are measurement standards of comparison, providing the transfer of units of sizes from GET 176-2010 to the secondary and working standards of measurement of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of the component in the liquid and solid substances and materials, reference materials and working means of measuring the composition of substances.

Of ten types of CRMs, developed on the national primary standards GET 176-2010 six are CRMs of the 1st grade.

CRMs, certified by coulometric titration, a recognized as a primary by the Advisory Committee to determine the amount of matter - Metrology in Chemistry - International Bureau of Weights and Measures (CCQM BIPM) [1], are widely used in the chemical industry, environmental protection, metallurgy and other industries. CRMs are used extensively in the development of a large range of CRMs solution of metal ions and non-metals, CRMs pure chemical compounds, certified mixtures, other CRMs, and are used in analytical laboratories directly as titrant.

The developed CRMs are conventionally divided into four subspecies of the type implemented by chemical reactions: acid-base reactions, redox, complexation, precipitation. Nomenclature and metrological characteristics of CRMs produced at 176-2010 GET are shown in Table 1.

In order to expand the use of primary method of coulometric titration is necessary to develop and release new reference standards - CRMs of composition - for the transfer the unit value from the State Primary Standard GET 176-2010 to secondary and working standards of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of the component in the liquid and solid substances and materials, reference materials and working measuring the composition of substances.

The CRM of sulfamic acid. The CRM can be used in the chemical and metallurgical industries, for environmental monitoring and pharmacopeia for determining nitrite. Certification is expected the mass fraction of the main component in the range of 99,500 to 100,000% with an expanded uncertainty no more 0,05% ($k = 2$).

The CRM of potassium iodate and potassium bromate can provide direct metrological traceability on the reactions iodometry and bromatometry in the chemical, metallurgical industries, in environmental monitoring and in the pharmacopoeia. Certification is expected the mass fraction of the main component in the range of 99,500 to 100,000% with an extended uncertainty no more 0,05% ($k = 2$).

The CRM of solution of hydrochloric acid at concentrations of 0.01 mol/l and 1 mol/l, certified by the primary method, would provide a relatively high metrological characteristics produced by standard titres. However, the shelf life of these samples will be severely limited due to the low stability of the material, so the release of batches of CRM of hydrochloric acid, it is advantageous to small parties, focusing on specific customer.

The CRM solution composition ions dichromates, hydrogen phtalates, chlorides, oxalates, carbonates, ethylenediaminetetraacetics, etc. The CRM will be produced in various concentrations

ranging from 1% rel. to 99% rel. with an expanded uncertainty of 0.1% rel. to 0.2% rel. ($k = 2$), depending on the substance and range.

Maintaining production at GET 176-2010 existing types of CRM and the development and production of new types of CRM enables provide the existing and growing needs of the domestic industry in the field of metrological support of physical and chemical measurements of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of the components in a wide variety liquid and solid substances and materials.

REFERENCES

- [1] M. J. T. Milton, T. J. Quinn, «Primary methods for the measurement of amount of substance», *Metrologia* 38, pp. 289-296, 2001.

Table № 1

The range of CRMs, produced at GET 176-2010

Number of CRM		acid-base			redox		complexation		precipitation	
		2216-81	4086-87	9654-2010	2215-81	3219-85	2960-84	9655-2010	4391-88	9969-2011
CRM		potassium hydrogen phthalate 1 st grade	sodium carbonate 1 st grade	hydrochloric acid solution	potassium dichromate 1 st grade	sodium oxalate 1 st grade	trilon B 1 st grade	EDTA	sodium chloride 1 st grade	potassium chloride 1 st grade
Batch		14	-	2	16	-	12	1	3	-
Issue date		April 2012	-	October 2012	June 2011	-	August 2009	June 2010	August 2012	-
Expiration date		5	-	1	5	-	10	10	10	-
metrological characteristics	Certified value	99,982 %	at 99,50 % to 100,00 %	0,10034 mol/l	99,971 %	at 99,50 % to 100,00 %	99,86 %	99,79 %	99,988 %	at 99,50 % to 100,00 %
	U (k=2)	0,018 %	no more 0,05 %	0,039 % rel.	0,018 %	no more 0,05 %	0,05 %	0,05 %	0,024 %	no more 0,03 %

НОВЫЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ НА ГЭТ 176-2010

Шимолин А.Ю., Зыскин В.М., Терентьев Г.И.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 355-31-70

В области прецизионных измерений состава веществ и материалов, химические и электрохимические измерения сохраняют актуальность, несмотря на широкое развитие инструментальных методов анализа.

Реакции окисления-восстановления, наряду с реакциями комплексообразования, осаждения и нейтрализации, широко используются в титриметрических методах анализа при контроле качества продукции в химической, металлургической, пищевой промышленности, при мониторинге окружающей среды, фармакопее и др.

Погрешность измерений в титриметрических методах анализа в основном определяется погрешностью приготовления и стандартизации титрантов, большинство из которых может быть получено электрохимическим способом со значительно более высокой точностью и воспроизводимостью. Способ электрохимической генерации титранта основан на законе Фарадея и исключает операцию стандартизации, поскольку количество электрогенерированного титранта находится в строгой стехиометрии с количеством электричества, пропущенного через электролит.

Кулонометрия признана Консультативным комитетом по определению количества вещества - Метрология в химии (CCQM) Международного Бюро Мер и Весов (МБМВ) в качестве первичного метода [1], поэтому для решения задач по метрологическому обеспечению титриметрических методов анализа становится целесообразным расширение области применения кулонометрического титрования, реализуемого на ГЭТ 176-2010.

Для этих целей в 2011-2012 гг. был проведён комплекс исследовательских работ по расширению области применения одного из воспроизводимых на эталоне типов реакций – реакций окисления-восстановления.

Выпуск новой партии СО

Основным эталоном сравнения для реализации передачи единицы величины от ГЭТ 176-2010 по реакции окисления-восстановления, является СО состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда (ГСО 2215-81) [2]. Образец применяется для передачи единицы величины с 1981 года и удовлетворяет всем требованиям, предъявляемым к первичному стандарту [3,4]. После создания Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010 появилась необходимость актуализации документов и улучшения метрологических характеристик СО.

Для этих целей была проведена работа по разработке программы и методики определения метрологических характеристик стандартного образца состава калия двуххромовокислого 1-го разряда на Государственном первичном эталоне ГЭТ 176-2010.

Новая партия СО состава калия двуххромовокислого 1-го разряда, была выпущена в июне 2011 года по разработанной методике на инструментальной базе ГЭТ 176-2010.

В ходе определения метрологических характеристик партии 16 были проведены измерения массовой доли калия двуххромовокислого, исследованы однородность и стабильность материала СО. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица № 1

Результаты определения метрологических характеристик СО состава калия двуххромовокислого 1-го разряда (ГСО 2215-81, партия 16)

Номер измерения	Массовая доля калия двуххромовокислого, %
Среднее значение массовой доли, A , %	99,971
Неопределенность, оцененная по типу А, u_A , %	0,003
Неопределенность, оцененная по типу В, u_B , %	0,007
Стандартная неопределенность от неоднородности материала СО, u_h , %	0,003
Стандартная неопределенность от нестабильности материала СО, u_{stab} , %	0,003
Суммарная станд. неопределенность, u_c , %	0,009
Расширенная неопределенность, U ($k=2$), %	0,018

Сличения ССQM-K96

Для подтверждения измерительных возможностей ФГУП «УНИИМ» по измерению количественного определения бихромата калия и внесения соответствующих сведений в базу данных СМС Международного бюро мер и весов [5] в 2011-2012 гг. институт принял участие в международных ключевых сличениях ССQM-K96 по количественному определению бихромата калия.

Результаты ключевых сличений, обсуждённые на объединённой встрече рабочей группы по неорганическому и электрохимическому анализу (IAWG/EAWG) ССQM 15-16 апреля в Париже, показали, что эталон ГЭТ 176-2010 обладает высокой степенью эквивалентности с мировыми аналогами в данном виде измерений.

Воспроизведение аттестованного значения СО состава железа высокой чистоты на ГЭТ 176-2010.

Исследования по расширению применения метода кулонометрического титрования подразумевает осуществление химического анализа объектов, ранее не исследуемых настоящим методом с достигнутыми на ГЭТ 176-2010 показателями точности.

Одним из таких объектов, определяемых по реакции окисления-восстановления, выбрано железо и после соответствующей методической подготовки были проведены исследования по воспроизведению единицы массовой доли железа в образцах железа высокой чистоты на ГЭТ 176-2010. Для этих целей были использованы СО состава калия двуххромовокислого 1-го разряда (ГСО 2215-81, партия 16) и СО состава железа высокой чистоты (ГСО 9497-2009, партия 001).

Работа проводилась следующим образом.

Навеску металлического железа высокой чистоты растворяли в соляной кислоте квалификации «о.с.ч.» и гравиметрически определяли массовую долю железа в растворе. Аликвоту раствора взвешивали и вносили в рабочую камеру кулонометрической ячейки. Далее проводили обратное кулонометрическое титрование с использованием ГСО 2215-81, оттитровывая остаток электрогенерированным железом.

Измерения массовой доли железа методом кулонометрического титрования воспроизвели аттестованное значение, полученное методом кулонометрии при контролируемом потенциале.

Результаты исследования были использованы при проведении работы по совершенствованию ГЭТ 176-2010 и продемонстрировали сопоставимость двух методов кулонометрического анализа на практике.

В результате работы на новой инструментальной базе Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010 проведена разработка программы и методики определения метрологических характеристик и аттестация новой партии ГСО 2215-81 состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда с улучшенными метрологическими характеристиками.

По результатам ключевых сличений ССQM-K96 «Assay of dichromate» подтверждены измерительные возможности ГЭТ 176-2010, опубликованные в базе данных СМС, и показана эквивалентность Государственного эталона с мировыми аналогами.

Исследования воспроизводимости аттестованного значения ГСО 9497-2009 состава железа высокой чистоты на ГЭТ 176-2010 показали принципиальную возможность применения метода кулонометрического титрования для установления метрологических характеристик СО состава железа, состава растворов железа (II), а также определения массовой доли железа в сталях и др. конструкционных материалах с метрологическими характеристиками, близкими первичному эталону.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] М. J. T. Milton, T. J. Quinn, «Primary methods for the measurement of amount of substance», Metrologia 38, pp. 289-296, 2001.
- [2] Создание государственного первичного эталона для воспроизведения, хранения и передачи единицы массовой доли основного вещества методом кулонометрического титрования: Отчёт о работе по договору № 156-6-32 от 19.03.2009 г./ ФГУП «УНИИМ»; руководитель темы Г.И. Терентьев. – УДК 53.089.68:543.551.4: - Екатеринбург, 2009, 140 с.
- [3] Разработка кулонометрической установки высшей точности для аттестации стандартных образцов химических веществ: Отчёт/ СФ ВНИИМ; научный руководитель темы Э.М. Малкова. – Шифр темы 03.03.19.13; № ГР 76066490; - Свердловск, 1980, 52 с.
- [4] Разработка методических основ метрологического обеспечения химических измерений на основе использования кулонометрической установки высшей точности: Отчёт/ СФ ВНИИМ; научный руководитель темы А.А. Проскурников. – Шифр темы 03.03.18.18; № ГР 01824059466; - Свердловск, 1985, 55 с.
- [5] Соглашение о взаимном признании СИРМ, доступное по адресу <http://www.bipm.fr/en/cipm-mra/>

NEW ASPECTS OF THE USE OF THE METHOD OF COULOMETRIC TITRATION AT GET 176-2010

Shimolin A., Zyskin V., Terentiev G.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 355-31-70

In the field of the precision measurements of the composition of substances and materials, the chemical and electro-chemical measurements are still valid, despite the widespread development of instrumental methods of analysis.

Redox reaction, along with the reactions of complex formation, deposition, and the neutralization, are widely used in the titration for quality control of products in the chemical, metallurgy, food industry, in environmental monitoring, pharmacopoeia, etc.

The uncertainty of measurement in the titration are determined mainly by uncertainty and standardize of the preparation of titrants, most of which can be obtained by electrochemical way with considerably higher accuracy and reproducibility. The titrant generating by electrochemical process is based on Faraday's law and eliminates the standardization operation because the amount of titrant is electrogenerated strict stoichiometry quantity of electricity passed through the electrolyte.

The coulometry recognized by the Advisory Committee to determine the amount of a substance - Metrology in Chemistry (CCQM) of the International Bureau of Weights and Measures (BIPM) as the primary method [1], therefore, to address the problems of measurement assurance titrimetric methods of analysis is appropriate to extend the scope of the coulometric titration use, implemented on the GET 176-2010.

For these purposes in 2011-2012 were completed a number of research works on the extension of the scope of one of the playable on the standard types of reactions - redox reactions.

Release of the new batch of CRM

The main benchmark for comparison of the transfer of the unit value of the GET 176-2010 for oxidation-reduction is the CRM of potassium dichromate (potassium dichromate) 1st grade (GSO 2215-81) [2]. The sample used for the transfer of the unit value in 1981 and meets all the requirements of the primary standard [3,4]. After the establishment of the State primary standard GET 176-2010 appeared the need to update documents and improve the metrological characteristics of CRMs.

For this purpose, efforts were made to develop a program and methodology for determining the metrological characteristics of CRM potassium dichromate 1st grade on the state primary standard GET 176-2010.

The new batch of potassium dichromate CRM was released in June 2011 by the developed technique based on instrumental base of GET 176-2010.

In determining the metrological characteristics of the batch 16, there were measured the mass fraction of potassium dichromate, investigated the homogeneity and stability of the material CRM. The results are presented in Table 1.

Table № 1

**The results of the CRM metrological characteristics of potassium dichromate 1st grade
(GSO 2215-81, batch 16)**

Metrological characteristics	Массовая доля калия двухромовокислого , %
The average value of the mass fraction, $A, \%$	99,971
The standard uncertainty type A, $u_A, \%$	0,003
The standard uncertainty type B, $u_B, \%$	0,007
The standard uncertainty of the heterogeneity of the material, $u_h, \%$	0,003
The standard uncertainty of the instability of the material CO, $u_{stab}, \%$	0,003
Total standard uncertainty, $u_c, \%$	0,009
Extended uncertainty, $U (k = 2), \%$	0,018

The key comparisons CCQM-K96

To confirm the measurement capabilities of the FGUP "UNIIM" to measure the quantitative determination of potassium dichromate and making the appropriate information in the CMC database of the International Bureau of Weights and Measures [5] in 2011-2012 Institute took part in the international key comparison CCQM-K96 on the quantification of potassium dichromate.

The results of the key comparisons discussed at a joint meeting of the inorganic and electrochemical analysis working group (IAWG / EAWG) CCQM 15-16 April in Paris, is showed that the standard GET 176-2010 has a high degree of equivalence with global peers in this type of measurement.

The reproduction the certified value of CRM to high-purity iron on GET 176-2010

The studies of the expansion of the method of coulometric titration involves the implementation of the chemical analysis of objects not previously studied by this method with metrological characteristics which were reached on GET 176-2010.

One of these objects which defined by the oxidation-reduction reactions, were iron and selected after proper methodological training studies have been conducted to reproduce a unit of mass fraction of iron in the samples of high-purity iron on GET 176-2010. For these purposes have been used CRM of potassium dichromate 1st grade (GSO 2215-81, batch 16), and CRM of high-purity iron (GSO 9497-2009, batch 001).

The work was carried out as follows.

A portion of high-purity metallic iron was dissolved in solution of high-purity hydrochloric acid and was determined the mass fraction of iron in solution gravimetrically. An aliquot of the solution was weighed and introduced into a working chamber coulometric cell. Then hold back coulometric titration using GSO 2215-81 by titrating the residue of dichromate electrogenerated iron.

Measuring the mass fraction of iron by coulometric titration are reproduced certified value obtained by control-potential coulometry.

The results of the study have been used in efforts to improve the GET 176-2010 and demonstrated the comparability of the two methods of coulometric analysis in practice.

As a result works with a new instrumental base of the State primary standard GET 176-2010 were conducted the development of programs and methods for determining the metrological characteristics and were produced a new batch GSO 2215-81 of potassium dichromate (potassium dichromate) 1st grade with improved metrological characteristics.

Based on the results of key comparisons CCQM-K96 "Assay of dichromate» confirmed by measurement capabilities GET 176-2010, published in the database CMC, and the equivalence of the state standard with global peers.

Reproducibility studies attested value GSO 9497-2009 of high purity iron at 176-2010 GET demonstrated the fundamental possibility of applying the method of coulometric titration to establish the metrological characteristics of CRM of iron, CRM of the solutions of iron (II), as well as the determination of the mass fraction of iron in steel, etc. structural materials with the metrological characteristics were similar to primary standard.

REFERENCES

- [1] M. J. T. Milton, T. J. Quinn, «Primary methods for the measurement of amount of substance», Metrologia 38, pp. 289-296, 2001.
- [2] Создание государственного первичного эталона для воспроизведения, хранения и передачи единицы массовой доли основного вещества методом кулонометрического титрования: Отчёт о работе по договору № 156-6-32 от 19.03.2009 г./ ФГУП «УНИИМ»; руководитель темы Г.И. Терентьев. – УДК 53.089.68:543.551.4: - Екатеринбург, 2009, 140 с.
- [3] Разработка кулонометрической установки высшей точности для аттестации стандартных образцов химических веществ: Отчёт/ СФ ВНИИМ; научный руководитель темы Э.М. Малкова. – Шифр темы 03.03.19.13; № ГР 76066490; - Свердловск, 1980, 52 с.
- [4] Разработка методических основ метрологического обеспечения химических измерений на основе использования кулонометрической установки высшей точности: Отчёт/ СФ ВНИИМ; научный руководитель темы А.А. Проскурников. – Шифр темы 03.03.18.18; № ГР 01824059466; - Свердловск, 1985, 55 с.
- [5] Соглашение о взаимном признании СИРМ, доступное по адресу <http://www.bipm.fr/en/cipm-mra/>

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПОТРЕБНОСТЕЙ В СТАНДАРТНЫХ
ОБРАЗЦАХ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ
ДЕЯТЕЛЬНОСТИ**

**MEETING THE NEEDS OF VARIOUS AREAS OF ECONOMIC
ACTIVITY IN REFERENCE MATERIALS**

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СРЕДСТВ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ В ПОЧВОВЕДЕНИИ И АГРОХИМИИ УКРАИНЫ

Бородина Я.В., Лазебная М.Е.

Национальный научный центр «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского»,
Центр Государственной службы стандартных образцов почв.
610024, Украина, г. Харьков-24, ул. Чайковская, 4
Тел.: +7 057 704-16-69, факс: +7 057 704-16-69,
e-mail: pochva@meta.ua, borodina-yaroclava@rambler.ru

Целесообразность и экономическая оправданность создания и применения в повседневной практике измерительных агрохимических лабораторий стандартных образцов (СО) состава почв обычно не ставится под сомнение, в действительности в Украине на данный момент СО почв используются очень ограниченно, несмотря на то, что ряд стандартов на методы определения агрохимических показателей почв предусматривает их применение.

Создание стандартных образцов почв осложняется высокой гетерогенностью и пространственной изменчивостью исходного материала для создания СО, возможностью нестабильности аттестованных значений во времени и изменения химического состава СО. Следует заметить, что в международной базе данных стандартных образцов COMAR, которая аккумулирует всю имеющуюся информацию о СО, и базах данных ведущих производителей стандартных образцов матричных материалов (к которым относятся почвы) NIST (Национальный институт эталонов и технологий, США) и BAM (Федеральный институт исследования материалов и испытаний, Германия) есть информация только относительно стандартных образцов почв, аттестованных на содержание неорганических и органических загрязняющих веществ. Перечень этих СО очень ограничен. Стандартные образцы почв, аттестованные на агрохимические показатели, изготавливаются только в России (в Госреестре состоянием на 2011 г. присутствуют 4 наименования государственных стандартных образцов и 46 наименований отраслевых стандартных образцов). Таким образом, нет информации о существовании СО состава почв высокого уровня признания, аттестованных на агрохимические показатели.

Этому может быть несколько причин. Во-первых, вполне вероятно, что измерительные лаборатории, в отрасль аттестации которых входит выполнение определений агрохимических показателей почв, постоянно и добровольно участвуя в международных программах подтверждения своей компетентности и используя стандартизированные методы выполнения измерений, могут обеспечить надлежащее качество своих результатов без применения СО, прослеживаемость до стандартизированных методов измерений в этом случае вполне приемлема. Во-вторых, высокая стоимость измерений с большой точностью в данное время делает их недоступными не только для измерительных лабораторий агрохимической службы, но и для лабораторий многих научных учреждений Украины.

Украинские измерительные агрохимические лаборатории по ряду причин не участвуют в вышеназванных международных программах и не имеют никаких других средств, кроме использования СО, для контроля качества результатов своей работы, как это предусматривает концепция развития государственной метрологической системы на период до 2015 года [1].

Анализ состояния дел в Украине показал, что разработкой, производством и внедрением СО состава почв занимаются два учреждения: государственное предприятие «Институт охраны почв Украины» (ГП «Госпочвоохрана», бывшее ГП Государственный научно-технологический центр охраны плодородия почв «Центргосплодородие») и Национальный научный центр «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского», как Центр Государственной службы стандартных образцов состава и спочв (далее Центр ГССО почв).

Проведена значительная работа по подтверждению признания в Украине СО, разработанных Российской Федерацией (Государственным научным учреждением Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии им. Д.Н.Прянишникова), а именно: САЧП-04 - СО состава почвы чернозема типичного среднесуглинистого и САДПП-07/4 - СО состава почвы дерново-подзолистой тяжелосуглинистой.

Функции по аттестации и ведению реестра утвержденных стандартных образцов почвы разного уровня выполняют Государственный центр стандартизации и сертификации "Украгροстандартсертификация", который создан с целью осуществления метрологического контроля и надзора в отраслях агропромышленного производства и Центр ГССО почв, который создан с целью осуществления метрологического контроля и надзора в областях почвоведения, агрохимии и охраны почв. Поэтому, во избежание дублирования в создании и регистрации СО почв, Центр ГССО почв ежегодно информирует ИЦ "Украгροстандартсертификация" относительно предложений по созданию стандартных образцов различных уровней, представленных к проектам государственных и многоотраслевых программ, а также по ведению реестра СО почв.

На сегодня ГП «Госпочвоохрана» разработал и внедрил три отраслевых стандартных образца состава почв Украины (далее ОСОУ), а именно: ОСОУ № 01 Отраслевой стандартный образец Украины дерново-подзолистой песчаной почвы, ОСОУ № 02 Отраслевой стандартный образец Украины чернозема типичного крупнопылеватого-легкосуглинистого, ОСОУ № 03 Отраслевой стандартный образец Украины чернозема лугового слабосолонцеватого глееватого легкосуглинистого, действие которых закончилось 01.01.2013 г. Центром ГССО почв разработан и внедряется СО предприятия СОП № 01-10 Стандартный образец чернозема типичного тяжелосуглинистого, ведутся работы по разработке трех ОСОУ (СО состава (агрохимических показателей) чернозема обыкновенного малогумусного легкоглинистого, чернозема типичного тяжелосуглинистого и дерновой среднеподзолистой супесчаной почвы) и одного государственного СО состава чернозема типичного тяжелосуглинистого. С целью развития метрологического контроля выполнения измерений в сфере государственного надзора за использованием и охраной земель сельскохозяйственного назначения, а также для проведения агрохимической паспортизации, мониторинга и сертификации земель (почв) в «Государственную программу развития эталонной базы на 2011-2015 годы» включены предложения по созданию государственных стандартных образцов Украины дерновой среднеподзолистой супесчаной почвы и ОСОУ чернозема обыкновенного малогумусного легкоглинистого.

Во всех случаях работа Центра ГССО почв по изготовлению СО начиналась с составления технических заданий на изготовление СО. Была обобщена информация относительно методики создания СО состава (агрохимических показателей) почв из всех доступных источников.

Перечень аттестованных показателей для СО всех уровней, создаваемых в Центре ГССО почв, приведен в табл. 1. Первоначально, когда в 2008 г. Центр ГССО почв начал свою работу, этот перечень был несколько шире. В ходе выполнения эксперимента по межлабораторной аттестации СО выяснилось, что невозможно аттестовать СО на групповой и фракционный состав гумуса по причине громоздкости анализа и его потенциальной невостребованности измерительными лабораториями (определение используется исключительно в научных исследованиях), солевой состав водной вытяжки и содержание обменных натрия и калия по причине невозможности обеспечить достаточную воспроизводимость результатов измерений. Не представилось возможным также аттестовать СО почв на содержание микроэлементов и тяжелых металлов из-за очень низкого их содержания в почвенном материале и отсутствия в Украине достаточного количества аттестованных измерительных агрохимических лабораторий для обеспечения корректного проведения межлабораторной аттестации по этим показателям.

В данное время уже проработан ряд методических вопросов, касающихся выбора места для отбора почвенного материала для изготовления СО почв, его подготовки (высушивания,

просеивания, усреднения), проведения эксперимента по изучению показателей стабильности аттестуемых характеристик и определению срока использования и хранения СО почв. Подготовлены «Методика приготовления материала государственного стандартного образца (ГСО) состава (агрохимических показателей) чернозема типичного тяжелосуглинистого» и «Методика исследования стабильности материала государственного стандартного образца (ГСО) состава (агрохимических показателей) чернозема типичного тяжелосуглинистого».

Таблица № 1.

Перечень аттестованных характеристик и методов анализа

Аттестуемая характеристика	Обозначение единицы физической величины	Нормативный документ на метод анализа
Подвижные соединения фосфора (метод Чирикова)	млн. ⁻¹ (мг/кг)	ДСТУ 4115-2002 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия модифицированным методом Чирикова
Подвижные соединения калия (метод Чирикова)	млн. ⁻¹ (мг/кг)	
рН солевой вытяжки	ед. рН	ГОСТ 26483-85 Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО
Гидролитическая кислотность	ммоль/100 г	ГОСТ 26212-91 Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО
Органическое вещество (углерод)	%	ДСТУ 4289:2004 Качество почвы. Методы определения органического вещества
Доступное (лабильное) органическое вещество (углерод)	%	ДСТУ 4732:2007 Качество почвы. Методы определения доступного (лабильного) органического вещества
Азот нитратный	млн. ⁻¹ (мг/кг)	ДСТУ 4729:2007 Качество почвы. Определение нитратного и аммонийного азота в модификации ННЦ ИПА им. А.Н. Соколовского
Обменный кальций Обменный магний	ммоль _{экв} /100 г	МВВ 31-497057-007-2005 Почвы. Метод определения обменных кальция, магния, натрия и калия в почвы методом Шолленберга в модификации ННЦ ИПА им. А.Н. Соколовского

Для усреднения почвенного материала используется специально сконструированный круглый стол, вращающийся со скоростью 3 оборота в минуту. Стол расположен в помещении, оборудованном принудительной вентиляцией, поскольку в процессе усреднения почвенного материала образуется большое количество пыли, что может причинить серьёзный ущерб здоровью персонала лаборатории.

Проводится эксперимент по определению стабильности аттестованных метрологических характеристик СО состава почв, изготавливаемых в данное время в центре ГССО почв. Выполненные ранее исследования позволили установить, что СО состава почв могут оставаться стабильными на протяжении более 20 лет [2]. Одновременно проводится исследование идентичности химического состава СО путем периодического (один раз в три месяца) определения инфракрасных спектров поглощения СО.

В межлабораторном эксперименте по определению значений аттестованных метрологических характеристик ОСОУ приняли участие 10 аттестованных измерительных агрохимических лабораторий, расположенных в разных регионах Украины. Все 10 лабораторий предоставили в центр ГССО почв результаты измерений, которые сейчас обрабатываются.

Таким образом, очевидно, что СО состава почв любого уровня признания, доступных для применения в повседневной практике работы измерительных агрохимических лабораторий, в Украине пока еще нет. По всей видимости, потребуется буквально с нуля формировать в Украине рынок СО состава почв как коммерческого продукта, когда такие образцы будут изготовлены и доступны. Уже сейчас центр ГССО почв информирует руководителей измерительных лабораторий и аналитиков о необходимости и потенциальной возможности применения СО почв для эффективного контроля качества выполнения измерений [3, 4].

Насущной необходимостью остается изготовление СО состава почв, аттестованных на содержание микроэлементов и тяжелых металлов. Три ОСОУ, разработанные и внедренные ГП «Госпочвоохрана» аттестованы на содержание нескольких микроэлементов (бор, кадмий, свинец, медь, кобальт, цинк, ртуть, марганец). При этом погрешности аттестованных значений для микроэлементов-металлов находятся в диапазоне от 22 % (цинк) до 150 % (ртуть) от аттестованного значения. Такие значения погрешностей нельзя считать приемлемыми. Разумеется, применение СО состава почв не в состоянии решить проблемы измерительных лабораторий, связанные с недостаточным финансированием, и, как следствие, морально и физические устаревшими приборами и оборудованием, но это единственная на данный момент реальная возможность контролировать и сравнивать результаты измерений, выполненных в разных лабораториях. В связи с этим в Национальном научном центре «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского» в 2012 г. начаты исследования с целью разработки методики изготовления СО состава почв с различным содержанием биологически доступных форм микроэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Балюк С.А., Бородіна Я.В., Лазебна М.Є., Ткаченко Л.В. // Проблеми створення та застосування стандартних зразків ґрунту / Вісник аграрної науки. – № 2. – 2010. – С. 11-16
- [2] Бородіна Я.В., Прохорова І.А., Ткаченко Л.В., Назаренко О.І. // Стабільність метрологічних характеристик стандартних зразків складу (агрохімічних показників) ґрунтів / Агрохімія та ґрунтознавство. – № 78. – 2012. – С. 61-67
- [3] Бородіна Я.В., Назаренко О.І., Ткаченко Л.В., Лазебна М.Є., Прохорова І.А. // Досвід створення стандартного зразка ґрунту / Агрохімія та ґрунтознавство. – № 76. – 2011. – С. 10-14
- [4] Бородіна Я.В., Прохорова І.А., Лазебна М.Є. // Роль стандартних зразків складу (агрохімічних показників) ґрунту в забезпеченні простежуваності результатів вимірювань / Доклади VIII Міжнародної науково-технічної конференції «Метрологія та измерительная техника» («Метрологія-2012»). – Харьков, 9–11 октября 2012 г. – С. 51-53

**CONDITION AND PROSPECTS OF FACILITIES DEVELOPMENT TO ENSURE
TRACEABILITY OF MEASUREMENT RESULTS IN SOIL SCIENCE
AND AGROCHEMISTRY IN UKRAINE**

Borodina Y., Lazebnaya M.

National Scientific Center
"Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after A.N.Sokolovsky"
Centre of the State Service of Soil Reference Materials
Tchaikovsky str. 4, Kharkiv-24, 61024, Ukraine
tel.: (057) 704-16-69, fax: (057) 704-16-69, e-mail: pochva@meta.ua,
borodina-yaroclava@rambler.ru

The feasibility and economic justification for the production and routine application of reference materials (RMs) of soils in agrochemical measuring laboratories is usually not questioned, but at the moment in Ukraine RMs of soils is used very limitedly, despite the fact that a number of standards based on methods for the determination of soil agrochemical indices involves their use.

Production of soil RMs is complicated by the high heterogeneity and spatial variability of the raw material for the RMs production, the possibility of the certified values instability in time and alteration of the chemical composition of RMs. It should be noted that in the international database of reference materials (COMAR), which holds all the information about RMs and the databases of the leading producers of RMs matrix materials (which include soil) NIST (National Institute of Standards and Technology) and BAM (Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany) have information only on RMs of soil, certified by the amount of inorganic and organic pollutants. A list of these RMs is very limited. Reference materials of soil, certified for agrochemical indices are produced only in Russia (in the State Register for 2011 there are 4 names of certified reference materials and 46 names of industry reference materials). Thus, there is no information about the soil RMs existence of higher level of recognition, certified by agrochemical parameters.

It may be due to several reasons. First, it is likely that measuring laboratories determining the agrochemical parameters of soil, permanently and voluntarily participating in international programs for proving their competence and using standardized methods of measurement, can ensure the quality of their results without RMs use, traceability to standardized measurement methods in this case is quite acceptable. Second, the high cost of measurements with high accuracy makes it at this time inaccessible not only for measuring laboratories of agrochemical service, but also for the laboratories of many scientific institutions in Ukraine.

Ukrainian measuring agrochemical laboratories for a number of reasons do not participate in the international programs which were mentioned above and they have no other means than to use the RMs, to control the quality of its work, as it provides by the concept of the state metrological system for the period up to 2015 [1].

Analysis of the state affairs in Ukraine has shown that two agencies develop, produce and implement RMs for soil composition: the State Owned Enterprise «Ukrainian Institute of Soil Conservation» (SOE "Derjgruntyoohorona" former SOE National Science and Technology Centre for Soil Fertility "Tsentrderjroduchist") and the National Scientific Centre "Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after A.N.Sokolovsky" (NSC ISSAR), as the Centre for Soil Reference Materials Service (the Centre for Soil SRMS).

Considerable work was carried out to confirm the recognition of RMs in Ukraine, developed by the Russian Federation (State Scientific Institution All-Russian Research Institute of Agrochemistry named after D.N.Pryanishnikov), namely: SACHP-04 – RM for composition of soil middle-loamy typical chernozem and SADPP-07/4 - RM for composition of heavy-loamy sod-podzolic soil.

Functions for certification and maintenance of the register of RMs at different levels are performed by National Centre for Standardization and Certification "Ukragrostandsertifikatsia", which was

established for the purpose of providing metrological control and supervision in the agricultural production and the Centre for Soil CRMS, which was established for the purpose of providing metrological control and supervision in soil science, agrochemistry and soil conservation. Therefore, to avoid duplication in the production and registration of soil RMs, the Centre for Soil CRMS annually informs the Information Centre "Ukragrostandsertifikatsia" of the proposals for the production of different levels of RMs presented to the projects of the state and multisectoral programs, as well as for keeping the register of soil RMs.

Nowadays, the State Owned Enterprise "Derzhhruntoohorona" (State soil protection) has developed and implemented three RM is represented as the Industry Certified Reference Material (ICRM) of soil composition (ICRM), namely: ICRM number 01 Industry reference material of Ukraine of sod-podzolic sandy soil, ICRM number 02 Industry reference material of Ukraine of a coarse-dust light-clay typical chernozem, ICRM number 03 Industry reference material of Ukraine of weakly alkaline gleyey light-loamy meadow chernozem, the effect of which ended 01.01.2013. The Centre for Soil SRMS has developed and implemented enterprise of reference material ERM № 01-10 reference material of a typical heavy-loamy chernozem. Now the Centre for Soil CRMS is working on the development of three ICRM (RMs of soil composition (agrochemical indices) of ordinary light-clay chernozem, of a typical heavy-loamy chernozem and sod-podzolic sandy-loam soil) and one certified reference material for composition of a typical heavy-loamy chernozem. In order to develop metrological control of measurement in the field of state control over the use and land protection for agricultural purposes, as well as for the agrochemical certification, monitoring and certification of land (soil) the proposals for Ukrainian certified reference materials for composition of sod-podzolic sandy-loam soil and ordinary light-clay chernozem are included to the "State program for development of measurement standard base for 2011-2015".

In all cases, the work of the Centre for Soil SRMS for the RMs production began with the preparation of technical specifications for the production of RMs. Information concerning the method of RMs production for soil composition (agrochemical indicators) was summarized from all available sources.

The list of property values for RMs of all levels produced by the Centre for Soil CRMS is shown in Table 1. Initially, when in 2008, the Centre for Soil SRMS began its work, the list was a little bigger. In the course of the experiment for RMs characterization in the interlaboratory certification it was found out that it was impossible to characterize the group and fractional composition of humus in RM because of the cumbersome nature of analysis and its potential lack of demand by measuring laboratories (the analysis is used exclusively for research), the salt composition of the aqueous extract and the content of exchangeable sodium and potassium due to the inability to ensure sufficient reproducibility of measurements. It was not possible also to characterize RMs for content of trace elements and heavy metals in the soils due to their very low content in the soil material and the lack of a sufficient number of qualified Ukrainian measuring agrochemical laboratories to ensure the correctness of the RMs characterization in the interlaboratory certification according to these indexes.

Nowadays we have already worked out a number of methodological issues related to site for collection of starting soil material for the production of soil RMs, its preparation (drying, sieving, homogenization), for conducting the experiment to study the stability of the property values and for defining expiration time of soil RMs. "The method of preparing the certified reference material (CRM) for composition (agrochemical indices) of a typical heavy-loamy chernozem " and "The method of determination of long-term stability of the certified reference material (CRM) for composition (agrochemical indices) of a typical heavy-loamy chernozem" have been worked up.

Specially designed round table rotating at a speed of 3 rpm to soil material homogenization was made. The table is in a room equipped with forced ventilation, as in the process of soil material homogenization, large amounts of dust generated, which can cause serious damage to the health of laboratory staff.

Table № 1.

The list of certified properties and measurement methods

Property to be certified	Designation of a physical unit	Procedural standard
Mass concentration of mobile compounds of phosphorus (Chirikov method)	mg/kg	DSTU 4115-2002 Soils. Determination of mobile phosphorus and potassium compounds by modified Chirikov method
Mass concentration of mobile compounds of potassium (Chirikov method)	mg/kg	
pH of salt extract	pH units	GOST 26483-85 pH soils. Preparation of salt extract and the determination of its pH by CINAO method
Hydrolytic acidity	mmol/100 g	GOST 26212-91 Soils. Determination of hydrolytic acidity by Kappen method modified by CINAO
Mass fraction of organic matter (carbon)	%	DSTU 4289:2004 Soil quality. Method for organic matter determination
Mass fraction of available (labile) organic matter (carbon)	%	DSTU 4732:2007 Soil quality. Method for determination of available (labile) organic matter
Mass fraction of nitrate nitrogen	mg/kg	DSTU 4729:2007 Soil quality. Method for determination of nitrate and ammonium nitrogen modified by NSC ISSAR
Exchangeable calcium Exchangeable magnesium	mmol-ekv/100 g	Procedure of measurements 31-497057-007-2005 Soils. The method of determining the exchangeable calcium, magnesium, sodium and potassium in the soil to the procedure of Shollenberger modified by NSC ISSAR

Stability testing is conducted to determine the remaining instability of property values of RMs for soil composition, currently produced in the Centre for Soil SRMS . In previous study it was determined that the RMs for soil composition can remain stable for more than 20 years [2]. At the same time we study the identity of the chemical composition of RM by periodic (every three months) determination of RMs infrared absorption spectra.

10 certified measuring agrochemical laboratories from different regions of Ukraine participated in collaborative study to determine the property values of an ICRM. All 10 laboratories reported the soil measurements results to the Centre for Soil CRMs,. The results are being processed now.

Thus, there is no RMs for composition of soil at any level of recognition that would be available for use in the daily practice of measuring agrochemical laboratories in Ukraine. Most likely, it is necessary to form in Ukraine a market of RMs for soils composition as a commercial product, when such RMs are produced and available. The Centre for Soil SRMS has already informed managers of measuring laboratories and analysts about the necessarily and the potential possibility to use RMs for soil composition for effective control of the measurement quality [3, 4].

It remains an urgent need in production of RMs for soil composition, certified for the content of trace elements and heavy metals. Three ICRMs, that have been produced and implemented by SOE "Derjgruntyoohorona" are characterized for the content of several trace elements (boron, cadmium, lead, copper, cobalt, zinc, mercury, manganese). Thus the uncertainties of the certified values of trace metals content are in the range of 22 % (zinc) to 150 % (mercury) from the certified values. These uncertainties

of the certified values cannot be acceptable. Of course, the application of RMs for composition of soils cannot solve the problem of measuring laboratories which have lack of funding, and as a result of outdated tools and equipment, but for this moment it is the only real opportunity to monitor and compare the results of measurements made in different laboratories. In this regard, National Scientific Centre "Institute for Soil Science and Agrochemistry Research named after A. N. Sokolovsky" in 2012 initiated a study to develop methods of RMs for composition of soils with different content of bioavailable forms of trace elements.

REFERENCES

- [1] The problems of production and using of soil reference materials. Балюк С.А., Бородіна Я.В., Лазебна М.Є., Ткаченко Л.В. // Проблеми створення та застосування стандартних зразків ґрунту / Вісник аграрної науки. – № 2. – 2010. – С. 11-16 (in ukrainian).
- [2] The stability of the metrological characteristics of the reference materials for composition (agrochemical indices) of soils. Бородіна Я.В., Прохорова І.А., Ткаченко Л.В., Назаренко О.І. // Стабільність метрологічних характеристик стандартних зразків складу (агрохімічних показників) ґрунтів / Агрохімія та ґрунтознавство. – № 78. – 2012. – С. 61-67 (in ukrainian).
- [3] Experience of soil reference material production. Бородіна Я.В., Назаренко О.І., Ткаченко Л.В., Лазебна М.Є., Прохорова І.А. // Досвід створення стандартного зразка ґрунту / Агрохімія та ґрунтознавство. – № 76. – 2011. – С. 10-14 (in ukrainian).
- [4] The role of certified reference materials for composition (agrochemical indices) of soil to ensure traceability of measurement results. Бородіна Я.В., Прохорова І.А., Лазебна М.Є. // Роль стандартних зразків складу (агрохімічних показників) ґрунту в забезпеченні простежуваності результатів вимірювань / Доклади VIII Международной научно-технической конференции «Метрология и измерительная техника» («Метрология-2012»). – Харьков, 9–11 октября 2012 г. – С. 51-53 (in ukrainian).

**ГЕОАНАЛИЗ И СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ:
КОЛЛЕКЦИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА
ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД, СОЗДАННАЯ В ИГХ СО РАН**

Васильева И.Е., Сулопарова В.Е., Персикова Л.А., Шабанова Е.В., Манохина С.Н.,
Шибанов В.А., Забанов Ю.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1а
тел: + 7 3952-42-58-37 e-mail: vasira@igc.irk.ru

В докладе обсуждаются исторические аспекты создания стандартных образцов (СО) для геоанализа с позиций геолого-геохимических исследований и обеспечения единства измерений в аналитической химии; особенности и проблемы развития методов химического анализа природных и техногенных минеральных веществ, материалов животного и растительного происхождения.

Перечислены и обоснованы требования к стандартным образцам для геоанализа как отдельной сферы аналитической химии, ориентированной на достижение целей устойчивого развития отдельных территорий и рационального природопользования.

На примере создания и развития в ИГХ СО РАН коллекции универсальных многоэлементных стандартных образцов состава природных и техногенных сред [1, 2] приведены сведения о разработке номенклатуры типов, особенностях пробоотбора и подготовки вещества, методических подходах при исследовании фазового состава и однородности распределения элементов; использовании различных аналитических методов и их применимости в зависимости от типа разрабатываемого СО.

Обозначена актуальность проблем снижения представительной массы навески СО, планирования экспериментов по обеспечению прослеживаемости результатов анализа в условиях отсутствия или наличия национальных и международных референтных материалов адекватных по составу, согласованности национальных коллекций СО.

Продемонстрирована необходимость разработки комплектов стандартных образцов для градуирования и контроля правильности результатов конкретных аналитических методов, в частности микроанализа с использованием рентгеновского и лазерного излучения; для аттестации скрининговых аналитических методик, обеспечивающих одновременное определение валового (общего) элементного и фазового состава образцов, а также размеров частиц этих фаз, например, в автоматической минералогии или агрохимических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука., 1988. 277 с.
[2] Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред, разработанных в ИГХ СО РАН // [http: www.igc.irk.ru/Innovation/](http://www.igc.irk.ru/Innovation/) [28.04.2013].

**GEOANALYSIS AND CERTIFIED REFERENCE MATERIALS:
NATURAL AND TECHNOGENIC ENVIRONMENTAL CRM's COLLECTION
CREATED IN IGC SB RAS**

Vasileva I.E., Susloparova V.E., Persikova L.A., Shabanova E.V., Manokhina S.N., Shibanov V.A.,
Zabanov Yu.A.

Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences
664033, Russian Federation, Irkutsk, Favorskiy str., 1a
tel: + 7 3952-42-58-37 e-mail: vasira@igc.irk.ru

The historical aspects of the creation of standard reference materials (CRMs) from the positions of geological-geochemical researches and ensure uniformity of measurements in analytical chemistry; peculiarities and problems of development of chemical analytical methods of natural and technogenic mineral substances, materials of animal and vegetable origin are discussed in this report.

Requirements for reference materials for geoanalysis as a separate field of analytical chemistry, targeting the objectives of the sustainable development of territories and rational nature management had been listed and justified.

Information of the developing nomenclature reference materials; peculiarities of sampling and preparation of the substances; methodological approaches when studying the phase composition and homogeneity of the distributions of elements and also the using different analytical methods for assessment of CRM composition had been considered on the example of the universal multielemental natural and man-made environmental CRM's collection created in IGC SB RAS [1, 2].

The actual problems of reduction of representative CRM weight, planning experiments to ensure the traceability of the analytical results in the conditions the absence or presence of national and international reference materials with adequate composition, consistency of national CRM's collections were emphasized.

The need to develop CRM's sets for calibration and control of accuracy of different analytical methods, in particular micro- analysis with the use of x-ray and laser radiation; for certification of the screening analytical methods, for the simultaneous determination of total elemental and phase composition of the samples, and also the size of particles of these phases, for example, in automatic mineralogy or agrochemical studies was demonstrated.

REFERENCES

- [1] Lontsikh S.V., Petrov L.L. Certified reference materials of natural environmental compositions. Novosibirsk: Nauka., 1988. 277 p. (Russian)
[2] Catalogue of CRMs made in IGC SB RAS // <http://www.igc.irk.ru/Innovation/> [28.04.2013].

ПРОБЛЕМЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ МЕТОДИК ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ИММУНОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Волкова Р.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБУ «НЦ ЭСМП» Минздрава России)
127051, Российская Федерация, г.Москва, Петровский бульвар, д. 8.
тел: +7 499-241-25-59 e-mail: rauzaivolkova@yandex.ru

Как известно, распределение результатов любой аналитической методики может характеризоваться очень небольшими колебаниями вблизи условно-истинного значения или отклонившись от него или значительными колебаниями, но также вблизи условно-истинного значения или отклонившись от него.

Об условно-истинном значении измеряемой величины приходится говорить, так как мы можем охарактеризовать ее только на современном уровне знаний, т.е. с большим или меньшим приближением к пониманию молекулярных механизмов, лежащих в основе методики анализа. С невозможностью охарактеризовать истинное значение для методов испытания связано введение в ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 термина «опорное значение» [1]. Результаты анализа характеризуются разной степенью разброса и близости к условно-истинному (опорному) значению измеряемой величины. В соответствии с терминологией вышеуказанного ГОСТа, разброс и близость результатов характеризуют прецизионность и правильность методики. Очень важно, что данный ГОСТ указал, что прецизионность и правильность оценивают в определенных условиях.

При контроле качества ИЛП используются как биологические (*in vivo* и *in vitro*), так и аналитические методики [2], стандартное отклонение даже последних находится в широких пределах – от 1,4 до 16%. Для биологических методик коэффициент вариации может быть значительно выше.

Особенностью ИЛП является вариабельность состава и как следствие – отсутствие знания об истинной величине и, соответственно, отсутствие эталонной базы.

Особенности ИЛП определяют трудности метрологического обеспечения соответствующих методов анализа. При анализе лекарственных средств, и прежде всего ИЛП, средством передачи единицы измерения становится не только стандартный образец [3,4], но и аналитическая методика, в которой он используется. В связи с этим требования, установленные с использованием одной методики, не могут автоматически использоваться при ее замене на другую методику. Результаты определения белка по Лоури и спектрофотометрическим методом различаются, потому что различается измеряемая величина в этих методиках: в первом случае - это ароматические аминокислоты и пептидные связи, во втором случае – это только ароматические кислоты. Для методик определения белка близость к условно истинному значению будет обусловлена близостью аминокислотного состава исследуемого белка и белка, по которому будет строиться калибровочный график.

Опыт контроля качества ИЛП показывает, что даже унифицированные методики можно называть «разными методиками» и получать несогласованные результаты при использовании на разных предприятиях, если применяются не идентичные по характеристикам оборудование и реактивы [4]. Особенно важно быть уверенным в согласованности результатов при выпуске одноименной продукции на разных предприятиях.

Другой особенностью ИЛП является то, что достаточно высокая вариабельность результатов аналитических методик не является пренебрежимо малой по сравнению с допустимым диапазоном на показатели. Вариабельность методики необходимо учитывать при интерпретации результатов

анализа в контрольных точках технологического процесса и установлении нормативных требований на показатели качества [5].

Соотношение прецизионности методики и допустимого диапазона должно быть не менее 1:4 (например, в соответствии со стандартом ИСО 4259), в противном случае может потребоваться многократное повторение анализа, чтобы подтвердить соответствие показателя требованиям спецификации, что случается при контроле ИЛП.

Вариабельность результатов аналитической методики диктует необходимость максимально объективной оценки показателей точности методики (прецизионности и правильности), особенно это касается методик определения критических показателей качества – показателей, связанных с эффективностью и безопасностью ИЛП. Показатели точности (правильность и прецизионность) устанавливаются при валидации методик, для их объективной оценки важно использование терминов и подхода [6] в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725 и документами трехсторонней конференции по гармонизации (ICH) [7]. Предложенный нами алгоритм оценки прецизионности: получение независимых результатов с использованием не менее 3 образцов в необходимом диапазоне концентрации и не менее, чем трехкратное повторение анализа (оптимально – пятикратное), позволяет обеспечить объективную оценку показателя; при проведении оценки целесообразно использование зашифрованных образцов [4,6].

Проведенная на основе данного алгоритма оценка прецизионности химических и иммунохимических методик контроля качества ИЛП (более 10 показателей) позволяет использовать данную характеристику для научно-обоснованного сравнения результатов анализа при сертификации или надзоре с результатами контроля предприятий-изготовителей ИЛП.

Необходимо отметить, что с нашей точки зрения термины валидация и аттестация различны по смыслу: при валидации устанавливают характеристики методов, в том числе прецизионность и правильность, а при аттестации – устанавливают соответствие нормам точности, которых пока нет для методик контроля ИЛП.

Оценка прецизионности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725-2002 важна для метрологического обеспечения аналитических методик. С другой стороны, в целях получения согласованных результатов на межлабораторном уровне, такая оценка целесообразна только после сведения к минимуму лабораторных различий в оборудовании, реактивах, выполнении отдельных этапов методики, для этих целей необходимо максимально подробное изложение методики и обеспечение стандартными образцами, учет рекомендаций [8] поможет оценить неопределенности вспомогательных операций и выявить этапы, на которых возможно достичь меньшего разброса результатов. В соответствии с указанным Руководством методы контроля качества ИЛП следует рассматривать как эмпирические, в связи с чем простое суммирование всех составляющих для оценки неопределенности недостаточно. Мы считаем правильным, что в соответствии с рекомендациями IUPAC [9] по валидации аналитических методик неопределенность методик может характеризоваться по стандартному отклонению воспроизводимости. К сожалению эти особенности не нашли отражение в отечественных документах по валидации методик [10,11], которые по нашему мнению требуют доработки с учетом вышеизложенного.

Объективное установление прецизионности методики – это необходимое условие для перехода к статистическому приемочному контролю – важнейшему элементу системы управления качеством, так как только объективное знание прецизионности методики позволит судить о состоянии статистической управляемости как процесса производства, так и аналитической работы.

Важность этого контроля для ИЛП необходимо подчеркнуть, так как при выпуске ИЛП границы для допустимого значения показателя часто совпадают с прецизионностью методики. Применение статистического приемочного контроля позволяет выбрать оптимальное соотношение

цена-качество, обеспечивая экономическую целесообразность производства в сочетании с надлежащим качеством продукции.

Таким образом, метрологическое обеспечение аналитических методик включает:

- комплекс мер по обеспечению условий анализа,
- оценку прецизионности методики с учетом рекомендаций ГОСТ Р ИСО 5725-2002,
- оценку неопределенности методики по стандартному отклонению воспроизводимости,
- использование стандартных образцов для проведения анализа и для внутрилабораторного контроля качества аналитических работ,
- наличие методик наивысшей точности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений, Часть 1., Основные положения и определения. Госстандарт России, М.,- 2002.– 23 с.
- [2] Т.А. Бектимиров, В.В. Блоха, Р.А. Волкова, В.Ю. Гавриленкова, Т.Е. Елизарова, Т.М. Каргина, Д.Т. Леви, Н.И. Лонская, Н.В. Медуницын, Л.В. Минакова, Н.А. Озерецковский, В.Г. Петухов, В.Ф. Рунова, Т.А. Седова, И.В. Черняховская, Н.В. Шалунова, С.М. Штанчаева, Е.В. Эльберт. Методы контроля медицинских биологических препаратов, вводимых людям. Методические указания. МУК 4.1/4.2.588-96. – Москва, 1996. – 98 с.
- [3] Р.А. Волкова, Т.А. Бектимиров. Валидация методов контроля микробиологических препаратов. Фармация. – 2008. – №5. – С. 12–15.
- [4] Р.А.Волкова. Система контроля качества медицинских иммунобиологических препаратов химическими и иммунохимическими методами. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.б.н. М. – 2009.– 36 с.
- [5] Адлер Ю.П., Шпер В.Л. Умеем ли мы измерять? Часть 1. На чем приходится стоять. Партнеры и конкуренты. 2006. – № 5. – С.17-23.
- [6] Т.А. Бектимиров, Р.А. Волкова, Н.В. Медуницын, А.А. Мовсесянц, В.Г. Петухов, Т.М. Каргина, В.Ю. Гавриленкова, О.Б. Устинникова, В.И. Малкова, Е.В. Эльберт. Валидация методов контроля химических и физико-химических показателей качества ИЛП: организация, порядок проведения и представления результатов. Методические указания 3.3.2.1886-04. – Москва. – 2004. – 39 с.
- [7] International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of analytical procedures. Text and Methodology, ICH Q2(R1). 2005, 13 p.
- [8] EURACHEM/CITAC Guide, 2000. Quantifying uncertainty in analytical measurement. EURACHEM 2000 second edition.
- [9] IUPAC 2002. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of analysis methods. Pure appl.chem. 2002, v.74, n 5, pp. 835-855.
- [10] Руководство по валидации методик анализа лекарственных средств. Под ред. Н.В. Юргеля, А.Л. Младенцева, А.В. Бурдейна, М.А. Гетьмана, А.А. Малина. М. – 2007. – 48 с.
- [11] РМГ 61–2003 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

ON THE METROLOGICAL ASSURANCE OF METHODS USED FOR BIOLOGICALS QUALITY ASSESSMENT

Volkova R.A.

Federal State Budgetary Institution
«Scientific Center on Expertise of Medical Application Products»
of the Ministry of Health of the Russian Federation
(FSBI «SCEMAP»)
127051, Russian Federation, Moscow, Petrovsky Blvd., 8.
phone: 8-499-241-25-59 e-mail: rauzavolkova@yandex.ru

It is well-known that distribution of any analytical method may be characterized by very small or quite significant fluctuations near conventional true value or very small or quite significant fluctuations near wrong value.

Conventional true value is called *conventional* because we can characterize it only with the help of currently available knowledge, i.e. with more or less profound understanding of molecular mechanisms, which form the basis of analytical methods. The term «accepted reference value», introduced in GOST R ISO 5725-1-2002, arose from this impossibility of complete characterization of true value in test methods [1]. Analysis results have a variable degree of dispersion and closeness to the conventional true (accepted reference) value of the observable. According to the terminology of the aforementioned GOST, dispersion and closeness of the results characterize precision and trueness of the method. A notable feature of the GOST is that it states, that precision and trueness are evaluated under certain conditions.

In quality control of biologicals both biological (*in vivo* and *in vitro*) and analytical methods are used [2], standard deviation of the latter varies significantly (from 1,4 to 16%), whereas standard deviation of the former may be even much greater.

Biologicals are medicines with variable composition, therefore we lack knowledge about the true value and, as a consequence, have no etalon base.

The specificity of biologicals determines difficulties in metrological assurance of corresponding analytical methods. In drug analysis, and especially in the analysis of biologicals, the way of transferring measure units is represented not only by a reference standard [3, 4], but also by the analytical procedure in which it is used. Therefore, requirements (in specification) set up by one method (procedure) cannot be automatically used if method (procedure) is changed. The results of protein assay by Lowry and by spectrophotometry differ because they measure different parameters: the former method measures optical density due to aromatic amino acids and peptide bonds of the protein and the latter measures optical density due to only aromatic amino acids. In the case of protein assays the closeness to the conventional true value will be depend on similarity in amino acid composition of the tested protein and the protein used to plot calibration curve.

The background of biologicals quality control demonstrates that even unified methods might be called «different methods» and produce mismatched results if the methods are used at different facilities, and if non-identical equipment and reagents are used [4]. Special attention should be paid to the results consistency if different facilities produce the same (similar) products.

Another distinctive feature of biologicals consists in the fact that quite a high variability of the results of analytical methods used in their control is not negligible in comparison with the acceptable range of characteristics. The variability of methods must be taken into account during interpretation of the analysis results at the control points of the technological process and setting up of acceptance criteria for quality parameters [5].

The precision/ acceptable range ratio must be not less than 1:4 (e.g., according to ISO 4259), otherwise it might be necessary to repeat analysis multiple times in order to confirm that the parameter meets specification requirements - which happens in biologicals quality control.

Variability of results obtained by analytical methods dictates the need for maximum objective assessment of accuracy of methods, especially when dealing with critical quality parameters – the ones that are connected with biologicals efficacy and safety. Accuracy (precision and trueness) are determined during methods validation, and for their objective establishment it is important to use terms and approaches, described in GOST R ISO 5725 and ICH guidelines [7]. The proposed algorithm for precision assessment, which includes the obtaining of independent results from not less than 3 samples in the required concentration range, and triple (ideally – quintuple) replication of the analysis, allows to obtain impartial values; it is also recommended to use encoded samples [4, 6].

The use of this algorithm in assessment of precision of chemical and immunochemical methods of biologicals quality control (more than 10 quality parameters) allows us to use this characteristic for scientific proven comparison of the analysis results, obtained during certification or supervision, with the results, obtained by manufacturers.

It should be noted, that, according to our point of view, terms «validation» and «attestation» have different meanings: validation determines methods parameters, including precision and trueness, whereas attestation implies compliance with accuracy norms, which are not yet included in the biologicals quality control methods.

Precision assessment in accordance with the requirements of GOST R ISO 5725-2002 is important for metrological support of analytical methods. On the other hand, in order to obtain matching inter-laboratory results such assessment is feasible only after minimization of inter-laboratory differences in equipment, reagents, various stages of testing by a given method (procedure). Fulfillment of this aim requires most detailed description of the method and availability of reference standards. Recommendations [8] can be helpful in assessment of uncertainty of auxiliary procedures and in determining stages, at which it is possible to minimize the variability of results. According to the aforementioned Recommendations, methods of biologicals quality control should be considered empirical, therefore simple addition of all components, required for the assessment of uncertainty, is not enough. We believe it rational, that, according to IUPAC recommendations [9] on validation of analytical methods, the uncertainty of a method can be characterized by standard deviation of reproducibility. Unfortunately, this thesis is not reflected in domestic regulatory documents on validation [10, 11], which makes us think that they require an update in accordance with the foregoing premises.

Objective establishment of methods precision is a prerequisite for transition to statistical acceptance testing, as only unbiased opinion on method precision allows one to judge statistical manageability of both the production process and analytical work.

Mention should be made of the importance of such control for biologicals, since in production of biologicals the limits of the acceptable range are often identical to the methods precision. Statistical acceptance testing allows optimization of the price/quality ratio, ensuring economic feasibility of manufacturing, along with good quality of products.

To sum up, metrological support of analytical methods includes:

- a set of measures for the support of analytical conditions,
- precision assessment with regard to GOST R ISO 5725-2002,
- assessment of methods uncertainty by standard deviation of reproducibility,
- use of reference standards for analysis and intra-laboratory quality control,
- availability of highest accuracy methods.

REFERENCE

- [1] GOST R ISO 5725-1-2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 1. General principles and definitions. State standard of Russia, M., - 2002. – 23 p.
- [2] T.A. Bektimirov, V.V. Blokha, R.A. Volkova, V. Yu. Gavrilenkova, T.E. Elizarova, T.M. Kargina, D.T. Levy, N.I. Lonskaya, N.V. Medunitsyn, L.V. Minakova, N.A. Ozeretskovskiy, V.G. Petukhov, V.F. Runova, T.A. Sedova, I.V. Chernyakhovskaya, N.V. Shalunova, S.M. Shtanchaeva, E.V. Elbert. Methods of control of human biological medicinal products. Methodical guidelines. MG 4.1/4.2.588-96. – M, 1996. – 98 p.

- [3] R.A. Volkova, T.A. Bektimirov. Validations of methods used for control of microbiological medicinal products. *Pharmacy*. – 2008. – №5. – P. 12–15.
- [4] R.A. Volkova. Control of medicinal immunobiological products quality by chemical and immunochemical methods. Published summary of doctoral thesis in biology. – M. – 2009. – 36 p.
- [5] Adler Yu.P., Shper V.L. Do we know how to measure? Part 1. Where we have to stand. Partners and competitors. 2006. - № 5. – P.17-23.
- [6] T.A. Bektimirov, R.A. Volkova, N.V. Medunitsyn, A.A. Movsesyants, V.G. Petukhov, T.M. Kargina, V.Yu. Gavrilenkova, O.B. Ustinnikova, V.I. Malkova, E.V. Elbert. Validation of methods used for control of chemical and physico-chemical quality parameters of medicinal immunobiological products: organization, procedure and submission of results. Methodical guidelines 3.3.2.1886-04. – Москва. – 2004. – 39 c.
- [7] International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of analytical procedures. Text and Methodology, ICH Q2(R1). 2005, 13 p.
- [8] Eurachem/CITAC Guide, 2000. Quantifying uncertainty in analytical measurement. Eurachem 2000 second edition.
- [9] IUPAC 2002. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of analysis methods. *Pure appl.chem.* 2002, v.74, n 5, pp. 835-855.
- [10] Guideline on validation of methods used for drugs analysis. Edited by N.V. Yurgel, A.L. Mladentsev, A.V. Burdeyn, M.A. Get'man, A.A. Malin. M. – 2007. – 48 c.
- [11] RIS 61–2003 Recommendations on inter-state standardization. State System of Measurement. Accuracy, trueness and precision parameters of chemical assay.

О НЕОБХОДИМОСТИ РАЗРАБОТКИ МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Ермакова Е. В.¹, Корчагина Е. Н.¹, Варганов В. П.¹, Казарцев Я. В.¹

¹ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
тел. +7 (812) 323-96-39, e-mail: E.N.Korchagina@vniim.ru

Работа по созданию ГСО теплофизических свойств направлена на обеспечение эффективности реализации Приоритетных направлений развития науки, технологий и техники: «Рациональное природопользование», «Энергетика и энергосбережение», Закона РФ «Об обеспечении единства измерений», Федерального закона «Об энергосбережении», «Правил проведения сертификации угля» и соблюдения требований технических регламентов таможенного союза.

На базе лаборатории калориметрии ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (ВНИИМ) планируется разработка многопараметрических стандартных образцов (СО) теплофизических свойств, с прослеживаемостью к находящимся во ВНИИМ первичным эталонам, таким как эталон единиц энергии сгорания (ГЭТ 16-2010), эталон единицы количества теплоты в области калориметрии растворения и реакций (ГЭТ 133-2012), эталон единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ 154-2011), эталоны единицы плотности и кинематической вязкости жидкости (ГЭТ 18-2000 и ГЭТ 17-96), эталон единицы удельной теплоемкости (ГЭТ 60-74) и эталон единицы температуры (ГЭТ 34-2007). Работа планируется в трех основных направлениях:

1. разработка ГСО состава и свойств твердых, жидких и газообразных веществ для области калориметрии сжигания;
2. разработка ГСО температуры плавления (теплоты плавления, удельной теплоемкости);
3. разработка ГСО теплоты растворения.

В лаборатории калориметрии ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» на настоящий момент находятся два эталонных комплекса нового поколения для измерений в областях калориметрии сжигания и калориметрии растворения и реакций.

Государственный первичный эталон единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания (ГЭТ 16-2010) в 2010 утвержден в новом составе, в который вошли уникальные установки, такие как: новый жидкостный калориметр со статической бомбой «ВИМ», предназначенный для сжигания твердых и жидких веществ; новый газовый калориметр «КАТЕТ» и модернизированный жидкостный калориметр с газовой горелкой «В-06АК» – компаратор, а также усовершенствованная аппаратура для получения высокочистых органических веществ метрологического назначения и определения в них суммарной молярной доли примесей.

В 2012 году был утвержден комплекс Государственного первичного специального эталона единицы количества теплоты в области калориметрии растворения и реакций (ГЭТ 133-2012), основной составляющей которого является современный калориметр растворения и реакций с изотермической оболочкой, отвечающий современным требованиям к точности, применяемым в науке и промышленности.

1. ГСО состава и свойств твердых, жидких и газообразных веществ

Повышение уровня метрологического обеспечения (МО) всего парка средств измерений, участвующих в оценке соответствия продукции (энергоносителя) требованиям регламентов или стандартов, позволит обеспечить необходимую точность оценки качества всех видов топлив в теплоэнергетике, газовой, угольной, металлургической и нефтехимической промышленности и

уменьшить поставки некачественной продукции, снизить штрафные санкции за несоответствие измеренных и заявленных параметров качества.

Запланирована разработка 5 новых типов ГСО на основе: угля, высокочистой никотиновой кислоты, нефтепродукта, природного газа, попутного газа.

ГСО состава и свойств угля предполагается аттестовывать по удельной энергии сгорания, и по таким экологическим параметрам как массовая доля общей серы, содержание хлора, мышьяка, ртути, что соответствует международной практике выпускаемых Национальным Институтом стандартов и технологий (США) СО на основе твердых топлив, аттестованных по трем-четырем параметрам.

Важным направлением представляется разработка ГСО состава и свойств темных нефтепродуктов, в качестве которого может быть использован специально приготовленный имитатор данного вида энергоносителя, с аттестованными значениями таких параметров как высшая энергия сгорания, плотность, кинематическая вязкость.

Для области газообразных ГСО необходимо решение вопросов организации производства ГСО газовых смесей, аттестованных как по компонентному составу с применением газохроматографического метода с прослеживаемостью к эталону единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах (ГЭТ 154), так и по теплоте сгорания прямым калориметрическим методом на ГЭТ 16.

2. ГСО температуры плавления (теплоты плавления, удельной теплоемкости)

В настоящее время при проведении измерений в лабораторной медицине, биологии, фармацевтике, при контроле качества воздуха и воды большое значение уделяется проблемам, связанным с прослеживаемостью измерений к эталонам, поскольку достоверность данных измерений имеет особо важное значение для точной диагностики и контроля здоровья всего населения и, соответственно, повышения качества жизни.

Для решения задач МО приборов для определения температуры плавления лекарств, работающих в диапазоне +25...+375 °С с пределом допускаемой погрешности $\pm 0,9$ °С, запланирована разработка 4 новых ГСО на основе бензойной кислоты, ванилина, фенацетина, кофеина.

Разработка СО высокочистых органических веществ, аттестованных криометрическим методом по степени чистоты с температурой плавления в диапазоне 120..520 К и содержанием примесей от 0,005 до 0,05 мол % (при значении расширенной неопределенности в пределах 0,001 ÷ 0,01 мол %) позволит организовать их применение в качестве метрологических средств для поверки и калибровки большого парка отечественных и импортных средств измерений (СИ) температуры плавления, применяемых в химико-фармацевтической, пищевой и биологической отраслях промышленности.

Кроме основной аттестуемой характеристики – температуры плавления - разрабатываемые ГСО могут также являться носителями таких свойств, как удельная теплоемкость и теплота плавления с прослеживаемостью к соответствующим эталонам.

Разработка ГСО теплоты растворения

Калориметрия растворения и химических реакций может использоваться для решения самого широкого круга современных научных и технических проблем. Изучения процессов растворения, смешения, а также непосредственное измерение тепловых эффектов химических реакций необходимы для химической, нефтехимической, фармацевтической отраслей промышленности, при обработке пищевых продуктов и т.д. Калориметрия растворения применяется при проведении научных исследований в области биохимии и медицины, например, изучаются тепловые эффекты, сопровождающие ферментативные реакции, фотосинтез, размножение бактерий и др.

Современная термохимия включает производство разнообразной прецизионной калориметрической аппаратуры. Выпускаемые серийно в ряде стран микрокалориметры отличаются высокой чувствительностью, большой продолжительностью измерений и широко применяются при определении небольших тепловых эффектов и теплот медленных реакций, недоступных ранее для прямого термохимического изучения (гидролиз сложных эфиров, этерификация, гидратация оксидов и др.).

Разработка новых ГСО теплоты растворения позволит повысить уровень МО современных калориметров растворения и химических реакций.

Запланирована разработка двух новых ГСО для экзотермических и эндотермических реакций.

ABOUT THE NECESSITY OF DEVELOPING THE MULTIPARAMETRIC REFERENCE MATERIALS OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES

Ermakova E. V.¹, Korchagina E. N.¹, Varganov V. P.¹, Kazartsev Y. V.¹

¹ "D.I. Mendeleev Institute for Metrology"
190005, Russia, St. Petersburg, Moskovsky pr., 19
tel. +7 (812) 323-96-39, e-mail: E.N.Korchagina@vniim.ru

A work on developing the certified reference materials (CRMs) of thermophysical properties is aimed to ensure the effective implementation such priority directions in science, technology and engineering as "The rational use of natural resources", "Energy and energy saving", Federal Laws "On ensuring the uniformity of measurements" and "On Energy Saving", "The rules for coal certification" and compliance of technical regulations of the Customs Union.

Development of multiparametric reference materials of thermophysical properties is planned on the basis of calorimetric laboratory of "D.I. Mendeleev Institute for Metrology" (VNIIM), with traceability to the primary standards located at VNIIM: Standard of combustion energy units (GET 16-2010), Standard of the units of heat quantity in the field of solution and reaction calorimetry (GET 133-2012), Standard of the units of mole fraction and mass concentration of components in gases (GET 154-2011), Standards of the units of density and kinematic viscosity of liquids (GET 18-2000 and GET 17-96), Standard of specific heat capacity units (GET 60-74) and Standard of temperature unit (GET 34-2007).

The work is planning in three main directions:

1. development of CRMs of composition and properties on the base of solid, liquid and gaseous substances for the field of combustion calorimetry;
2. development of CRMs of melting temperature (heat of melting, specific heat capacity);
3. development of CRMs of the heat of solution.

At the moment in the calorimetric laboratory of VNIIM there are two new-generation standard complexes for measurements in the fields of combustion calorimetry and of solution and reactions calorimetry.

The State primary standard of the units of combustion energy, specific combustion energy and volumetric combustion energy (GET 16-2010) was approved in 2010 and now includes such unique equipment as: a new liquid calorimeter with a static bomb "VIM", intended for combustion of solid and liquid substances; a new gas calorimeter "KATET" and a modernized liquid calorimeter with a gas burner "B-06AK" and also an improved apparatus for obtaining high-purity organic substances for metrological purposes and determining the total molar fraction of impurities in it.

A new complex of state primary special standard of the units of heat quantity in the field solution and reaction calorimetry (GET 133-2012) was approved in 2012. The main part of this complex is a modern standard calorimeter of solution and reactions with isothermal jacket which responds the modern requirements to the accuracy applied in science and industry.

1. CRMs of composition and properties of solid, liquid and gaseous substances

Improving the metrological assurance level of all park of measuring instruments engaged in the conformity assessment of products (energy source) with the requirements of regulations or standards, will allow to provide the required accuracy of estimation of quality of all types of fuels in heat power engineering, gas, coal, steel and petrochemical industries and will reduce the penalties for non-compliance of measured and declared quality parameters.

Development of new five types of CRMs on the base of coal, high-purity nicotinic acid, oil-product, natural gas, associated gas is planned.

CRMs of composition and properties of coal is expected to be certified by the specific combustion energy and also by such ecological parameters as mass fraction of total sulfur, content of chlorine, arsenic,

mercury, what corresponds to international practice of production of CRMs based on solid fuels and certified by three or four parameters at National Institute of Standards and Technology (NIST, USA).

An important direction is in developing the CRMs of composition and properties of black oil products, which can be done from specially prepared imitator of this type of energy source, with certified values of such parameters as the superior calorific value, density and kinematic viscosity.

For the field of gaseous CRMs issues in organization of production CRMs of gas mixtures certified by component composition using a gas chromatographic method with traceability to the Standard of the units of mole fraction and mass concentration of the components in gases (GET 154) and by the energy of combustion using direct calorimetric method on GET 16 need to be found.

2. CRMs of melting temperature (heat of melting, specific heat capacity)

Currently in medicine, biology, pharmacy, for monitoring air and water quality, much importance is pointed to issues related to the traceability of measurements to the Standards.

Development of four new CRMs based on benzoic acid, vanillin, phenacetin, caffeine is planned to solve the problems of metrological assurance of instruments for determination of medicines melting point working in a range of +25 ... +375 °C with a maximum permissible error of (± 0.9) °C.

The development of CRMs of high-purity organic matters certified by the degree of purity using cryometric method with a melting point in the range 120..520 K and impurity content from 0.005 to 0.05 mol % (the value of the expanded uncertainty within $0,001 \div 0,01$ mol %) will allow to organize their application as metrological means for verification and calibration of a large park of domestic and foreign melting temperature measuring instruments used in the chemical, pharmaceutical, food and biological industries.

Besides the main certified characteristic (melting point) these types of CRMs can be also certified by the specific heat capacity and heat of melting with traceability to the corresponding Standards.

3. CRMs of the heat of solution

Calorimetry of solution and chemical reactions may be used to solve a wide range of current scientific and technical problems. The study of dissolution and mixing processes, as well as direct measurement of the thermal effects of chemical reactions is necessary for the chemical, petrochemical and pharmaceutical industries, in food processing, etc. Solution calorimetry is used for scientific researches in the field of biochemistry and medicine, for example, thermal effects accompanying the fermentative reactions, photosynthesis and bacterial reproduction are studying.

Modern thermochemistry implements the production of various types of precision calorimeters. Microcalorimeters produced commercially in some countries are characterized by high sensitivity and a long duration measurements and are widely used when determining small thermal effects and heats of slow reactions, which previously were inaccessible for direct thermochemical studies (hydrolysis of esters, esterification, hydration of oxides, etc.).

Development of new CRMs of the heat of solution will allow increase the level of metrological assurance of modern solution and chemical reactions calorimeters.

Development of two new CRMs for exothermic and endothermic reactions is planned.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ПРЕДПРИЯТИЙ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Котляревская Э.Н., Чиканцева Е.И., Ерхова О.В.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
тел.: +7 343 228-18-97 e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Закон РФ «Об обеспечении единства измерений» [1] определил стандартные образцы (СО) как образцы вещества (материала) с установленными по результатам испытаний значениями одной и более величин, характеризующих состав или свойство этого вещества (материала).

Особая роль принадлежит СО в метрологическом обеспечении количественного химического анализа, поскольку только их применение позволяет обеспечить сопоставимость и достоверность результатов измерений в этой специфической области измерений.

ГОСТ 8.315–97 [2] установил категории СО, определяющие уровень их признания (международные, государственные, отраслевые и стандартные образцы предприятия) и отнес стандартные образцы предприятия (СОП) к самостоятельной категории, разрабатываемые и утверждаемые на предприятии (в организации).

Сфера применения СОП охватывает предприятия (организации), на которые распространяется административные полномочия служб предприятия (организации), утвердившего СОП. Применение СОП за пределами деятельности предприятия, его утвердившего, может быть допущено по решению заинтересованного предприятия.

Преимуществом СОП является оперативность их создания непосредственно на предприятии, располагающим необходимыми условиями. При этом появляется возможность учесть особенности и задачи конкретной лаборатории. Немаловажным фактором выступает экономическая целесообразность.

Значительную роль СОП играют в метрологическом обеспечении спектральных методов измерений, где особенно важна близость применяемых стандартных образцов к анализируемым пробам, что не всегда могут обеспечить Государственные стандартные образцы (ГСО). СОП, разработанные с учетом особенностей контролируемых объектов, конкретных типов средств измерений, могут применяться для градуировки средств измерений, контроля стабильности их градуировочных характеристик, контроля точности результатов измерений.

В отраслевом реестре, который ведет метрологическая служба института, порядка шестнадцати тысяч СОП. Свыше 70 % из них составляют СОП для спектральных методов анализа; 25 % - стандартные образцы для химических методов анализа; остальные - стандартные образцы для контроля физико-химических, механических свойств таких материалов как огнеупоры, пропанты и др. В таблице приведена характеристика СОП по видам материалов.

Таблица № 1

Характеристика СОП по видам материалов

Материал	Количество СОП, %
Стали	50
Чугуны	6
Ферросплавы	7
Сплавы прецизионные, никелевые	12
Руды	8
Огнеупоры, флюсы, шлаки	10
Прочие	7

Таковыми крупными металлургическими комбинатами, как ОАО «Северсталь», ОАО «ЕВРАЗ ЗСМК», ЗАО «ВМЗ «Красный Октябрь» разработаны и успешно применяются по несколько сотен типов СОП.

Порядок испытаний и метрологической экспертизы стандартных образцов предприятия регламентирован рядом нормативных документов [3–5], в том числе разработанной институтом Рекомендацией М 25–2012 [6], и включает следующие стадии:

- составление технического задания на разработку;
- научно-исследовательские и экспериментальные работы по разработке и изготовлению СОП, включающие приготовление материала, исследование его однородности и стабильности;
- испытания СОП, то есть установление его метрологических характеристик;
- составление отчета о разработке и испытании СОП;
- метрологическая экспертиза документации по разработке, изготовлению и испытанию СОП, то есть анализ и оценка правильности установления метрологических требований к СОП;
- утверждение и регистрация СОП в отраслевом реестре.

Основным способом испытания СОП является дифференциальная аттестация, когда передача размера величин, характеризующих содержание или свойство компонента, от соответствующих стандартных образцов утвержденных типов.

Это дает возможность обеспечить метрологическую согласованность СОП за счет их привязки к аттестованным характеристикам СО утвержденных типов; снизить необходимый объем измерительной информации для испытания СОП; а также обеспечить прослеживаемость к СО утвержденного типа [7]. Кроме того, прослеживаемость обеспечивается использованием для испытаний стандартизованных и аттестованных методик измерений, поверенных средств измерений, а также наличием установленных норм точности [8].

Следует отметить, что в ряде практических ситуаций не удается найти СО утвержденного типа с требуемыми характеристиками для передачи измерительной информации к разрабатываемому СОП. Для таких случаев Рекомендацией М 25–2012 [6] предусмотрена схема испытания путем выполнения нескольких серий измерений аттестуемых характеристик СОП стандартизованными и аттестованными методиками химического анализа. При этом должен быть обеспечен контроль точности, например с помощью аттестованной смеси.

Рассмотренные выше схемы предусматривают использование химических методов, в том числе и для СОП, предназначенных для физических методов измерений.

Учитывая трудоемкость и длительность химических методов анализа, а также высокую потребность современных аналитических служб в СОП для физических методов измерений Рекомендацией М 25–2012 [6] предусмотрена схема испытаний СОП физическими методами. Эта схема, позволяющая существенно сократить сроки и затраты на испытания СОП, получила широкое распространение на предприятиях металлургического и машиностроительного комплексов. Она также применяется и в зарубежной практике.

Распространенная в настоящее время практика приобретения предприятиями импортных измерительных комплексов для спектрального и рентгеноспектрального анализа совместно с СО зарубежного выпуска привела к необходимости их узаконения на территории РФ. Порядок допуска к применению таких образцов установлен ГОСТ 8.315–97 [2], в соответствии с которым по заявке предприятий институт проводит метрологическую экспертизу документации на зарубежный СО с целью проверки соответствия его метрологических характеристик требованиям, предъявляемым к национальным СОП, применяемым в Российской Федерации. При положительных результатах утверждает его в качестве СОП зарубежного выпуска и оформляет соответствующее заключение и паспорт.

В отраслевом реестре уже более 500 СОП зарубежного выпуска, допущенных к применению, в частности, на ОАО «Уральская сталь», ОАО «Северсталь», ОАО «Выксунский металлургический завод».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».
- [2] ГОСТ 8.315–97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004/
- [3] МИ 2838–2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие требования к программам и методикам аттестации.
- [4] МИ 3112–2008 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание и оформление отчета о разработке/
- [5] МИ 2608–2000 Государственная система обеспечения единства измерений. Содержание и оформление технической документации на отраслевые стандартные образцы и стандартные образцы предприятий. Общие требования.
- [6] М 25–2012 Разработка стандартных образцов предприятия материалов металлургического производства.
- [7] МИ 3174–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Установление прослеживаемости аттестованных значений стандартных образцов.
- [8] М 20–2010 Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии.

REFERENCE MATERIALS IN HOUSE OF METALLURGICAL COMPLEX MATERIALS

Kotlyarevskaya E.N., Chikantseva E.I., Erkhova O.V.

The Institute for Certified Reference Materials
13-a, Ulyanovskaya str., Ekaterinburg, Russia, 620057
tel.: (343) 228-18-97 e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

The order of metrological examination and certification of reference materials in house of metallurgical production materials is stated. The standards of elaboration, content & official registration of papers for reference materials in house in conformity with modern metrological standards have been considered.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ, СОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИЕ ТОКСИКАНТЫ, В РАБОТЕ КОНТРОЛИРУЮЩИХ СЛУЖБ

Лунёв М.И., Чиликина Л.Ю., Василенко В.В., Кочеткова Д.Л.

ВНИИ агрохимии им.Д.Н.Прянишникова
127550, Российская Федерация, г.Москва, ул. Прянишникова, д.31А
тел. +7 499 976-25-44; e-mail: milunev@yandex.ru

Контроль состояния окружающей природной среды и сертификационные испытания сырья, кормов и пищевой продукции предполагает определение в контролируемых объектах загрязняющих веществ различного химического состава. Значительное место среди них занимают органические соединения как антропогенного, так и биогенного происхождения, которые выступают в определенных ситуациях в качестве экологических и (или) санитарно-гигиенических токсикантов. К ним относятся пестициды, микотоксины, нефтепродукты, фенолы, полициклические ароматические углеводороды и другие вещества.

При организации и проведении аналитических работ важную роль играет обеспеченность лабораторий стандартными образцами (СО) состава и свойств веществ. Важными характеристиками СО являются их однородность [1] и стабильность [2]. Из органических токсикантов наиболее широко представлены СО состава пестицидов – всего около 200 наименований. Такие образцы выпускаются в виде действующих веществ пестицидов или состава их растворов и имеют статус либо государственных стандартных образцов (ГСО), либо стандартных образцов предприятия (СОП). В настоящее время используется примерно по 100 наименований каждого из этих видов СО.

Для контроля содержания полихлорбифенилов (ПХБ) применяется ГСО совола, который включает ряд индивидуальных бифенилов (№№ 52,101,138,153). В качестве внутреннего стандарта в таких анализах используется стандартный образец ПХБ №119.

Состав СО в виде растворов зачастую зависит от метода анализа, в котором этот образец используется. Так, СО микотоксинов для ТСХ, как правило, выпускают в смеси растворителей бензол-ацетонитрил, а для метода ВЭЖХ – только в ацетонитриле с более высокой концентрацией токсикантов. Определение нефтепродуктов в воде и других объектах методом ИК-спектрофотометрии выполняют с применением ГСО нефтепродуктов в четыреххлористом углеороде, а методом флуориметрии – в гексане.

В практике аналитических лабораторий наряду с СО индивидуальных веществ используются СО состава таких объектов, как почва, пищевая и сельскохозяйственная продукция. При проведении экотоксикологического и испытательного контроля, в частности, бывают востребованы образцы состава почв и сельскохозяйственной продукции с аттестованным содержанием хлорорганических пестицидов как наиболее характерного класса органических загрязняющих веществ в этих объектах.

При проведении аналитических работ в контролирующих службах обязательным этапом является контроль их качества (внешний и внутрिलाбораторный), при котором наряду со стандартными образцами состава контролируемых компонентов используются образцы-матрицы с аттестованным содержанием этих компонентов [3]. В случае пестицидов и микотоксинов приходится сталкиваться с методологическими и методическими сложностями, которые возникают при подготовке и практическом использовании образцов почв и пищевой продукции (муки, сухого молока и др.) с внесением указанных токсикантов [4]. Эти сложности определяются многими факторами, среди которых определяющую роль играет химическая нестабильность органического токсиканта и его связывание компонентами матрицы. Динамика разложения и других превращений вещества зависит от его химической природы, свойств матрицы, условий сохранения образца. Сорбция токсикантов изменяется во времени, при этом, как правило,

увеличиваются доля прочносвязанной формы и степень образования так называемых «прочносвязанных» остатков [5].

Таким образом, методологические и методические особенности производства и практического применения таких образцов обусловлены сложным составом матрицы и нестабильностью состояния и содержания контролируемого вещества в матрице. И если, например, по составу почвы разработаны и действуют десятки отечественных ГСО и отраслевых стандартов (ОСО), то по содержанию хлорорганических пестицидов в почвенной матрице соответствующие стандарты пока не существуют. В качестве промежуточного этапа представляется целесообразной отработка методики приготовления таких «матричных» стандартов, включая оценку стабильности контролируемого параметра во времени, и разработка методики их использования.

В качестве примера рассмотрены результаты изучения стабильности наиболее характерных хлорорганических токсикантов в почве. Были проведены опыты по изучению динамики содержания хлорорганических веществ 4,4'-ДДТ (ДДТ) и гамма-ГХЦГ (ГХЦГ) в дерново-подзолистой супесчаной почве при различных условиях ее хранения. Было внесено по 0,2 и 1,0 мг изучаемых веществ на 1 кг сухой почвы, которая в воздушно-сухом состоянии хранилась при комнатной температуре (18-20°C) и в холодильной камере (4-6°C). Анализ проб почвы проводили в день внесения ДДТ и ГХЦГ и в различные сроки после внесения (таблица). Повторность опыта 6-кратная.

Таблица.

Динамика содержания 4,4'-ДДТ и гамма-ГХЦГ в воздушно-сухой дерново-подзолистой супесчаной почве при различных условиях хранения

Срок отбора проб, сут.	Токсикант	Содержание токсикантов (мг/кг) по вариантам			
		комнатная температура		пониженная температура	
		0,2 мг/кг (внесено)	1,0 мг/кг (внесено)	0,2 мг/кг (внесено)	1,0 мг/кг (внесено)
2(часа)	ДДТ	0,13	0,96	-	-
	ГХЦГ	0,20	1,13	-	-
3	ДДТ	0,09	0,68	0,10	0,80
	ГХЦГ	0,12	0,74	0,14	0,83
10	ДДТ	0,08	0,64	0,11	0,80
	ГХЦГ	0,13	0,73	0,16	0,83
20	ДДТ	0,07	0,60	0,10	0,73
	ГХЦГ	0,12	0,72	0,13	0,79
30	ДДТ	0,06	0,46	0,09	0,65
	ГХЦГ	0,12	0,70	0,14	0,85
75	ДДТ	0,04	0,48	0,07	0,63
	ГХЦГ	0,10	0,73	0,12	0,79
150	ДДТ	0,02	0,38	0,05	0,55
	ГХЦГ	0,08	0,60	0,10	0,61

Как следует из данных, представленных в таблице, фактор времени и температурный режим хранения проб существенно сказываются на остаточном содержании токсикантов. Уже в первый период (3 суток) их определяемое количество снизилось на 20-40%. В последующий период происходило постепенное снижение содержания ДДТ и ГХЦГ, но не так интенсивно, как в первые 3 суток. При этом скорость изменения концентрации ДДТ была несколько выше, чем ГХЦГ, и этот процесс был более выраженным для обоих токсикантов при комнатной температуре, чем в условиях холодильной камеры.

Таким образом, полученные результаты указывают на очевидную нестабильность контролируемых параметров в почве. Использование подобной схемы для разработки СО практически невозможно, необходимы иные подходы для решения этой задачи как для почв, так и для аналогичных им по сложности состава объектов.

В итоге можно рассматривать два принципиальных варианта приготовления образцов с аттестованным содержанием органических токсикантов. Первый предусматривает использование естественно загрязненного анализируемым веществом материала (например, почва-пестицид), в котором необходимо определять и его однородность, и стабильность загрязняющего компонента. По второму варианту образец предлагается в виде набора, в который входит навеска матрицы (почва и др.) и фиксированное количество анализируемого токсиканта в виде раствора или на инертном носителе (например, на кварцевом песке). Для второго варианта разрабатывается подробная инструкция по приведению образца в рабочее состояние, которая регламентирует процедуру смешивания компонентов, временной режим хранения образца и проведения экстракции [6]. Второй вариант приготовления «матричного» образца был использован при проведении межлабораторного контроля качества аналитических работ в лабораториях агрохимической службы. По единой схеме были приготовлены стандартные образцы, в которых на искусственную матрицу (песок) наносили такие пестициды, как хлорорганика, фосфорорганика, пиретроиды, сим-триазины. Стабильность пестицидов сохранялась в течение 1,5-2 месяцев. Пестициды на матрице вносили непосредственно в анализируемые пробы почвы, что позволяло избежать неоднородности образцов, пробы почвы были приготовлены из однородных ГСО почв. Смешивание с почвой производили непосредственно перед проведением анализов. Наиболее оптимальные результаты контроля качества аналитических работ получены при использовании образцов, содержащих альфа- и гамма-изомеры ГХЦГ.

Предлагаемые подходы требуют дальнейшей методической проработки и проведения исследований, которые позволят выработать алгоритм достижения стабильности контролируемого параметра в почвенных образцах с целью последующего утверждения соответствующих ГСО.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 8.531-2002 ГСИ. Стандартные образцы монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.
- [2] Р 50.2.031-2003 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценки характеристики стабильности.
- [3] РД52.18.103-86. Методические указания. Охрана природы. Почвы. Оценка качества аналитических измерений содержания пестицидов и токсичных металлов в почве.
- [4] Лунёв М.И., Чиликина Л.Ю., Поповичева Л.Л., Василенко В.В. Методическое и материально-техническое обеспечение аналитических работ при определении органических токсикантов в сельскохозяйственной продукции, сырье и природных объектах. Материалы межд. конф. «Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и сельскохозяйственного сырья». М., 2003. С.111-112.
- [5] Лунёв М.И. Пестициды и охрана агрофитоценозов. М.: Колос, 1992. - 270 с.
- [6] Временные методические указания по контролю качества аналитических работ при определении остаточных количеств пестицидов в почве и растениях. М.: ЦИНАО, 1985. – 52 с.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF SOILS CONTAINING ORGANIC TOXICANTS BY CONTROLLING SERVICES

Lunev M.I., Chilikina L.Yu., Vasilenko V.V., and Kochetkova D.L.

Pryanishnikov Research Institute of Agricultural Chemistry
Russian Academy of Agricultural Sciences,
.Pryanishnikov str. 31a, Moscow, 127550 Russia
tel. +7 499 976-25-44 e-mail: milunev@yandex.ru

The control of natural environment and the certification tests of raw materials, forages, and foods involve determining pollutants of different chemical nature in the controlled objects. An important place among these pollutants is occupied by organic compounds of anthropogenic and biogenic origin, which act as environmental and (or) sanitary toxicants under certain conditions. These are pesticides, mycotoxins, oil products, phenols, polycyclic aromatic compounds, and other compounds.

The supply of laboratories with certified reference materials (CRMs) of composition and properties is essential for the organization and implementation of analytical works. Important characteristics of CRMs are their homogeneity [1] and stability [2]. Most CRMs for organic toxicants are pesticides: their list includes about 200 names. These materials are produced as active ingredients of pesticides or their solutions; they have the status of state certified reference materials (SCRMs) or in-plant certified reference materials (ICRMs). About 100 CRMs of each type are presently used.

The SCRM of sovol used for the control of polychlorobiphenyls (PCBs) contains a number of individual biphenyls (nos. 52, 101, 138, and 153). The reference material PCB 119 is used as an internal standard in such analyses.

The composition of CRM solutions frequently depends on the method of analysis for which they are used. CRMs of mycotoxins are usually produced in benzene–acetonitril solutions for TLC and only in acetonitril solutions with higher concentrations of toxicants for HPLC. State CRMs of oil products in carbon tetrachloride are used for the determination of oil products in water and other objects by IR spectrophotometry, and their hexane solutions are used for the method of fluorimetry.

Along with the CRMs of individual compounds, CRMs of soils, foods, and agricultural products are used in the practice of analytical laboratories. In particular, reference materials of composition for soils and agricultural products with the certified contents of chlorinated organic pesticides as the most typical class of organic pollutants in these objects are necessary in the ecotoxicological and control tests.

Analytical work in the control services necessarily involves the (external and interlaboratory) control of their quality; along with the CRMs of the controlled components, matrix reference materials with the certified contents of these components are used for this purpose [3]. In the case of pesticides and mycotoxins, methodological problems arise at the preparation and practical use of soil and food (flour, dry milk, and other) samples with the additions of these toxicants [4]. These problems are related to many factors, the main of which are the chemical instability of the organic toxicant and its binding to the matrix components. The dynamics of decomposition and other transformations of a substance depends on its chemical nature, matrix properties, and storage conditions. The sorption of toxicants varies with time, which is usually accompanied by an increase in the portion of the strongly bound form and the formation of so-called strongly bound residues [5].

Thus, the methodological features of the production and practical use of these materials are related to the complex composition of the matrix and the instability of the state and content of the controlled components in the matrix. Tens of Russian state and in-plant CRMs have been developed and are in use for soil composition, while no analogous materials have yet been made for the contents of chlorinated organic pesticides in the soil matrix. As an intermediate stage of their development, it is advisable to elaborate a procedure for the preparation of such matrix materials, including the assessment of stability of the controlled parameter in time and the procedure of use.

The results of studying the stability of the most typical chlorinated organic toxicants in the soil were considered as an example. The dynamics of chlorinated organic compounds 4,4'-DDT (DDT) and γ -HCH (HCH) in loamy sandy soddy-podzolic soil was studied under different storage conditions. The tested compounds were added to the dry soil at rates of 0.2 and 1.0 mg/kg and stored at room temperature (18–20°C) and in a cooling room (4–6°C). The soil was analyzed on the day of application and at some time intervals (Table). Experiments were performed in 6 replicates.

Table.

Dynamics of 4,4'-DDT and γ -HCH in air-dry loamy sandy soddy-podzolic soil under different storage conditions

Storage time (days)	Toxicant name	Contents of added toxicants in the treatments (mg/kg)			
		room temperature		low temperature	
		0.2 mg/kg	1.0 mg/kg	0.2 mg/kg	1.0 mg/kg
2 hours	DDT	0.13	0.96	-	-
	HCH	0.20	1.13	-	-
3	DDT	0.09	0.68	0.10	0.80
	HCH	0.12	0.74	0.14	0.83
10	DDT	0.08	0.64	0.11	0.80
	HCH	0.13	0.73	0.16	0.83
20	DDT	0.07	0.60	0.10	0.73
	HCH	0.12	0.72	0.13	0.79
30	DDT	0.06	0.46	0.09	0.65
	HCH	0.12	0.70	0.14	0.85
75	DDT	0.04	0.48	0.07	0.63
	HCH	0.10	0.73	0.12	0.79
150	DDT	0.02	0.38	0.05	0.55
	HCH	0.08	0.60	0.10	0.61

It can be seen that the time and temperature of storage significantly affect the content of residual toxicants. Already in the initial period (after 3 days) of storage, it decreased by 20–40%. Then, the contents of DDT and HCH gradually decreased, although less intensively than in the first three days. The rate of concentration changes for DDT was slightly higher than that for HCH; at the room temperature it was higher than in the cooling room for both toxicants.

Thus, the obtained results indicate the obvious instability of the controlled parameters in the soil. This design is unfeasible for the development of reference materials; the problem requires different approaches for soils and objects of similarly complex compositions.

Eventually, two main methods can be used for the preparation of materials with the certified contents of organic toxicants. One of these methods involves the use of material naturally contaminated with the analyzed substance (e.g., soil with a pesticide), for which the heterogeneity and stability of the contaminant component are determined. In the other method, the CRM represents a kit containing the matrix (e.g., a soil sample) and the fixed amount of the analyzed toxicant in solution or on an inert carrier (e.g., quartz sand). In the latter case, a detailed instruction is developed to make the CRM operational, which regulates the mixing of components, the time of storage, and the extraction procedure [6]. The second method of preparing matrix CRMs was used in the interlaboratory comparison tests for the quality control of analytical procedures in laboratories of agrochemical service. Reference materials were prepared using a common procedure: chlorinated and phosphorylated organic pesticides, pyrethroids, and sym-triazines were applied on an artificial matrix (sand). The pesticides remained stable for 1.5–2 months. Pesticides on the matrix were directly added to the soil sample to be analyzed, which allowed avoiding problems related to heterogeneity, because soil samples were prepared from homogeneous soil SCRM.

Pesticides were mixed with the soil directly before the analysis. The best results in the quality control of analytical procedures were obtained at the use of the samples containing α and γ isomers of HCH.

The proposed approaches require further methodological elaboration and investigation for the development of algorithm to reach the stability of controlled parameter in soil samples in order to approve the corresponding SCRM.

REFERENCES

- [1] GOST 8.531-2002 State system for ensuring the uniformity of measurements Reference materials of composition of solid and disperse materials Ways of homogeneity assessment
- [2] R 50.2.031-2003 State system for ensuring the uniformity of measurements. Procedure for assessing the stability parameters.
- [3] RD 52.18.103-86. Methodological guidelines. Nature protection. Soils. Quality assessment of analytical measurements of pesticides and toxic metals in the soil.
- [4] Lunev M.I., Chilikina L.Yu., Popovicheva L.L., and Vasilenko V.V. Methodological, material, and technical support of analytical works at the determination of organic toxicants in agricultural products, raw materials, and natural objects. International conference «Modern Instrumental Supply and Methods of the Analysis of Soils, Forages, Plants, and Raw Materials», Moscow, 2003. P. 111–112.
- [5] Lunev M.I. Pesticides and Protection of Agrophytocenoses. Moscow, Kolos, 1992. - 270 p.
- [6] Provisional Methodological Guidelines on the Quality Control of Analytical Works at the Determination of Residual Pesticides in Soils and Plants. Moscow, TsINAO, 1985. – 52 p.

**ОТРАСЛЕВЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ».
ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ, ПОЛОЖЕНИЕ ДЕЛ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ.**

Максимова И.М., Карпюк Л.А.

Высокотехнологический научно-исследовательский институт
неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара
(ОАО «ВНИИИМ»)
123060, Российская Федерация, г. Москва, а/я 369
тел./факс: +7 499 190-83-74 email: imax@bochvar.ru

**BRANCH REFERENCE MATERIALS
AT THE ENTERPRISES OF «ROSATOM» STATE CORPORATION.
HISTORY OF DEVELOPMENT CURRENT SITUATION, PROSPECTS FOR
DEVELOPMENT**

Maksimova I.M., Karpyuk L.A.

Academician A.A. Bovchar High-Technology
Scientific Research Institute of Inorganic Materials
(OJSC «VNIINM»)
123060, Russian Federation, Moscow, p/o box 369
tel./fax: +7 499 190-83-74 email: imax@bochvar.ru

Обеспечение единства измерений [1] в Госкорпорации «Росатом» является не только вопросом успешного развития предприятий отрасли при контроле качества продукции, но и залогом обеспечения гарантий безопасного функционирования всех систем производства, эксплуатации и утилизации ядерных материалов и радиоактивных веществ.

Для обеспечения единства измерений необходимы средства измерений (СИ), аттестованные методики измерений, а также стандартные образцы (СО), используемые для контроля правильности измерений, калибровки и поверки СИ.

В метрологической практике Госкорпорации «Росатом» отраслевые стандартные образцы (ОСО) оформились в качестве официально признанной метрологической категории более 25 лет назад. Это является свидетельством того, что СО являются очень важным элементом метрологического обеспечения измерений атомной отрасли. В настоящее время реестр ОСО насчитывает более 270 действующих СО.

Основным органом по разработке, выпуску, экспертизе документации, утверждению, применению и надзору за выпуском ОСО в отрасли является Центральная головная организация метрологической службы ГК «Росатом» (ЦГОМС). Она создана почти 30 лет назад в структуре Института неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара.

Целью доклада является обзор истории, существующего положения дел и развития системы отраслевых стандартных образцов.

В докладе дана оценка ситуации с практикой применения и обеспеченностью ГСО и ОСО предприятий корпорации «Росатом».

Описано применение ГСО и ОСО в межлабораторных сличительных испытаниях.

Намечены пути совершенствования и развития системы отраслевых стандартных образцов в свете современных требований.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ КАК ОСНОВА ФАРМАКОПЕЙНОГО АНАЛИЗА

Миронов А.Н., Сакаева И.В., Саканян Е.И., Шемерянкина Т.Б.

ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
127051, Российская Федерация, г. Москва, Петровский бульвар, д.8
тел. +7 495 214-61-23 e-mail: Tatyana_shemer@mail.ru

Развитие фармацевтического анализа неразрывно связано с внедрением в его практику стандартных образцов. В настоящее время при оценке качества лекарственных субстанций и препаратов в мировой практике используются более 5000 стандартных образцов лекарственных веществ и их примесей. Становление и совершенствование национальной системы стандартизации лекарственных средств невозможно без наличия стандартных образцов, поэтому изучение вопросов их разработки и использования в практике зарубежного и отечественного фармацевтического анализа представляется достаточно актуальным.

Современная практика фармацевтического анализа предъявляет все более жесткие требования к методам и методикам, используемым при оценке качества лекарственных средств (ЛС). Немаловажная роль в совершенствовании фармацевтического анализа, наряду с использованием современных методов физико-химического анализа, отводится внедрению стандартных образцов качества ЛС.

С точки зрения фармакопейного анализа *стандартные образцы* – это вещества или смеси веществ с установленными значениями аттестуемых характеристик, с которыми приводят сравнение лекарственных средств [2].

Аттестованный стандартный образец – это стандартный образец, к которому прилагается документация, выданная официальным уполномоченным органом, в котором представлены одно или несколько значений специфических свойств, с указанием соответствующей неопределенности и прослеживаемости, полученных валидированными (аттестованными) методами [6].

Изучение материалов ведущих зарубежных фармакопей: Международной (МФ), Европейской (ЕФ), Американской (ФСША) и Японской (ЯФ) позволило сделать заключение о том, что ФСША следует отнести к числу лидеров в области создания СО. В настоящее время она располагает фондом СО, насчитывающим порядка 2900 наименований. При этом почти половину из них составляют СО примесей лекарственных веществ.

Международная фармакопея приступила к созданию банка СО гораздо позднее, а затем к этому процессу подключились и другие фармакопеи. [4]

В 1975г. Экспертный комитет ВОЗ по нормативным требованиям к фармацевтическим препаратам составил «Общие руководства по утверждению эталонных химических субстанций (стандартных образцов), обращению с ними и их дистрибуции». Данные руководства ставили своей целью поощрение сотрудничества и гармонизацию между различными национальными и региональными органами, ответственными за фонды эталонных химических субстанций (стандартных образцов). Эта задача по-прежнему актуальна. Изготовление эталонной химической субстанции должно осуществляться в соответствии с требованиями к системам обеспечения качества, включая принципы надлежащей производственной практики (GMP) и надлежащей практики лабораторного контроля (GLC).

Европейская фармакопея, будучи основанной в 1964 году, начала активно заниматься вопросами фармакопейных СО с начала 80-х годов прошлого столетия. Этот процесс особенно интенсифицировался в последние десятилетия. К настоящему времени ЕФ содержит и распространяет банк СО, насчитывающий более 2200 наименований. При этом, как и в ФСША это число наполовину представлено СО примесей, используемых при определении чистоты ЛС.

В ЕФ приведены следующие определения СО:

Первичный стандартный образец - стандартный образец, наличие у которого пригодных для предназначенного использования свойств было доказано без использования имеющихся стандартных образцов.

Вторичный стандартный образец - стандартный образец, аттестованный путем сравнения с первичным стандартным образцом.

Международный стандартный образец - это первичный стандартный образец, активность которого выражена в Международных Единицах. Эквивалентность Международных Единиц Международного стандартного образца утверждается ВОЗ.

Стандартный образец Европейской фармакопеи - стандартный образец, аттестованный под эгидой и одобренный Комиссией Европейской Фармакопеи.

Химический стандартный образец Европейской Фармакопеи (CRS) - вещество или смесь веществ, предназначенных для использования в соответствии с указаниями фармакопейной статьи или общих разделов Европейской Фармакопеи. Химические стандартные образцы Европейской Фармакопеи являются первичными стандартами, за исключением стандартных образцов (преимущественно антибиотиков), откалиброванных в Международных Единицах. Данные стандартные образцы являются вторичными стандартными образцами, прослеживаемость которых обеспечена до международных стандартов.

Стандартный биологический препарат Европейской Фармакопеи (BRP) – это вещество или смесь веществ, предназначенных для использования в соответствии с указаниями фармакопейной статьи или общих текстов Европейской Фармакопеи. Стандартные биологические препараты Европейской Фармакопеи являются или вторичными СО, откалиброванными в Международных Единицах, или первичными СО, которые могут использоваться для установления Единиц Европейской Фармакопеи или других единиц измерения, например, титра вируса или количества бактерий.

Стандартный материал (RM) – это материал или вещество, обладающие однородностью по одному или несколькими свойствам, которые адекватно аттестовано для использования при калибровке прибора, при оценке методики измерения или определения количественных показателей качества материала.

Сертифицированный стандартный материал (CRM) – это стандартный материал, сопровождающийся сертификатом, один или несколько параметров которого сертифицированы в соответствии с процедурой, обеспечивающей его прослеживаемость до точного способа определения единицы измерения, в которых выражены параметры. Каждый сертифицированный параметр указывается с неопределенностью при установленном уровне достоверности. [7]

Начиная с апреля 2010 года Европейский Директорат по контролю качества лекарственных средств (EDQM) несет ответственность за создание, подготовку, хранение и распространение Международных химических стандартных образцов (МХСО) ВОЗ.[5]

В России ситуация с фармакопейными стандартными образцами складывалась таким образом, что первые упоминания о них встречаются в ГФ VIII издания, где приведены стандарты, используемые при биологической стандартизации ЛРС: экстракты листьев наперстянки, травы горичвета, листьев ландыша, семян строфанта, а также различные гормоны: фолликулин (эстрон), кристаллический инсулин, питуиптрин (гистамин), пролин, монотензоат дигидрофоликуллина, экстракт гипофиза. Всего было представлено 10 стандартных образцов.

В ГФ IX издания впервые появилась статья на химические стандартные образцы, в разделе реактивы были приведены эталонные растворы и представлены отдельные статьи на «Эргометрин – малеат стандарт», «Келлин - стандарт», «Цимарин – кристаллический стандарт».

Уже в ГФ X издания появилась первая общая фармакопейная статья (ОФС) «Стандартные образцы» и ФС на 50 стандартных образцов.[1]

В ГФ XI издания кроме ОФС никаких частных статей не содержалось, но были введены понятия государственного стандартного образца (ГСО), рабочего стандартного образца (РСО), СО

веществ-свидетелей.[3] На разрабатываемые СО утверждалась нормативная документация (НД) в виде ФС и к 2010 году на территории РФ использовалось около 240 наименований отечественных СО. Анализ номенклатуры этих СО позволил установить, что это были субстанции, относящиеся к разным классам соединений. Отдельную категорию составляли иммунобиологические отраслевые стандартные образцы (ОСО) (около 80 наименований).

В соответствии с современной тенденцией развития фармакопейного анализа, направленной на гармонизацию требований и унификацию испытаний, разработка нормативных документов на стандартные образцы должна основываться на соответствующих рекомендациях ВОЗ и директив ЕС, содержащих полную классификацию методов оценки качества стандартов.

Использование стандартных образцов затрагивает все аспекты контроля качества лекарственных средств и является необходимым условием при внедрении в фармакопейный анализ современных методов физико-химического анализа.

- а) ИК-спектроскопии - для установления подлинности лекарственного вещества;
- б) ЯМР-спектроскопии - для подтверждения подлинности, в частных случаях, для определения чистоты;
- в) Спектрофотометрии в УФ- и видимой областях спектра - для подтверждения подлинности, анализа чистоты и количественного определения вещества;
- г) Хроматография ТСХ, ВЭЖХ, ГЖХ для подтверждения подлинности, определения посторонних примесей и количественного содержания вещества в образце.

К фармакопейным стандартным образцам (ФСО) предъявляются особые требования в плане чистоты и количественного содержания основной субстанции.

При этом, подходы различных фармакопей к этому вопросу также различны. Например, СО ФСША имеют, как правило, очень высокую степень чистоты, порядка 98-99% и выше. Эти ФСО предназначены для использования при проведении различных испытаний. В то же время, ЕФ в качестве ФСО аттестует субстанции, в ряде случаев, даже без их дополнительной очистки, что приводит к более низкому содержанию основного вещества. Однако, в этом случае следует указание о том, при каких испытаниях применяется данный СО (подлинность, количественное содержание и др.). Такого же подхода придерживается и Фармакопея Украины, которая в последние годы очень активно работает над созданием собственного банка СО.

В Российской Федерации имеются все предпосылки для создания отечественного банка ФСО, тем более что многие отечественные предприятия активно работают в этом направлении.

Внедрение отечественных ФСО в практику фармацевтического анализа в России будет способствовать дальнейшему развитию и совершенствованию контроля качества лекарственных средств, осуществляемого на различных этапах их жизненного цикла.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Государственная фармакопея СССР, X издание – под ред. Машковского М.Д. Москва: «Медицина» - 1968, 1078 с.
- [2] Государственная фармакопея Российской Федерации, XII издание – под ред. Юргеля Н.В. Москва: «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» - 2008, 696 с.
- [3] Государственная фармакопея СССР, XI издание, Выпуск 2 «Лекарственное растительное сырье» - под ред. Туманова И.В. Москва: «Медицина» - 1990, 399 с.
- [4] Международная фармакопея, Третье издание, Т.3. – Всемирная организация охраны здоровья. Женева – 1990, 435с.
- [5] Reference substances and Infrared reference spectra for pharmacopoeial analysis. August 1999. WHO Technical Report Series, № 885, 1999: Annex 3. World Health Organization. General guidelines for the establishment, maintenance and distribution of chemical reference substances
<http://www.who.int/medicines/organization/qsm/activities/qualityassurance/pharmacopea/contents.html>.
- [6] ISO Guide 34:2000(E): General requirements for the competence of reference material producers. 22 p.
- [7] European Pharmacopoeia 7th edition. [Электронный ресурс]. // EDQM (European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare). <http://online.edqm.eu/entry.htm>.

REFERENCE STANDARDS AS A BASIS FOR PHARMACOPOEIA ANALYSIS

Mironov A.N., Sakaeva I.V., Sakanian E.I., Shemeryankina T.B.

FSBO "Scientific Center for Expertise of Medical Products»
127051, Russia, Moscow, Petrovskiy blvd, 8
tel. (495) 214-61-23 e-mail: Tatyana_shemer@mail.ru

Development of Pharmaceutical Analysis is inextricably linked with the introduction of its practice of reference standards. Currently, in the evaluation of medicine substances and products used in the world over 5000 reference standard of medicine substances and impurities. The establishment and improvement of the national system of standardization of medicines is not possible without the presence of reference standards, so the study of the problems of their development and use in the practice of foreign and domestic pharmaceutical analysis seems quite relevant.

The modern practice of pharmaceutical analysis imposes more stringent requirements for the methods and techniques used to assess the quality of medicines. An important role in the improvement of pharmaceutical analysis, along with the use of modern methods of physical and chemical analysis, attached to the introduction of reference standard of quality of medicines.

From the standpoint of analyzing Pharmacopoeia *reference standards* - a substance or mixture of substances certified characteristics set values with which the comparison result drugs. [3]

Certified reference material - this is a reference standard, to which was attached documentation issued by an official authorized body, which represents one or more values of specific properties, with the corresponding uncertainty and traceability obtained by validated (certified) methods [10].

Study materials from leading international pharmacopoeia: International (IP), European (EP), American (USP) and the Japanese (JP) have allowed us to conclude that the USP should be attributed to a number of leaders in the field of RS. It currently has funds of RS, there are about 2,900 names. Moreover, almost half of them are RS of impurities of medicines substances.

The International Pharmacopoeia began to establish a bank of RS much later, and then joined the process other pharmacopoeias. [7]

In 1975 WHO Expert Committee on regulatory requirements for pharmaceuticals was the "General guidelines for the approval Chemical Reference Substances (reference standards), their treatment and their distribution." These guidelines were aimed to promote cooperation and harmonization between the different national and regional authorities responsible for the funds Chemical Reference Substances (reference standards). This problem is still relevant. Production of chemical reference substances shall be in accordance with the requirements for quality assurance systems, including the principles of good manufacturing practice (GMP) and good laboratory practice control (GLC).

European Pharmacopoeia, being established in 1964, has been actively engaged in the issues pharmacopoeia of RS from the early 80-ies of the last century. This process is particularly intensified in recent decades. To date, the EP contains and distributes a bank with more than 2,200 titles. Thus, as in USP half is represented by RS of impurities used to determine the purity of medicines products.

In the EP, the following definitions RS:

The primary reference standard - a reference standard, the presence of which is suitable for the intended use of the properties has been proven without the use of available reference standards.

The secondary reference standard - a reference standard, certified by comparison with a primary reference standard.

International reference standard - is the primary reference standard, the activity of which is expressed in International Units. The equivalence of the International Units of the International reference standard is approved by WHO.

The reference standard of European Pharmacopoeia - a reference standard certified and approved under the auspices of the Commission of the European Pharmacopoeia.

Chemical Reference standard of the European Pharmacopoeia (CRS) - a substance or mixture of substances intended for use in accordance with the instructions of the pharmacopoeia of the article or the general chapters of the European Pharmacopoeia. Chemical reference standard of the European Pharmacopoeia are primary standards, with the exception of reference standards (mainly antibiotics), calibrated in International Units. These are secondary reference standards, traceability, which provided up to international standards.

Biological reference preparation of the European Pharmacopoeia (BRP) - a substance or mixture of substances intended for use in accordance with the pharmacopoeia article or common texts of the European Pharmacopoeia. Biological reference preparation of the European Pharmacopoeia are secondary or RS, calibrated in International Units, primary or RS which can be used to establish the European Pharmacopoeia units or other units, such as a titer of a virus or bacteria.

Reference material (RM) - a material or substance, possessing uniform in one or more properties that are appropriately certified for use in the calibration of the instrument in the evaluation methods for measuring or quantifying the quality of the material.

Certified reference material (CRM) - a standard material, accompanied by a certificate, one or more parameters which are certified in accordance with the procedure, ensuring its traceability to an accurate method of determining the unit of measurement in which the parameters are expressed. Each certified parameter is specified with the uncertainty of when a set level of evidence [11].

Since April 2010, the European Directorate for Quality Control of Medicines (EDQM) is responsible for the creation, preparation, storage and distribution of International Chemical Reference Materials (ICRM) WHO. [9]

In Russia the situation with the pharmacopoeial reference standards developed in such a way that the first mention of them are found in the Russian State Pharmacopoeia VIII edition, where standards are used in biological standardization of herbal drugs: digitalis leaf extracts, herbs, adonis, lily of the valley leaves, seeds strophanthus, as well as a variety of hormones: estrone (estrone), crystalline insulin pituptrin (histamine) proline monotenzoat digidrofolikullina, pituitary extract. In total, there were 10 standard samples.

In the IX edition of the Russian State Pharmacopoeia for the first time there was an article on chemical reference in section reagents were given standard solutions and are separate articles on "Ergometrine - maleate standard", "Kellin - standard", "Tsimarin - crystalline standard."

Already in the X edition of the RP had the first public monograph (pm) "Reference Standards" and private monograph of 50 reference standards. [1]

In the XI edition of the RP than no private monographs did not contain, but we introduced the concepts of state reference standard (SRS), the working standard sample (WRS), RS substances witnesses. [3] In the developed RS approve normative documentation (ND) as a PM and by 2010, the territory of the Russian Federation used about 240 titles domestic RS. Analysis of the range of RS revealed that it was a substance belonging to different classes of compounds. Another category accounted immunobiological industry reference standard (IIRS) (80 titles).

In accordance with the modern trend of development of pharmacopoeia analysis aimed at harmonization and unification of the test requirements, the development of regulations on reference standards must be based on the recommendations of the WHO and the EU directives contain a complete classification of methods for assessing the quality standards.

Use Reference Standards deals with all aspects of quality control of medicines and is a prerequisite for the introduction of a pharmacopoeia analysis of modern methods of physical and chemical analysis.

- a) IR spectroscopy - to establish the authenticity of the medicine;
- b) NMR spectroscopy - to confirm the authenticity, in particular cases, to determine the purity;
- c) Spectrophotometry in the UV and visible regions of the spectrum - to confirm the authenticity, purity analysis and quantification of the substance;

g) TLC Chromatography, HPLC, GC to confirm authenticity, determine the impurities and quantitative content of substances in the sample.

By pharmacopoeia reference standards (PRS) has specific requirements in terms of purity and quantification of the main substance.

In addition, various approaches to this issue pharmacopoeias also different. For example, USP RS usually have very high purity, about 98-99% and higher. These PRS intended for use in the various tests. At the same time as EP PRS certifies substance, in many cases, even without further purification, which leads to a lower content of basic substance. However, in this case, an indication that the tests used in any given RS (authenticity, quantitative content, etc.). The same approach is shared by the Pharmacopoeia of Ukraine, which in recent years has been very active on the creation of his own bank of RS.

In the Russian Federation there are all prerequisites for the establishment of a domestic bank PRS, especially since many domestic enterprises are actively working in this direction.

The introduction of domestic PRS in practice pharmaceutical analysis in Russia will contribute to the further development and improvement of the quality control of medicines, carried out at various stages of their life cycle.

REFERENCES

- [1] State Pharmacopoeia of the USSR, X edition - Ed. Mashkovskiy M.D. Moscow: «Medicine» - 1968, 1078.
- [2] State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XII edition - Ed. Yurgel N.V. Moscow: «Scientific Center of Expertise of Medical Products» - 2008, 696 p.
- [3] State Pharmacopoeia of the USSR, XI Edition, Volume 2 «Medicinal plant material» - Ed. Tumanov I.V. Moscow: «Medicine» - 1990, 399 p.
- [4] International Pharmacopoeia, Third Edition, Vol.3. - The World Health Organization. Geneva - 1990, 435s.
- [5] Reference substances and Infrared reference spectra for pharmacopoeial analysis. August 1999. WHO Technical Report Series, № 885, 1999: Annex 3. World Health Organization. General guidelines for the establishment, maintenance and distribution of chemical reference substances
<http://www.who.int/medicines/organization/qsm/activities/qualityassurance/pharmacopea/contents.html>.
- [6] ISO Guide 34:2000(E): General requirements for the competence of reference material producers. 22 p.
- [7] European Pharmacopoeia 7th edition. [Электронный ресурс]. // EDQM (European Directorate for the Quality of Medicines and Healthcare). <http://online.edqm.eu/entry.htm>.

НЕОБХОДИМОСТЬ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА ПРЕПАРАТОВ СИСТЕМЫ ЦИТОКИНОВ

Никитина Т.Н., Гайдерова Л.А., Фадеекина О.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение
«Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
(ФГБУ «НЦ ЭСМП» Минздрава России)
127051, Российская Федерация, г. Москва, Петровский бульвар, д. 8.
тел: +7 499-241-89-43; e-mail: olfad@newmail.ru

Стандартные образцы (СО) играют чрезвычайно важную роль в системе производства и обеспечения качества медицинских иммунобиологических препаратов (МИБП).

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) придает огромное значение разработке, утверждению и применению международных стандартных образцов (МСО). МСО ВОЗ широко используют для разработки, оценки и стандартизации методов контроля препаратов в научно-исследовательских, контролирующих организациях, а также при контроле готовой продукции, что обеспечивает безопасность и эффективность биологических препаратов при их клиническом применении [7].

При отсутствии МСО важное место занимают СО, использование которых обеспечивает проведение качественного контроля МИБП.

Аттестация СО – исследование, имеющее целью определение значений метрологических характеристик в соответствии с программой или методикой аттестации, с последующим включением полученных результатов в Паспорт на СО [1,5,6].

Основными параметрами СО являются аттестуемые характеристики, такие как специфическая активность, титр или концентрация бактерий, вирусов или активного действующего компонента, однородность, стабильность и срок годности.

В настоящее время наличие СО является одним из необходимых условий эффективной деятельности метрологических служб, включая оценку компетентности лабораторий, межлабораторных сравнительных испытаний и др. [1]. СО широко используют в метрологической практике как носители аттестованных значений состава и свойств исследуемых веществ [2].

Лекарственные препараты, активным компонентом которых являются цитокины, занимают все большее место на современном фармацевтическом рынке и используются в комплексной терапии многих заболеваний. Наиболее перспективными в этом плане являются препараты, разработанные на основе генно-инженерной технологии. В последнее десятилетие существенно возросло число отечественных и зарубежных лекарственных препаратов на основе интерферонов альфа и бета, а также рекомбинантных эпоэтинов человека.

МИБП, особенно препараты, получаемые методами генной инженерии, часто не могут быть полностью и адекватно охарактеризованы только химическими или физико-химическими методами [3]. Для полной характеристики и оценки качества МИБП необходимы определение подлинности, специфической биологической активности и концентрации активного вещества в препарате с использованием СО с аттестованными характеристиками [4].

Для лекарственных препаратов, активным компонентом которых являются цитокины, при оценке специфической биологической активности используют методы *in vitro* и *in vivo*, которые позволяют оценить эффекты, отражающие механизм действия препаратов при их клиническом использовании.

Методы оценки качества лекарственных препаратов должны быть валидированы. Необходимость валидации методов контроля МИБП определена международными документами, рекомендациями ВОЗ, а также отечественными нормативными документами [7]. Испытания должны проводиться с использованием стандартных образцов (СО) с аттестованными характеристиками.

Для контроля качества препаратов группы интерферонов, целесообразно рекомендовать разработку и аттестацию СО активности человеческого лейкоцитарного интерферона альфа типа и человеческого рекомбинантного интерферона альфа-2b типа (СО активности интерферона), которые предназначены для оценки и выражения в МЕ (международных единицах) специфической (противовирусной) активности препаратов интерферона по защите от цитопатического действия индикаторного вируса при титровании его на культуре клеток. При аттестации СО по показателю «Специфическая активность» должно быть проведено исследование противовирусной активности биологическим методом в сравнении с международным стандартным образцом.

Основными составляющими методики определения специфической активности являются культура клеток (MDBK, Vero, Л-68, Л-41, А549 и др.), вирус-индикатор (вирус везикулярного стоматита или энцефаломиокардита мышей), международные стандартные образцы активности интерферона.

Выбор комбинации «клеточная культура/вирус» основывается на том, какая из них обладает наибольшей чувствительностью для данного типа интерферона в сравнении со стандартным образцом.

Важными элементами стандартизации метода определения специфической активности является стандартность всех вышеперечисленных компонентов (клетки, вирус, СО), а также правильный выбор и контроль дозы индикаторного вируса.

За титр интерферона принимают величину, обратную разведению препарата, при котором клеточная культура в 50 % лунок полностью защищена от цитопатического действия вируса.

Титр интерферона вычисляют методом Спирмена-Кербера.

Противовирусная активность интерферона выражается в МЕ/мл.

При проведении исследований по разработке СО необходимо предусмотреть следующие разделы работы:

- *составление программы разработки СО;*
- *выполнение научно-исследовательских и экспериментальных работ по аттестации СО;*
- *изготовление кандидата в СО предприятием, производящим препараты;*
- *проведение калибровки кандидата в СО по МСО методом линейности и параллельности;*
- *установление срока годности СО методом ускоренного старения;*
- *разработка нормативной документации на СО;*
- *утверждение и регистрация СО.*

Разработанные СО будут использованы при проведении сертификационных испытаний более чем 9 наименований препаратов человеческого лейкоцитарного интерферона и 14 наименований препаратов человеческого рекомбинантного интерферона.

Таким образом, производство и разработка новых лекарственных препаратов на основе генно-инженерных технологий, диктует необходимость обеспечения безопасности и оценки их качества. Для полной и адекватной характеристики препаратов необходимы использование и разработка СО, а также проведение валидации методов оценки показателей качества.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Борисов В.А., Гаврилов Б.М., Горшков В.Б., Каршук М.Л. Межлабораторная аттестация стандартных образцов при малом количестве лабораторий // Стандартные образцы. - 2006. - №2. - С.35-41.
- [2] Борисевич И.В., Петухов В.Г., Волкова Р.А., Устинникова О.В., Фадейкина О.В., Малкова В.И. Стандартные образцы как средство метрологического обеспечения аналитических методов контроля медицинских иммунобиологических препаратов (МИБП) // Научно-практический журнал «Биопрепараты». - М., 2010, - № 4(40). - С. 8-10.
- [3] Валидация методов контроля химических и физико-химических показателей качества МИБП: организация, порядок проведения и представления результатов. МУ 3.3.2.1886-04. М. - 2004. - С.50.

- [4] Волкова Р.А., Фадейкина О.В., Мовсесянц А.А., Борисевич И.В. Опыт ГИСК им. Л.А.Тарасевича по разработке и аттестации медицинских иммунобиологических препаратов // Стандартные образцы. - 2011. - №4. - С.17-21.
- [5] Петухов В.Г. Метод параллельных линий для количественной оценки качества стандартных образцов и других медицинских иммунобиологических препаратов в иммуноферментном анализе // Биопрепараты. – 2004. - № 1(13). - С. 19-23.
- [6] Петухов В.Г. Определение стабильности стандартных образцов ускоренным методом // Биопрепараты. – 2006. - № 4(24). - С. 5-8.
- [7] WHO. Technical Report 932, WHO expert committee on biological standardization. Annex 2, recommendations for the preparation, characterization, and establishment of international and other biological reference standards. // Geneva: WHO. – 2005. – P. 75-130.

NECESSITY OF DEVELOPING REFERENCE MATERIALS FOR QUALITY ASSURANCE OF CYTOKINE PREPARATIONS

Nikitina T.N., Gayderova L.A., Fadeykina O.V.

Federal State Budgetary Institution
«Scientific Center on Expertise of Medical Application Products»
of the Ministry of Health of the Russian Federation
(FSBI «SCEMAP»)
127051, Russian Federation, Moscow, Petrovsky Blvd., 8.
phone: +7 499-241-89-43; e-mail: olfad@newmail.ru

Reference standards (RS) play a key role in the manufacturing and quality assurance of medical immunobiological preparations (MIBP).

The World Health Organization (WHO) recognizes the importance of development, establishment and proper use of international reference standards (IRS). The WHO IRS are widely used for development, assessment and standardization of methods employed by scientific and regulatory institutions for control of biologicals as well as in quality control of finished products, which guarantees safety and efficacy of biologicals during their clinical use [7].

In the absence of IRS, RS are used to ensure the quality control of MIBP.

RS certification is an assay which aims to determine metrological characteristics of RS in accordance with certification programme or methodology, implying further incorporation of the assay results into the RS leaflet [1,5,6].

The main RS parameters are certified characteristics, such as specific activity, titer or bacterial concentration (viral or active moiety concentration), homogeneity, stability and shelf-life.

Currently, availability of an established RS is one of prerequisites for effective work of metrological units including competence of laboratories, interlaboratory tests, etc [1]. RS are widely used in metrology as bearers of certified values with regard to composition and properties of the substances being tested [2].

Medical preparations having cytokines as their active ingredient are gaining a bigger share of the pharmaceutical market and are used in complex treatment of various disorders. Gene-engineered products seem to be most promising in this field. The number of foreign and domestic preparations based on interferons alfa and beta, and human recombinant epoetins has also significantly increased.

MIBP, especially gene-engineered preparations, often cannot be fully and adequately characterized by chemical or physico-chemical methods alone [3]. In order to fully characterize MIBP and assess their quality it is also necessary to determine their identity, specific biological activity and concentration of active substance by using RS with certified characteristics [4].

For drug products, whose active components are cytokines, the specific biological activity is assessed by *in vitro* and *in vivo* methods which also make it possible to estimate effects that reflect the mechanism of action of these drugs during clinical use.

Methods of drugs quality control should be validated. The need for validation of methods, used in MIBP quality control, is established in international documents, the WHO recommendations as well as in domestic regulatory documents [7]. Assays must be carried out using RS with certified characteristics.

For quality control of interferon preparations it makes sense to propose the development and certification of RS for the activity of human leukocyte interferon alfa and human recombinant interferon alpha-2b (interferon activity RS), which are to be expressed in IU (International Units) and are intended for assessment of specific (antiviral) activity of interferon preparations used for protection from cytopathic effect of indicator virus during its titration in cell culture. When certifying RS by «Specific activity» criterion the antiviral activity should be investigated by a biological method and be compared to the IRS.

The key components of the method used for determining specific activity are: cell culture (MDBK, Vero, L-68, L-41, A549, etc.), indicator virus (vesicular stomatitis virus or mice encephalomyocarditis virus) and international reference standard of interferon activity.

The choice of the «cell culture/virus» combination is made with preference to that combination which has maximum sensitivity to the interferon of interest compared to the reference standard.

The key elements of specific activity assay standardization are the standard nature of all aforesaid components (cells, virus, RS) and the correct choice and dose control of the indicator virus.

The titer of the interferon is the value, inverse to the dilution of the preparation, in which 50% of the wells containing cell culture are fully protected from cytopathic action of the virus.

Interferon titer is calculated by Spearman-Karber method.

Antiviral activity of interferon is expressed in IU/ml.

RS development studies should include the following steps:

- *making up a programme for RS development;*
- *accomplishing theoretical and experimental scientific work for RS certification;*
- *development of a candidate RS by the drug manufacturer;*
- *candidate RS calibration against IRS (linearity, parallelism);*
- *establishing shelf-life by the accelerated ageing method;*
- *regulatory documents development;*
- *approval and registration of RS.*

Developed RS will be used in certification studies of more than 9 preparations of human leukocyte interferon and 14 preparations of human recombinant interferon.

Therefore, development and production of innovation gene-engineered drug preparations imposes the necessity of assuring their quality and safety. Full and appropriate characterization of such preparations requires the development and use of appropriate RS, as well as validation of methods used for assessing quality parameters.

REFERENCE

- [1] Borisov V.A., Gavrilov B.M., Gorshkov V.B., Karpuk M.L. Inter-laboratory certification of reference standards given a small number of laboratories // Reference standards. – 2006 №2. – P.35-41.
- [2] Borisevich I.V., Petukhov V.G., Volkova R.A., Ustinnikova O.V., Fadeykina O.V., Malkova V.I. Reference standards as means of metrological support of analytical methods used for medicinal immunobiological products (MIBP) control // Academic and research journal «Biopreparations». – M., 2012. – № 4(40). – P.8-10.
- [3] Validation of methods used for control of chemical and physico-chemical characteristics of MIBP quality: organization, procedure and submission of results. MU 3.3.2.1886-04. M. – 2004. – P.50.
- [4] Volkova R.A., Fadeykina O.V., Movsesyants A.A., Borisevich I.V. Experience of the SISC named after L.A. Tarasevitch in development and certification of medicinal immunobiological preparations // Reference standards. – 2011. – №4. – P.17-21.
- [5] Petukhov V.G. Parallel-line method for quality assessment of reference standards and other medicinal immunobiological preparations in enzyme immunoassay // Biopreparations. – 2004. – № 1(13). – P. 19-23.
- [6] Petukhov V.G. Determination of reference standards stability by means of an accelerated method // Biopreparations. – 2006. – № 4(24). – P. 5-8.
- [7] WHO. Technical Report 932, WHO expert committee on biological standardization. Annex 2, recommendations for the preparation, characterization, and establishment of international and other biological reference standards. // Geneva: WHO. – 2005. – P. 75-130.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Степановских В.В.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
тел. +7 343 228 18 99, +7 343 228 18 88, e-mail: vstepanovskikh@gmail.com

В 2013 г. исполняется 80 лет с начала производства отечественных стандартных образцов (СО) металлургических материалов и 50 лет деятельности Института стандартных образцов – основного разработчика и изготовителя СО в России и странах СНГ.

Массовое производство СО материалов черной металлургии в СССР было начато в Отделе химии и заводских лабораторий (позже – Лаборатории стандартных образцов – ЛСО) Уральского института черных металлов в 1933 г.

В 1939 г. общее количество СО составляло уже 93 наименования, в том числе СО руд, ферросплавов, углеродистой и легированной стали, чугуна и др. В 1942 г. разработан первый комплект эталонов для спектрального анализа.

Аналитические лаборатории все чаще применяют СО в повседневной практике. *«За последние пять лет стандартные образцы настолько прочно и широко вошли в обиход, что работать без них в настоящее время не представляется возможным»* - пишут в 1944 г. Акланд М.И. и Поносов В.И. – авторы одной из первых книг [1], посвященных СО. Авторами сформулированы требования, предъявляемые к СО, правила применения СО, приведены данные по аттестованным характеристикам СО. Рассмотренные авторами книги задачи, решаемые с применением СО: *«1) разработка новых или видоизменение старых методов химического анализа; 2) текущий контроль за правильностью выполнения анализа; 3) выполнение экспресс-анализов, основанных на определении неизвестной величины путем сравнения с эталоном»* [1] являются актуальными и в настоящее время.

Период 1950 -1962 гг. характеризуется значительным увеличением объема работ ЛСО и связан с ростом производства стали в СССР. В результате 30-летней деятельности ЛСО были заложены научно-методические основы выпуска СО, разработано 244 типа СО металлургических материалов (118 типов СО для химического анализа и 126 типов СО для спектрального анализа), и, что очень важно, подготовлены кадры для решения научно-технических задач массового выпуска СО.

В начале 1963 г. на базе ЛСО организован Всесоюзный научно-исследовательский институт стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО), который начал свою деятельность в марте 1963 г. Директором ВНИИСО был назначен Юрий Львович Плинер (Рис. 1).

К 1973 г. общее количество СО сырья и материалов металлургического производства в номенклатуре института составляло 469 типов, в том числе 225 типов (48 %), разработанных за 10 лет институтом, и 244 типа (52 %), созданные в период деятельности ЛСО. Особенно быстрыми темпами возрастал выпуск образцов для спектрального анализа черных металлов, номенклатура которых увеличилась в 2,3 раза. Начиная с 1970 г. все образцы, разрабатываемые институтом, регистрируют в Государственном реестре мер и измерительных приборов СССР.



Рис 1. Ю.Л. Плинер – первый директор института

Первое десятилетие явилось периодом не только существенного расширения номенклатуры образцов, но и совершенствования научно-методических основ выпуска СО.

Работы ведутся по следующим направлениям:

- совершенствование методов химического анализа, используемых для аттестации СО;
- совершенствование технологии разработки и изготовления СО для спектрального анализа;
- совершенствование методов приготовления материала СО и оценки его однородности;
- совершенствование методов статистической обработки результатов аттестационного анализа.

По результатам исследований опубликованы монографии сотрудников института с соавторами [2-4 и др.].

В 1974 г. ВНИИСО преобразован в Институт стандартных образцов Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И.П. Бардина (ИСО ЦНИИЧермета), который в 1992 г. институт был преобразован в ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»).

За 50-летнюю деятельность институт разработал и реализовал комплексный подход к метрологическому обеспечению КХА материалов черной металлургии на базе применения СО. Применение данного подхода развивается в рамках основных научно-методических направлений [5-8]: совершенствование отраслевой системы СО; нормирование точности КХА; метрологическое обеспечение КХА на базе применения СО.

Отраслевая система СО (ОССО) ориентирована на непосредственное применение в аналитических лабораториях предприятий централизованно выпускаемых образцов утвержденного типа (ГСО) для химического анализа. Объемы выпуска ГСО планируются исходя из таких технико-экономических показателей КХА материалов черной металлургии, как объем аналитических работ, их структуры (по видам материалов, контролируемым компонентам и диапазонам их содержаний) и производительность труда сотрудников лабораторий.

Создание современной структуры ОССО было завершено к 1980 г. В структуру ОССО включены СО с различными метрологическими функциями и соответствующей этим функциям допускаемой погрешностью их аттестованных характеристик. Такая структура предполагала следующие уровни иерархии: СО высшей точности (СОВТ), выполняющие функции исходных образцовых мер состава (первичных СО); многоцелевые СО для химического анализа разнообразных материалов отрасли; СО для спектрального анализа чугунов, сталей и сплавов на никелевой основе; образцы аналитических сигналов и СО предприятий (СОП), используемые преимущественно при контроле качества продукции спектральными методами.

Структура ОССО (Рис. 2) включает *подсистемы СО* основных групп материалов черной металлургии (чугун, сталь, сплавы на никелевой основе) и *наборы СО* сырья, ферросплавов, вспомогательных материалов и т.д.).

В отсутствие эталона количества вещества и достаточно надежных (и доступных) первичных методов для определения компонентов в таких сложных матрицах, как металлургические материалы, единственным способом аттестации СО является межлабораторный эксперимент (МЛЭ) с участием наиболее квалифицированных аналитических лабораторий, постоянно контролирующих данные материалы. Ежегодно в МЛЭ принимают участие до 80 лабораторий [9].

Современная номенклатура производимых институтом образцов включает 495 типов ГСО, в том числе:

- 239 дисперсных ГСО, приготовленных в виде стружки или порошка (101 ГСО стали, 21 – чугунов, 15 – сплавов на никелевой основе, 42 – ферросплавов, 30 – рудного сырья и прочих металлургических материалов, 14 – шлаков и флюсов, 11 – огнеупоров, 5 – пылевыбросов металлургических агрегатов) – для химического анализа;
- 254 типа монолитных ГСО, объединенных в 42 комплекта (193 ГСО стали, 51 – чугунов, 10 – сплавов на никелевой основе) – для спектрального анализа.

Сформированную институтом ОССО можно считать оптимальной. Многократные повторные выпуски большинства ГСО востребованы аналитическими лабораториями. В то же время, развитие и внедрение новых металлургических технологий, и как следствие, изменение

содержания вредных примесей и остаточных элементов, появление дополнительных показателей химического состава, контролируемых в металлургических материалах, диктует дополнительные требования к выпускаемым образцам утвержденного типа. Однако, в связи с наличием большого числа противоречий, ограничений и запретов в нормативных документах ГССО, нет возможности внести изменения в описание типа СО в части метрологических

характеристик, т.е. задекларированная актуализация документации на СО в настоящее время невозможна в полном объеме. Институт вынужден вносить такие образцы в реестр как новые типы и производить под новыми номерами ГСО. Всё это ведет к увеличению бумажной продукции, разрастанию («разбуханию») реестра ГСО и т.д. и в итоге – к снижению эффективности деятельности производителей СО.



Рис. 2. Современная структура отраслевой системы СО материалов чёрной металлургии

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Акланд М.И., Поносов В.И. Стандартные образцы и их применение. Свердловск, М., Металлургиздат 1944. 34 с.
- [2] Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд /Степин В.В., Силаева Е.В., Курбатова В.И. и др. М., Металлургия, 1971. 392 с.
- [3] Буравлев Ю.И. Влияние состава и размера пробы на результаты спектрального анализа сплавов. М., «Техника», 1070. 212 с.
- [4] Плинер Ю.Л., Степин В.В., Устинова В.И. Стандартные образцы металлургических материалов. М., Металлургия, 1976. 296 с.
- [5] Плинер Ю.Л., Свечникова Е.А., Огурцов В.М. Управление качеством химического анализа в металлургии. М., Металлургия, 1979 г. 208 с.
- [6] Плинер Ю.Л., Кузьмин И.М. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. М., Металлургия, 1989. 216 с.
- [7] Лаппо С.И., Кузьмин И.М., Силян А.В. Таблицы стандартных образцов черных металлов: Справ. изд. /под ред. Плинера Ю.Л. М., Металлургия, 1983 г. 136 с.
- [8] Точность аналитического контроля черных металлов / Плинер Ю.Л., Кузьмин И.М., Пырина М.П., Степановских В.В. – М., Металлургия, 1994 г. 256 с.
- [9] Степановских В.В. Межлабораторные сравнительные испытания металлургических материалов / В.В. Степановских, Е.К. Колпакова, И.Г. Комина // Стандартные образцы. 2012. № 4. С 39-44.

**CERTIFIED REFERENCE MATERIALS
FOR FERROUS METALLURGY PRODUCTS**

Stepanovskikh V.V.

The Institute for Certified Reference Materials
13-a, Ulyanovskaya str., Yekaterinburg, Russia, 620057
+7 343 228-18-99 e-mail: vstepanovskikh@gmail.com

The main stages of development of the Institute for Certified Reference Materials (ICRM) – the main producer of certified reference materials (CRM) for ferrous metallurgy in Russia and CIS countries has been considered.

The reference materials branch system (RMBS) developed by the ICRM includes CRMs of ores and concentrates, ferroalloys, cast iron, steel, nickel-based alloys, refractories, fluxes and metallurgical slags.

The state and prospects of development of RMBS has been discussed.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ УКРАИНЫ И СТРАН СНГ

Сущинский А.Д., Пряхина В.М., Алейникова Т.Л., Маковская С.П., Курченко Л.Г.,
Живцова В.В., Лысенко Т.Л.

ГП «Государственный научно-исследовательский и проектный институт титана»
69035, Украина, г. Запорожье, пр. Ленина, 180
e-mail: common@timag.org

ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ И ПРОЕКТНЫЙ ИНСТИТУТ ТИТАНА», образованный в 1956 г. на протяжении многих лет занимается вопросами научно-технического обеспечения производства титана и магния в СССР, а сейчас – на Украине – вопросами первичной цветной металлургии, редких металлов, полупроводников. ГП «ГНИП Институт титана» (Институт титана) является Головной организацией метрологической службы Министерства промышленной политики Украины по первичной цветной металлургии, редким, полупроводниковым и углеграфитовым материалам, Центром Государственной службы стандартных образцов, Центром Государственной службы справочных данных о физических свойствах материалов. На базе Института титана действует технический комитет ТК 10 «Цветные металлы», Центр сертификационных испытаний цветных металлов, стандартных образцов и метрологического обеспечения аналитического контроля (ЦСИиМ). Деятельность этих структур направлена на:

- разработку государственных стандартов, технических условий и другой нормативной документации;
- обеспечение единства измерений, аттестацию и методическое руководство измерительных лабораторий предприятий;
- разработку схем аналитического контроля, проектируемых ГП «ГНИП Институт титана» предприятий;
- разработку методик выполнения измерений;
- разработку и выпуск стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов различных категорий.

Одним из направлений деятельности Института титана на протяжении более 30 лет является разработка, изготовление стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов для химического спектрального и рентгеноспектрального методов анализа. Институт титана первым в Украине начал выпуск государственных и отраслевых стандартных образцов состава для алюминиевого и глиноземного производств; бокситов для рентгеноспектрального и химического анализов, рутилового, ильменитового и цирконового концентратов для химического и спектрального анализа.

Применение стандартных образцов, категории государственные и межгосударственные, разработанных и изготовленных Институтом титана, позволяет выполнить сертификацию продукции следующих отраслей производства: титана и титансодержащего сырья, диоксида титана, титановых порошков, магния и магниевых сплавов, алюминия и алюминиевых сплавов, глинозема, бокситов, тугоплавких материалов, концентратов, других материалов, в том числе диоксида гафния, циркония и его соединений, галлия, цинка.

В настоящее время Институтом титана разработаны и выпущены 47 типов стандартных образцов категории межгосударственный, государственный и отраслевой стандартный образец. Значительная часть выпущена за последние десять лет, остальные проверены на стабильность и повторно переаттестованы в соответствии с требованиями ГОСТ 8.315. Кроме того, за последние пять лет вместе с нашими предприятиями-партнерами разработаны, аттестованы и зарегистрированы в отраслевом реестре стандартных образцов предприятия 150 стандартных образцов предприятия.

Следует отметить, что разработка и изготовление стандартных образцов состава веществ и материалов именно цветной металлургии определяется, в основном, наличием соответствующих предприятий в Украине. Опыт работы, оборудование и методы анализа, которыми владеют сотрудники ЦСИиМ Института титана позволяют решать задачи по обеспечению аналитического контроля производства предприятий цветной металлургии, редких, полупроводниковых и углеродистых материалов.

ЦСИиМ Института титана с периодичностью один раз в три года проходит процедуру аттестации на право выполнения измерений состава и свойств веществ и материалов около 70 объектов, заявленных в области аттестации. Номенклатуру объектов измерений составляют: алюминий и сплавы на его основе, магний и сплавы на его основе, титан, его соединения, титановые сплавы, продукты титанового производства, никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, марганец и его соединения, германий и его соединения, гафний и его соединения, скандия окись, цирконийсодержащие соединения, глинозем, бокситы, концентрат ильменитовый, концентрат дистен-силиманитовый, концентрат вольфрамовый, концентраты редкометаллические, концентрат рутиловый, концентрат циркононовый, руды железные и агломераты, огнеупоры и сырье, другие объекты цветной металлургии, ферросплавы, стали, чугуны.

Кроме того, ряд тяжелых и редких металлов отсутствует в этом списке только из-за отсутствия их первичного производства в Украине.

Сложность изготовления государственных и межгосударственных стандартных образцов, высокие метрологические требования к их выпуску требуют тесной работы с предприятиями и организациями Украины, России, Белоруссии и Казахстана, а иногда и дальнего зарубежья. Так, в межлабораторном аттестационном анализе стандартных образцов состава бокситов, глинозема, красного шлама, алюминия, силумина, цирконового и рутилового концентратов приняли участие около 30 лабораторий предприятий и организаций, например ОАО «Пикалевское объединение «Глинозем», ОАО «Бокситогорский глинозем», ОАО «Волховский алюминий», ОАО «Волгоградский алюминий», ОАО «Новокузнецкий алюминиевый завод», ОАО «СУАЛ», «Каз-СУАЛ» г. Кандалакша, ОАО «Красноярский алюминиевый завод», ОАО «Верхне-Салдинское металлургическое производственное объединение», Чепецкий металлургический завод, ОАО «Николаевский глиноземный завод», ОАО «Запорожский алюминиевый комбинат», «Вольногорский государственный горно-металлургический комбинат», ГНПП «Цирконий», ОАО «Запорожбразив», ОАО «Металлургический комбинат Азовсталь», КП «Южургеология», Физико-химический институт НАН Украины (г. Одесса), ОАО «Сумское машиностроительное научно-производственное объединение им. М.В. Фрунзе», Южный машиностроительный завод, Днепропетровск ОАО "Металлургический комбинат "Азовсталь", ЦХЛ, ГНПП "Цирконий" и другие предприятия, научно-исследовательские и академические институты. Такое сотрудничество позволяет корректно выполнить аттестационный анализ, направленный на улучшение качества разрабатываемых образцов, рекомендовать использование новых методик выполнения измерений с улучшенными метрологическими характеристиками, современных средств измерительной техники в аналитическом контроле производства. Мы выражаем благодарность нашим партнерам за сотрудничество.

В последнее десятилетие требования к методам химического, спектрального и рентгеноспектрального анализа в национальных и межгосударственных нормативных документах претерпели значительные изменения. В настоящее время появились новые инструментальные методы анализа и аналитическое оборудование, более жестко регламентируются метрологические характеристики, совершенствуется система метрологического обеспечения, стандарты гармонизированы с международными. Таким образом, требования, предъявляемые к уровню измерительных лабораторий, участвующих в межлабораторном эксперименте стали очень высокими.

В настоящее время основными проблемами в планировании и разработке стандартных образцов для наших предприятий являются финансовая несостоятельность многих предприятий

как заказчиков и недостаточное количество укомплектованных и аттестованных лабораторий в каждом отдельном государстве для выполнения аттестационного анализа. Необходима кооперация и общая нормативная база стран - республик бывшего СССР. Без этого задачу не решить. При всем уважении к попыткам обеспечить предприятия за счет импорта стандартных образцов, для основной продукции предприятий предпочтительны стандартные образцы на основе своего материала. Стандартные образцы, изготовленные на основе основной продукции предприятий учитывают все особенности химического состава и структуры материала, уменьшают возможность получения неучтенной систематической погрешности.

К сожалению, в настоящее время существует и такая проблема как нежелание предприятий разрабатывать и даже использовать государственные стандартные образцы. Руководство многих предприятий не только Украины, но и России считает, что для контроля качества выпускаемой продукции им вполне достаточно стандартных образцов категории СОП. Как Головная организация метрологической службы при выполнении аттестации измерительных лабораторий мы видим, что эти стандартные образцы разрабатывают по собственным стандартам предприятия, которые не всегда учитывают, как изменяется нормативная база при разработке стандартных образцов.

Нисколько не умаляя огромной работы, выполняемой лабораториями предприятий по разработке стандартных образцов, мы считаем, что документация на стандартные образцы и методики выполнения измерений обязательно должны проходить метрологическую экспертизу в базовых или головных организациях метрологической службы, имеющих узаконенное право на выполнение подобных работ. Эта процедура позволяет значительно повысить качество выпускаемой продукции, получить достоверные метрологические характеристики методик выполнения измерений, которые будут использованы для аналитического контроля производства.

Кроме того, экспертиза, выполненная в третьей организации, которая имеет право на выполнение подобных работ, закрепленное в области аттестации, не вызывает двояких толкований при внешних аудитах и возникновении разногласий с заказчиками.

Головная организация метрологической службы ведет реестр методик выполнения измерений и стандартных образцов предприятий. Мы считаем, что эти реестры должны публиковаться в официальных изданиях или на сайтах Госстандарта. Публикации реестров позволят предприятиям иметь информацию о методиках выполнения измерений и стандартных образцах, выпускаемых другими предприятиями и более оперативно использовать ее в своей работе. На протяжении более 50 лет Институт титана теснейшим образом сотрудничает с аналитическими службами предприятий. Проблема получения высококачественной продукции находится в прямой зависимости от метрологического обеспечения производства, т.е. от оснащенности производства средствами измерений, степени автоматизации измерений параметров технологических процессов, обеспечения образцовыми средствами измерительной техники, стандартными образцами и методиками выполнения измерений, культуры обслуживания средств измерительной техники, технологической и метрологической дисциплины. Качество готовой продукции необходимо оценивать только по государственным стандартным образцам, что отмечено и в ГОСТ 8.315. Именно межлабораторный эксперимент, выполненный в полном объеме, позволяет надежно определить метрологические характеристики выпускаемых стандартных образцов. Это особенно важно в условиях изменяющейся базы аналитического оборудования, не всегда хорошего качества реактивов и материалов, в ряде случаев недостаточного опыта и квалификации персонала лабораторий. Аттестация измерительных лабораторий, которую мы выполняем как головная организация метрологической службы, показала, что технические условия на разные виды товарной продукции предприятий давно устарели и не отвечают современным требованиям, предъявляемым к качеству продукции. Необходимо пересмотреть технические условия на разные виды продукции, в частности на титан четыреххлористый, двуокись германия, электрокорунд, где необходимо ввести новые методики выполнения измерений и особое внимание уделить контролю качества продукции.

CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR ENTERPRISES OF NON-FERROUS METALLURGY IN UKRAINE AND CIS COUNTRIES

Suschinsky A.D., Pryakhina V.M., Aleinikova T.L., Makovskaya S.P., Kurchenko L.G.,
Zhivtsova V.13V., Lysenko T.L.

STATE ENTERPRISE «STATE TITANIUM RESEARCH AND DESIGN INSTITUTE»
180, Lenin av., Zaporizhzhya, 69035, Ukraine
e-mail: common@timag.org

STATE ENTERPRISE «STATE TITANIUM RESEARCH AND DESIGN INSTITUTE» established in 1956 has dealt for many years with the issues of scientific and technical support of titanium and magnesium production in the USSR. Now, being the Ukrainian Institute it addresses the problems of primary non-ferrous metallurgy, rare-earth metals, and semiconductors. SE «STR Design Institute» (Titanium Institute) is the Principal metrological-service organization of the Ministry of Industrial Policy of Ukraine, the State Service Center for Reference Materials of substances and materials of primary non-ferrous metallurgy, rare-earth, semiconductor and graphitized carbon materials, the Center of state service of reference data on physical properties of materials. The technical committee (TC) 10 «Non-ferrous metals», Center of certification testing of non-ferrous metals, standard specimens and metrological support of analytical control (CCT&M) function on the basis of Titanium Institute. The activity of these structures is aimed at:

- development of State standards, Specifications and other standard documentation;
- ensuring uniformity of measurements, qualification and methodological management of the measurement laboratories at enterprises;
- development of patterns of analytical control of the enterprises designed by SE «STR Design Institute»;
- development of techniques of performing measurements;
- development and release of reference materials of composition and properties of substances and materials of various categories.

The development and fabrication of reference materials of composition and properties of substances and materials for chemical, spectral and X-ray spectral methods of analysis has been one of the trends of activity of Titanium Institute for more than 30 years. Titanium Institute was the first organization in Ukraine to begin production of the state and branch reference materials of composition for the aluminum and alumina industries; bauxites for X-ray spectral and chemical analyses, rutile, ilmenite and zircon concentrates for chemical and spectral analyses.

The application of state and interstate category of reference materials developed and fabricated by Titanium Institute helps perform produce certification of the following branches of industry: titanium and titaniferous raw materials, titanium dioxide, titanium powders, magnesium and magnesium alloys, aluminum and aluminum alloys, alumina, bauxites, heat-resistant materials, concentrates, other materials, including dioxide of hafnium, zirconium and compounds thereof, gallium, zinc.

Presently, Titanium Institute has developed and released 47 types of reference materials of interstate, state and branch category of the reference material. A significant part of this number has been produced during the last nine years, the rest have been tested for stability and qualified repeatedly in accordance with the requirements of St. Std. GOST 8.315. Apart from this, we have developed, qualified and registered in the industry register of reference materials of enterprise 150 reference materials of enterprise together with our partner-factories over the past five years.

It should be noted that the development and fabrication of the reference materials of the composition of substances and materials particularly in the non-ferrous metallurgy is basically determined by the availability of the corresponding enterprises in Ukraine. The work experience, equipment and methods of analysis mastered by the employees of CCT&M of Titanium Institute help solve the tasks on

ensuring analytical control of production process of the enterprises involved in the non-ferrous metallurgy, rare-earth, semiconductor and graphitized carbon materials.

Titanium Institute CCT&M carries out a procedure of qualification as frequently as once in three years for the right of performing measurements of composition and properties of substances and materials at about 70 objects declared in the field of qualification. The range of products of the objects under measurement consists of: aluminum and aluminum alloys, magnesium and magnesium alloys, titanium, its compounds and titanium alloys, items of titanium production, nickel, nickel alloys and copper-nickel alloys, manganese and its compounds, germanium and its compounds, hafnium and its compounds, scandium oxide, zirconium-containing compounds, alumina, bauxites, ilmenite concentrate, disthene-sillimanite concentrate, tungsten concentrate, rare-metal concentrates, rutile concentrate, zircon concentrate, iron ores and agglomerates, refractories and raw materials, other objects of non-ferrous metallurgy, ferroalloys, steels, cast irons.

Besides, a number of heavy metals and rare metals is absent in this list only due to the absence of primary production of these metals in Ukraine.

A difficulty of fabricating state and interstate reference materials, high metrological requirements to producing them demand a close cooperation with the factories and organizations of Ukraine, Russia, Belarus and Kazakhstan and, sometimes, of non-CIS countries. So, about 30 laboratories of factories and organizations have taken part in the interlaboratory qualification analysis of reference materials of composition of bauxites, alumina, red sludge, aluminum, silumin, zircon and rutile concentrates, as follows: Pikalevo Association Glinozem PJSC, Boxitogorsk Glinozem PJSC, Volkhov Aluminum PJSC, Volgograd Aluminum PJSC, Novokuznetsk Aluminum Plant PJSC, SUAL PJSC, Kaz-SUAL (Kandalaksha), Krasnoyarsk Aluminum Plant PJSC, Verkhne-Saldinskoe Metallurgical Production Association PJSC, Chepetsk Metallurgical Plant, Nikolaev Alumina Plant PJSC, Zaporozhye Aluminum Works PJSC, Volnogorsk State Mining and Smelting Works, State Scientific and Industrial Association Zirconi, Zaporozhabraziv PJSC, Metallurgical Works Azovstal PJSC, State Unitary Enterprise Yuzhkrgeologiya, Physical and Chemical Institute of NAS of Ukraine (Odesa), Sumy Frunze Machine-Building Scientific and Production Association PJSC, Yuzhny Machine-Building Plant (Dnipropetrovsk), Central Chemical Laboratory and other enterprises, R&D and Academic Institutes.

This cooperation enables correct performance of the qualification analysis aimed at upgrading of the developed specimens, suggestion of the new measurement techniques of improved metrological performance, advanced measuring equipment for production analytical control. We highly appreciate cooperation with our partners.

In the course of the last decade, the requirements for the methods of chemical, spectrum and X-ray spectrum analyses imposed in national and international regulatory documents have suffered significant changes. Nowadays new methods of instrumental control and analytical equipment have emerged; more stringent requirements are imposed to the metrological performance; metrological support system is being continuously upgraded; the standards are harmonized with the international regulatory documentation. Therefore, the requirements imposed to the performance of measuring laboratories involved in the interlaboratory experiment have become rather challenging.

Currently the most critical issues pertaining to the reference material planning and development faced by our enterprises are the insolvency of many customers and scarcity of duly equipped and certified laboratories able to perform qualification analysis in every state. Cooperation and unified regulatory framework of the former USSR member countries are of primary importance. There is no other way to solve this problem. Giving credit to the attempts to satisfy the needs of enterprises with imported reference materials, for the majority of enterprises with reference to their main products it is more expedient to use reference materials produced from their own material. Obtaining of reference materials based on the main products of the said enterprises accommodates peculiarities of chemical composition and structure of the given material and cuts the likelihood of unsuspected systematic error.

Unfortunately, nowadays there is one more problem. The enterprises are unwilling to develop and even to use the state certified reference materials. Chief executives of many enterprises both in Ukraine and in Russia deem the Enterprises Reference Material (EnRM) to be enough to control the quality of their products. Being the principal metrological-service organization, we believe that these reference materials are developed based on the enterprise standards which often fail to allow for changes in the reference material regulatory framework.

Without derogating the importance of work performed by the enterprise laboratories in developing the reference materials, from our viewpoint, the documentation for reference materials and measurement techniques shall undergo metrological evaluation by the base and principal metrological-service organizations, which are duly authorized for this work. This procedure allows for substantial improvement of the product quality and obtaining of consistent metrological characteristics of measurement techniques to be used for production analytical control.

Furthermore, the examination performed by a third party, duly authorized and competent in the sphere of qualification testing, excludes equivocation during external audit and in the event of disagreements with the customers.

Principal metrological-service organization maintains the register of measurement techniques and enterprise reference materials. In our opinion, such registers shall be officially published or posted on the Internet site of the Committee for Standardization and Metrology. Publication of the said registers will keep the enterprises informed about measurement techniques and reference materials produced by other companies, and thus, use them more efficiently for their purposes. For more than 50 years State Enterprise «State Titanium Research and Design Institute» cooperates closely with analytical departments of many enterprises. Premium-quality production directly depends on the metrological support of production process, i.e. on the level of production equipment with measuring facilities, automation degree for measuring process parameters, availability of reference measuring equipment, reference materials and measuring procedures, measuring equipment servicing standards, process and metrological discipline. Quality of the finished product shall be evaluated only using the state reference materials. The same is stipulated in GOST 8.315. It is the comprehensive interlaboratory experiment that enables accurate determination of metrological characteristics of the reference materials to be produced. This is of primary importance taking into account continuous changes in the analytical equipment, moderate quality of reagents and materials, sometimes lack of experience and qualification of the laboratory personnel. Qualification of laboratories performed by us being the principal metrological-service organization has proved that specifications for various kinds of products are out of date and do not meet up-to-date requirements imposed to the product quality. Specifications for various product types, including titanium tetrachloride, germanium dioxide, electrocorundum, shall be developed with due account for introduction of advanced measurement techniques and product quality control.

**ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ
РАЗРАБОТКИ И СОЗДАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

**GENERAL THEORETICAL AND PRACTICAL QUESTIONS
OF DEVELOPMENT AND CREATION
OF REFERENCE MATERIALS**

THE NEW NANO SILVER REFERENCE MATERIAL BAM-N001

Bremser W., Bienert R., Menzel M., Girod M., Rolf S., Thünemann A.F., Emmerling F.

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing
D-12200 Berlin, Germany

Often metallic nano particles reveal distinct changes of the physical and chemical properties in comparison to the compact material. The reason can be seen in the small size and, as a consequence, in the exceptional surface to volume ratio.

This led to a wide application of nano materials [1]. It has been known for a long time that small silver particles are antibacterial [2]. Therefore colloidal silver has been in use in medicine in earlier times, now its use was extended. Today there are hundreds of products containing nano silver [3]. This and the increasing use of nano silver in future will supposedly cause an increasing release of silver into the environment. In this way, silver can be also incorporated into the human body and accumulated in different organs, which may be toxic or expose an unknown risk to human health [4].

Therefore, it is very important to study materials, their production, application in products and technical processes, and distribution as well as effects to humans and to nature. To guarantee the traceability of measurements and to secure comparability of results of different analytical methods, certified reference materials (CRM) are essential.

The certification of the present nano silver reference material BAM-N001 opens the possibility to use this material to study technical processes or biomedical processes directly in living objects.

REFERENCES

- [1] Nowack B, Krug HF, Height M. *120 Years of Nanosilver History: Implications for Policy Makers*. Environ Sci Technol 2011
- [2] Rühle, T., Gruber, A. *Mit Nanosilber gegen Keime*. Pharma+Food 2007
- [3] <http://www.nanotechproject.org/>
- [4] Website of the German Bundesinstitut für Risikobewertung (see: http://www.bfr.bund.de/de/gesundheitsliche_bewertung_von_nanomaterialien-30413.html)

CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR pH-METERS CALIBRATION – PRODUCTION AND APPLICATION

Dimitrova L.P., Kotzeva B.G., Chipanova R.V.

¹ Bulgarian Institute of Metrology, National Centre of Metrology
Bulgaria, Sofia 1040, 52-B G.M. Dimitrov Blvd.
tel: + 359 2 9702 720, e-mail: ldimitrova@bim.government.bg

Generally, the proper measurement with every ordinary pH-meter in any chemical laboratory demands predominantly and regular calibration, as well as daily adjustment. It is obligatory performed using series of suitable certified reference materials.

Once calibrated, the pH-meter can be applied for determination of the acidity level in different water samples. In this study the principles of CRM preparation for pH determination and their metrological characterization are represented. One of the applications of these CRMs produced in BIM was connected with examination of new synthesized sorbents for Hg and Cu speciation analysis [1, 2]. The purpose of this paper is the uncertainty with a source of pH-measurements to be minimized as much as possible.

The calibration of the mean for measuring (pH-метър Metrom 848 plus including electrode system (combined glass Metrohm electrode with incorporated temperature sensor) was being done daily, in the beginning of the experiments, applying certified reference materials (CRM)/ reference materials (RM) for pH (for example with the following reference values: (i) $4,002 \pm 0,005$ (CRM), (ii) $7,001 \pm 0,004$ (RM), (iii) $10,012 \pm 0,01$ (CRM)). These CRMs/RMs are produced in BIM, GD NCM, «Chemical Measurements and Ionizing Radiations» Department. The calibration was accomplished according to special elaborated analytical procedure – with described in details all parameters concerning calibration, the utilized certified reference materials, technical tools, environmental conditions, some specific obstacles, as well as the method of uncertainty evaluation [3].

The CRM/ RM for pH are prepared according to requirements of Recommendation of IUPAC 2002 [4]. They are characterized with the aid of National standard for hydrogen indicator pH. The instructions for their preparation are given in Table 1. These pH values are valid at 25 °C. The CRM and RM are registered in the Register of Bulgaria as NCM-CRM-5-304, NCM-CRM-5-308, and RM for pH 7.002.

The CRM produced in GD NCM are claimed as a source for traceability insurance in CMC (Capability for measurement and calibration) in BIPM data base [5]. As a CRM producer, GD NCM fulfils the requirements of ISO Guide 34 [6] as well as the requirements of BSS EN ISO/IEC 17025 concerning the calibration activity. A special analytical procedure for characterization of the CRM prepared in BIM is elaborated as well [7].

The National standard for pH reproduces the pH-unity via primary method.

The National standard for pH is realized as a complex apparatus of measurement means. It consists of three electrochemical cells (cell without transference, Harned cell). The cells contain hydrogen-AgCl element, with two hydrogen and two AgCl-electrodes, connected altogether in electrochemical circuit as follows:



This is a measurement circuit without any transfer of ions, i.e. both the hydrogen (Pt, H₂) and Ag/AgCl electrodes are plunged without intermediate membrane of the electrolyte bridge in the solution to be measured. This way there do not arise any diffusion potentials. Consequently, in every single moment electromotive force is a function of both the activities of H⁺ and Cl⁻ of the solution. The construction of the cell is unique (Photo 1). It is elaborated and made by the specialists in GD NCM.

The hydrogen electrodes are kind of plates made of platinum Pt, covered with a thin lay of platinum or palladium, continuously flown around with gaseous hydrogen.

The Ag/AgCl electrodes are of thermoelectrolyte type.

The measuring system, type PHMS-01, specially constructed from «METRIX-MC» company, Bulgaria, is accomplished using the following tools: digital voltmeter, two-channel digital thermometer with interface for connection with PC, barometer for atmosphere pressure monitoring, thermo regulator, special software, TAMSON thermostat (special construction), electronic technical balance (PE 2000 type, Metler, Switzerland), electronic analytical balance (AE 120 S type, Sartorius, Germany), generator for hydrogen («WHATMAN», USA).

The standard buffer solutions (certified reference materials CRM) produced in our laboratory are listed in Table 1.

Table № 1
CRM for pH produced in BIM, GD NCM

pH (25 °C)	Salt or solid substance	Molecular formula	Molality, mol/kg
1,679	Potassium tetraoxalate dihydrate	KH ₃ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O	0,05
3,557	Potassium hydrogen tartarate	KHC ₄ H ₄ O ₆	0,0341
3,3776	Potassium dihydrogen citrate	KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇ ;	0,05
4,008	Potassium hydrogen phthalate	KHC ₈ H ₄ O ₄ ;	0,05
6,865	Disodium hydrogen orthophosphate + potassium dihydrogen orthophosphate	Na ₂ HPO ₄ ; KH ₂ PO ₄	0,025 0,025
7,413	Disodium hydrogen orthophosphate + potassium dihydrogen orthophosphate	Na ₂ HPO ₄ ; KH ₂ PO ₄	0,03043 0,0869
9,180	Disodium tetraborate decahydrate	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0,01
10,012	Sodium hydrogen carbonate + sodium carbonate	NaHCO ₃ Na ₂ CO ₃	0,025 0,0203

These CRM reproduce the pH-unity in the range from 1,68 up to 10,012, with the addition of NaCl.

A specialized software Cells.exe for managing (controlling) the joint work of the thermoregulator and measuring system, as well as for processing the results from measurements, is applied.

The pH values are calculated from the following formula:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} = p\left(a_{\text{H}^+ \gamma_{\text{Cl}^-}}\right)_{m=0} + \log \gamma_{\text{Cl}}^0$$

The expression $p\left(a_{\text{H}^+ \gamma_{\text{Cl}^-}}\right)_{m=0}$ is determined by extrapolation to zero chloride ion concentration by the method of least squares.

The values for $p\left(a_{\text{H}^+ \gamma_{\text{Cl}^-}}\right)$ and $\log \gamma_{\text{Cl}^-}$ are realized according to the equation of Nernst:

$$p\left(a_{\text{H}^+ \gamma_{\text{Cl}^-}}\right) = \frac{\left(E + \Delta E\right) - E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^0}{RT \ln 10} F + \log\left(m_{\text{Cl}^-}\right)$$

$$\log \gamma_{\text{Cl}^-}^0 = \frac{-A\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}$$

where:

$p\left(a_{\text{H}^+ \gamma_{\text{Cl}^-}}\right)$ - acidity function of the solution to be measured;

E – electromotive force between the electrodes in the electrochemical cell, V;

ΔE - correction of electromotive force, depending on the atmosphere pressure, V;

$E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^0$ - standard potential of the Ag/AgCl electrodes, V;

R – gaseous const, 8,31441 J/K·mol;

T – thermodynamic temperature, K;

F – Faraday's number, 96484,56 C/mol;

m_{Cl^-} - molal concentration of Cl⁻, mol/kg solution;

A – coefficient in Debye-Hückel temperature-dependent constant (limiting slope);

J – ion strength of the solution, mol/kg, calculated using the following formula:

$$I = \frac{1}{2}(\sum m_i \times z_i^2)$$

where m_i and z_i are respectively the molality and charge number of each type of ion in the solution.

The representing of uncertainty of the measurements of the standard buffer solutions (CRM) for pH is performing according to the requirements of the JCGM 100:2008, «Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement» (GUM) [8].

The estimation of the pH value in the studied solution is performed after filling the three cells with one and the same buffer solution, but with different concentrations of sodium chloride NaCl: 0,005 mol/kg, 0,01 mol/kg and 0,02 mol/kg, respectively. Using the software, in the three measuring cells the potentials in every hydrogen-AgCl-electrodes couple are automatically registered and evaluated on-line. After every measurement the measured potentials, acidity functions, and average from several replicates pH-value appear on the display in a table mode. The system allows up to 100 measurements to be fulfilled. After a stationary process is established, i.e. pH is stabilized with fluctuations of up to 0,001, the data obtained are automatically transferred for further pretreatment under Excel, and every single action could be visualized and printed (Fig. 1). The results are acceptable only if they are in stable constant statement for no less than two hours. During the pH-measurements the following parameters in every single cell have to be observed: potential difference U (Fig. 2), temperature must be maintained with accuracy $\pm 0,01$ °C (Fig. 3), and atmosphere pressure (Fig. 4).

In Tables 2 and 3 an example of characterization under software program of one of the CRM is represented. The pretreatment of the pH-results obtained is shown.

Table № 2

Software evaluation of uncertainty for one of the CRM produced in BIM

Date and time:	24.8.2012	1:23 PM	1:31 PM		
Standard solution:	[KH ₂ PO ₄] 0,025 mol/kg + [Na ₂ HPO ₄] 0,025 mol/kg				
Quantity	Value	Uncertainty		Contribution to u	Dimension
		u (measurement)	u (certificate)		
U1	0,777453	4,5E-05	0,000016	4,79E-05	V
U2	0,759382	5,4E-06	0,000016	1,69E-05	V
U3	0,740852	1,5E-04	0,000016	1,47E-04	V
U4(Eo)	0	#DIV/0!	0,000016	#DIV/0!	V
T	24,997	1,3E-03	0,013	1,31E-02	°C
T	298,147	1,3E-03	0,013	1,31E-02	K
P	94367,47	7,3E-01	5,1	5,2E+00	Pa
Pw	3170,872	X	13,3	3,8	Pa
P(H2)	91154,91	6,43	X	6,4	Pa
H	20	X	1	0,3	mm
dE	0,001359	0,00000	X	9,1E-07	V
Eo	0,222342	#DIV/0!		0,0E+00	V
mCl1	0,005	X	1,00E-06	1,00E-06	mol/kg
mCl2	0,01	X	1,00E-06	1,00E-06	mol/kg
mCl3	0,02	X	1,00E-06	1,00E-06	mol/kg
PC11	7,105257	0,002186373	X	2,19E-03	-
PC12	7,100789	0,002114147	X	2,11E-03	-
PC13	7,088621	0,002041087	X	2,04E-03	-
A	0,510797	X	0,0001	2,9E-05	
J	0,1	X	0,0001	0,0001	mol/kg
R	8,314472	X		0	J/K.mol
F	96485,34	X		0	C/mol

Table 3 Results for PCl0 and pH

Quantity	Value	standard u	Dimension
mCl1	0,005	0,000001	mol/kg
mCl2	0,01	0,000001	mol/kg
mCl3	0,02	0,000001	mol/kg
mCl av.	0,011667		mol/kg
PCl1	7,105257	0,002186	-
PCl2	7,100789	0,002114	-
PCl3	7,088621	0,002041	-
PCl av.	7,098222		-
a1	-1,12444		kg/mol
t	1		-
PCl0	7,111341	1,1E-03	-
pH	7,001781	1,1E-03	-



Photo 1 Electrochemical cell, „Harned» type

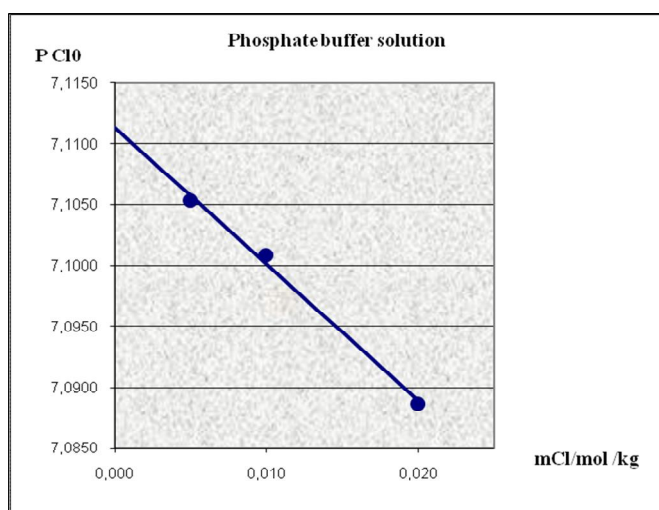


Fig. 1 Determination of acidity function of Cl⁻ (pCl⁰)

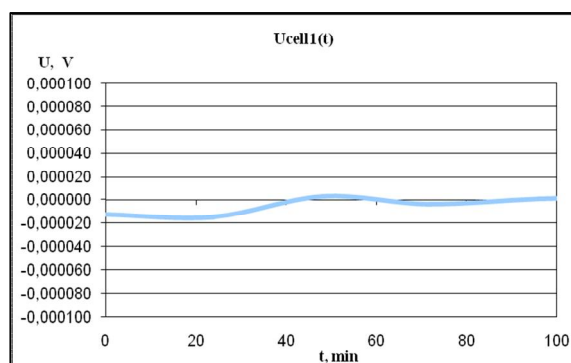


Fig. 2 Stability of potential U in the process

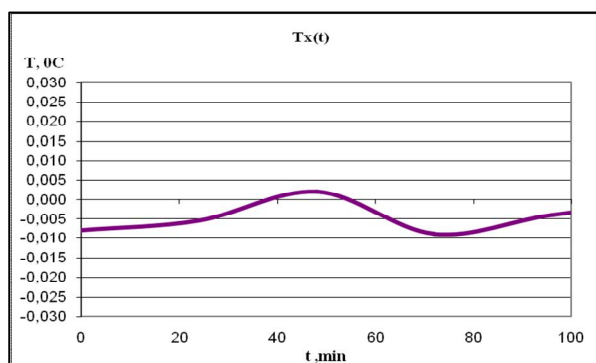


Fig.3 Stability of temperature T during the measurement

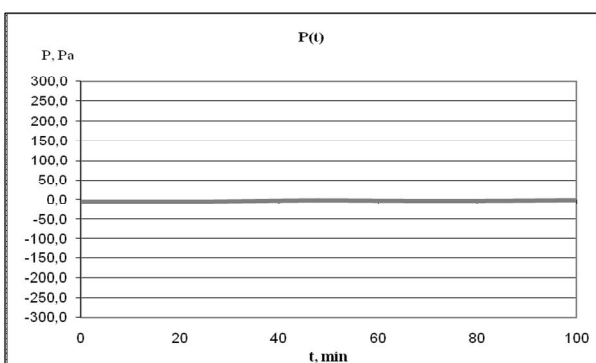


Fig.4 Stability of pressure P during the measurement

After certification of the prepared CRM by the described primary method additional pH measurements were performed using pH-метър Metrom 848 plus including electrode system (combined glass Metrohm electrode with incorporated temperature sensor). It was calibrated and pH-determinations during sorption process of ionic Hg- and Cu- species were made and compared with the previously obtained. It was found that the results show good agreement and the uncertainty of pH measurement was minimized.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support provide by the National Scientific Fund, Project NANOSORBLAB, DFNI-T01/5.

REFERENCES

- [1] Dakova I.G., Karadjova I.B., Georgieva V.T., Georgiev G.S. *Microchim. Acta*, 2009, 164, 55-61.
- [2] Mladenova E.K, Dakova I.G., Tsalev D.L., Karadjova I.B. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2012, 10(4), 1175-1182.
- [3] BIM, GD NCM, «Chem. Measur. Ioniz. Radiat.» Dprtmnt. Analytical procedure for calibration of pH-meters with the aid of reference materials.
- [4] IUPAC Recommendations 2002 Measurement of pH. Definition, Standards, and procedures.
- [5] BIPM data base, <http://kcdb.bipm.org/appendixc/>
- [6] ISO 2009 Guide 34 «General requirements for the competence of reference material producers», third edition, 2009.
- [7] BIM, GD NCM, «Chem. Measur. Ioniz. Radiat.» Dprtmnt. Analytical procedure for calibration/characterization of RM for pH, and assignment a value to the characteristics and their uncertainties.
- [8] JCGM 100:2008, «Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement», First edition, September 2008.



HISTORY, ACHIEVEMENTS AND PRESENT TIME OF PRODUCTION OF CRMs FOR INORGANIC TRACE ANALYSIS IN POLAND

Dybczyński R. S., Polkowska-Motrenko H., Samczyński Z.

Laboratory of Nuclear Analytical Techniques, Institute of Nuclear Chemistry and Technology
POLAND, 03-195 Warszawa, Dorodna 15 str.,
tel. +4822 504-1076 e-mail: r.dybczynski@ichtj.waw.pl

Preparation and certification of Polish certified reference materials (CRMs)

The production and certification of certified reference materials (CRMs) intended for inorganic trace analysis was initiated in the Institute of Nuclear Chemistry and Technology (INCT; Polish abbrev. IChTJ) in the years 1987/1988 and in 1989 the first our CRM of geological origin: Apatite Concentrate (CTA-AC-1) was issued. Soon another CRM of environmental origin: Fine Fly Ash (CTA-FFA-1) was issued [1] followed by two CRMs of biological origin: Oriental Tobacco Leaves (CTA-OTL-1) [2] and Virginia Tobacco Leaves (CTA-VTL-2) which was also intended for microanalysis [3]. The next series of CRMs of biological origin included Tea Leaves (INCT-TL-1) and Mixed Polish Herbs (INCT-MPH-2) [4], as well as Corn Flour (INCT-CF-3) and Soya Bean Flour (INCT-SBF-4) [5]. Owing to big demand especially from the side of US laboratories our earlier CRMs with tobacco leaves matrix were already exhausted. Recently two new CRMs of that kind: Oriental Basma Tobacco Leaves (INCT-OBTL-5) and Polish Virginia Tobacco Leaves (INCT-PVTL-6) were prepared and certified [6]. Detailed description of

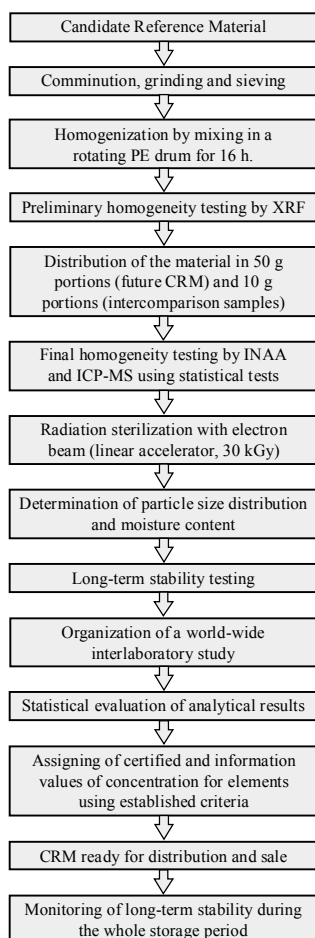


Fig. 1. General strategy of production and certification of CRMs.

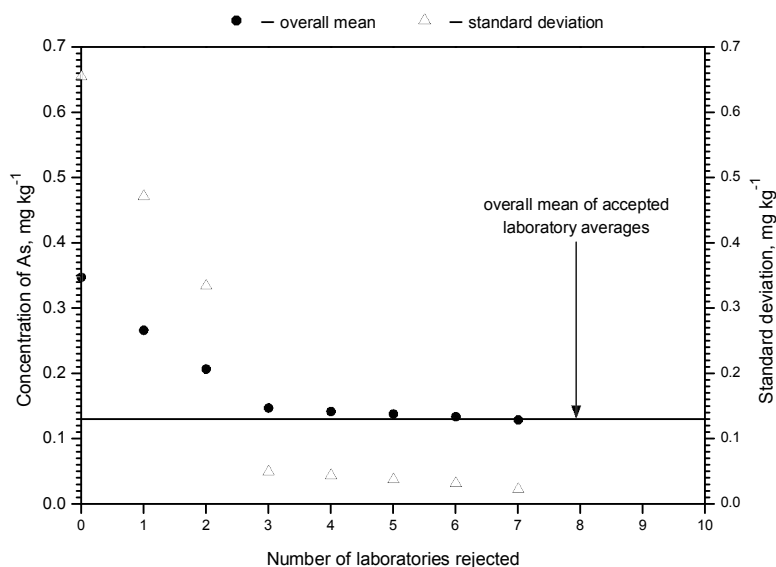


Fig. 2. Changes of the overall mean and its standard deviation for As in INCT-PVTL-6 observed while executing the outlier's rejection procedure.

all our CRMs is presented in Table 1.

Table № 1.

Certified reference materials (CRMs) issued by INCT (1989–2011).

Material [matrix type]	Elements with established:		Status	Ref.
	certified values	information values		
<i>Apatite Concentrate</i> (CTA-AC-1) [geological/inorganic]	Ba, Ca, Ce, Co, Cu, Eu, Gd, Hf, La, Lu, Mn, Na, Nd, Sc, Si, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, V, Y, Yb, Zn	Al, Cr, Dy, Er, Fe, Ho, K, Mg, Ni, Pr, Sr, Zr	Available	[1]
<i>Fine Fly Ash</i> (CTA-FFA-1) [environmental/inorganic]	Al, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, F, Fe, Gd, Hf, La, Li, Lu, Mn, Na, Nd, P, Pb, Rb, Sb, Sc, Si, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, Tm, U, V, W, Y, Yb, Zn	Be, Ca, Cd, Ga, In, K, Mg, Mo, Se, Ti	Available	[1]
<i>Oriental Tobacco Leaves</i> (CTA-OTL-1) [biological/organic]	Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, K, La, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Rb, S, Se, Sm, Sr, Tb, Th, V, Zn	Au, Cl, Fe, Hf, Hg, Mo, Na, Sb, Sc, U, Yb	Exhausted	[2]
<i>Virginia Tobacco Leaves</i> (CTA-VTL-2) [biological/organic]	As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sm, Sr, Tb, Th, U, V, W, Zn	Al, Eu, Na, S, Sc, Se, Si, Ta, Ti, Yb	Exhausted	[3]
<i>Tea Leaves</i> (INCT-TL-1) [biological/organic]	Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Hg, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sm, Sr, Tb, Th, Tl, V, Yb, Zn	B, Fe, Hf, Nd, P, Sb, Se, Ta, Ti, Tm	Available	[4]
<i>Mixed Polish Herbs</i> (INCT-MPH-2) [biological/organic]	Al, As, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Hf, Hg, K, La, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, V, Yb, Zn	Fe, Mo, Na, P, Ti, Tl, U, W	Available	[4]
<i>Corn Flour</i> (INCT-CF-3) [biological/organic]	B, Br, Cl, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Rb, S, Sc, Zn	Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Hg, Na, Pb, Sb, Sr, Ti	Available	[5]
<i>Soya Bean Flour</i> (INCT-SBF-4) [biological/organic]	Al, B, Ba, Br, Ca, Cl, Co, Cs, Cu, Fe, K, La, Mg, Mn, Mo, Ni, Rb, S, Sr, Th, Zn	Cd, Cr, Hg, Na, Pb, Sc, Sm, Ti, V	Available	[5]
<i>Oriental Basma Tobacco Leaves</i> (INCT-OBTL-5) [biological/organic]	Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cs, Cu, Er, Eu, Hf, Hg, K, La, Mg, Mo, Mn, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, V, Yb, Zn	Au, Be, Cl, Cr, Dy, Fe, Gd, Ho, Li, Lu, Na, Pr, Ti, Tl, Tm, U, Y	Available	[6]
<i>Polish Virginia Tobacco Leaves</i> (INCT-PVTL-6) [biological/organic]	Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Er, Eu, Hf, Hg, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Sm, Sr, Ta, Tb, Th, V, Zn	Bi, Cl, Cr, Cs, Fe, Na, Pr, Sn, Ti, Tl, U, Y, Yb	Available	[6]

From the very beginning till the present time our CRMs are prepared and certified according to the strategy which is shown in Fig. 1. This strategy meets requirements of ISO guides 30-35. Our method of data evaluation was essentially the same as that originally devised for the Analytical Quality Control Service (AQCS) of the International Atomic Energy Agency (IAEA) [7] with only minor modifications introduced later [6]. The population of laboratory means from the participating laboratories was used as an input file for subsequent calculations. The outlying results were then removed from the population with

the aid of four criteria (Dixon, Grubbs, coefficient of skewness, coefficient of kurtosis) used concurrently. The example of the process of outlier rejection is shown in Fig. 2. After no more outliers can be identified the program calculates the overall mean, its standard deviation, standard error and confidence limits. Several criteria are then applied to decide which of the overall means can be given the status of certified or information values or should remain outside of any classification [6]. As was proved in earlier interlaboratory studies on synthetic aqueous solutions containing known amounts of trace elements and radionuclides or synthetic resin containing known amounts of selected trace elements this approach enables to eliminate most of the so called «masking effect» and arrive at certified values close to the true values.

The expanded uncertainty (U) of the certified values was calculated as: $k \cdot u_c$, where: $k=2$ (coverage factor) and u_c is combined standard uncertainty:

$$u_c = \sqrt{u_{\text{interlab}}^2 + u_{\text{lstab}}^2 + u_{\text{shstab}}^2 + u_{\text{inhom}}^2 + u_m^2}$$

where: u_{interlab} is estimated as standard deviation of the overall mean, u_{lstab} and u_{shstab} the standard uncertainties estimated from the long-term and short-term stability studies, u_{inhom} the standard uncertainty estimated from the homogeneity studies and u_m the standard uncertainty due to moisture determination. Certified values are always quoted together with their uncertainties ($\bar{X} \pm U$). Information values are quoted as numbers only. As an example the certificate for INCT-PVTL-6 is shown in Table. 2.

Definitive methods as an auxiliary element of traceability

Several highly accurate (definitive methods) by radiochemical neutron activation analysis (RNAA) for the determination of selected trace elements were devised in IChTJ [8, 9]. Definitive methods by RNAA, which according to recent recommendations (VIM 3) may be termed as: Ratio Primary Reference Measurement Procedures (RPRMPs) consist in combination of neutron activation with selective and quantitative isolation of the target radionuclide by column chromatography followed by γ -ray spectrometric measurement. These are the methods of the highest metrological quality yielding analytical results with high accuracy and precision. The analytical scheme [9,10] of RPRMP intended for the determination of Cd in biological materials consists of neutron irradiation of sample(s), elemental standards as well as control CRM, wet ashing in $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{NH}_4\text{Br}$ mixture, removing of SiO_2 by volatilization of SiF_4 during evaporation with HF followed by highly selective and quantitative isolation of radiocadmium from all accompanying radionuclides by stepwise elution from the column with amphoteric resin Retardion 11A8 (see Fig. 3.). Cadmium fraction is then measured by γ -ray spectrometry and the count rate of the $^{115}\text{Cd} - ^{115\text{m}}\text{In}$ 336.6 keV line is compared with analogous data from the standards (one of which was processed exactly in the same way as the sample(s)). The detection limit of the method is 0.5 ng g^{-1} . Fig. 4 shows excellent agreement of result obtained by RPRMP and the certified value established from the intercomparison data what in turn confirms the validity of our method of data evaluation. The original database in Fig. 4 denotes results for cadmium from all laboratories participating in the world-wide intercomparison; the alternative database the results from laboratories which correctly determined cadmium in the control CRM provided to participants together with the test sample.

Recently MODAS consortium consisting of 8 Polish universities and scientific institutes and headed by prof. dr J. Namieśnik of the Gdańsk University of Technology was formed in order to prepare and certify a series of new Polish CRMs. These materials are described in Table 3.

Polish CRMs issued so far were met with acclaim by the scientific community and as a result the supply of some of them was already exhausted, *cf.* Table 1.

Reference materials with geological, biological and environmental matrices, certified for possibly great number of trace elements are an indispensable element of quality assurance in inorganic trace analysis already in our times. It can be expected that the demand for new, well characterized CRMs will

be constantly growing and it is the responsibility of national and international bodies to make all efforts to meet this demand.

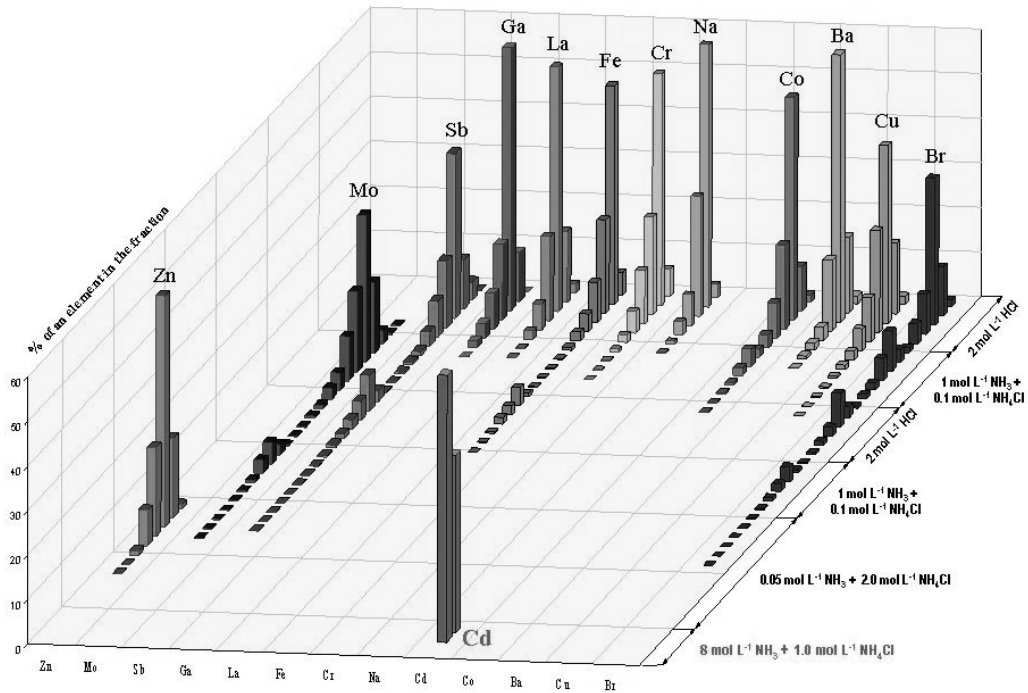


Fig. 3. Radiochemical separation of radiocadmium from accompanying radionuclides by a stepwise elution from Retardion 11A8 column.

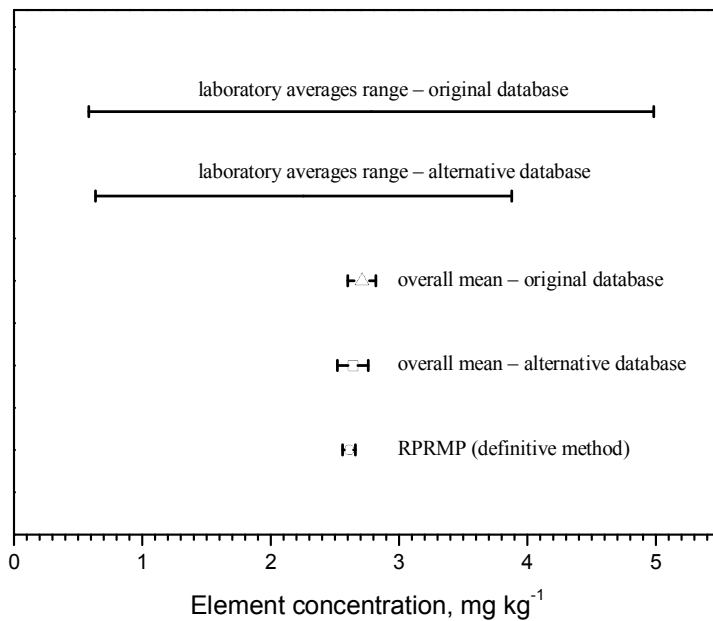


Fig. 4. Comparison of the overall means and their confidence intervals obtained for Cd from the original and alternative databases in INCT–OBTL–5 intercomparison with the result obtained by the definitive method and the ranges of laboratory averages

Table № 2.

The certificate for Polish Virginia Tobacco Leaves (INCT–PVTL–6).

CERTIFIED VALUES FOR INCT–PVTL–6

Element	Concentration			Unit	Element	Concentration			Unit
Ca	2.297	±	0.078	wt%	Mn	136	±	5	mg kg ⁻¹
K	2.640	±	0.090	wt%	Ni	1.49	±	0.14	mg kg ⁻¹
Mg	0.241	±	0.009	wt%	Rb	5.97	±	0.28	mg kg ⁻¹
P	0.242	±	0.015	wt%	Sr	133	±	6	mg kg ⁻¹
S	0.378	±	0.059	wt%	Zn	43.6	±	1.4	mg kg ⁻¹
Al	252	±	49	mg kg ⁻¹	Ag	19.1	±	3.8	ng g ⁻¹
B	33.4	±	1.9	mg kg ⁻¹	As	138	±	10	ng g ⁻¹
Ba	41.6	±	1.9	mg kg ⁻¹	Ce	743	±	51	ng g ⁻¹
Br*	19.5	±	1.0	mg kg ⁻¹	Co	154	±	7	ng g ⁻¹
Cd	2.23	±	0.12	mg kg ⁻¹	Er*	18.5	±	3.2	ng g ⁻¹
Cu	5.12	±	0.20	mg kg ⁻¹	Eu	14.0	±	2.6	ng g ⁻¹
Li	3.35	±	0.67	mg kg ⁻¹	Hg	23.2	±	1.6	ng g ⁻¹

Element	Concentration			Unit
Hf*	161	±	8	ng g ⁻¹
La	540	±	27	ng g ⁻¹
Mo	396	±	29	ng g ⁻¹
Nd	322	±	24	ng g ⁻¹
Pb	972	±	147	ng g ⁻¹
Sb	37.2	±	3.9	ng g ⁻¹
Sc*	59.5	±	3.4	ng g ⁻¹
Sm	58.0	±	4.3	ng g ⁻¹
Ta*	10.9	±	1.2	ng g ⁻¹
Tb	8.1	±	1.0	ng g ⁻¹
Th	88.8	±	6.8	ng g ⁻¹
V	405		56	ng g ⁻¹

*) certified on the basis of results by single analytical method

INFORMATION VALUES FOR INCT–PVTL–6

Element	Concentration	Unit	Element	Concentration	Unit	Element	Concentration	Unit
Cl	0.457	wt%	Bi	140	ng g ⁻¹	Sn	31.1	ng g ⁻¹
Fe	258	mg kg ⁻¹	Cr	911	ng g ⁻¹	Tl	22.8	ng g ⁻¹
Na	62.4	mg kg ⁻¹	Cs	26.6	ng g ⁻¹	U	22.0	ng g ⁻¹
Ti	12.3	mg kg ⁻¹	Pr	82.9	ng g ⁻¹	Y	218	ng g ⁻¹
						Yb	28.3	ng g ⁻¹

Table № 3
CRMs being currently prepared by MODAS consortium.

Material	Acronym	Analytes
MODAS-1 Soil natural MODAS-1A Soil fortified	M-1 Soil M-1A Soil	Organic contaminants (PHAs, PCBs, pesticides, Organometallic compounds, pharmaceuticals)
MODAS-2 Bottom Sediment	M-2 BotSed	Metals, organotin compounds, organomercury compounds
MODAS-3 Baltic Herring Tissue	M-3BaltHer	Metals, Xenobiotics (PHAs, PCBs)
MODAS-4 Cormorant Tissue	M-4CormTis	Metals, persistent organic compounds
MODAS-5 Cod Tissue	M-5 CodTis	Metals, organotin compounds, persistent organic compounds
MODAS 6 Glass Fiber (glass fibers with organic compounds chemically bound to the surface)	M-6 GFib	Volatile organic compounds

REFERENCES

- [1] R.S. Dybczyński, H. Polkowska-Motrenko, Z. Samczyński, Z. Szopa. *Geostandards Newsletter*. 15, 163-185 (1991).
- [2] R. Dybczyński, H. Polkowska-Motrenko, Z. Samczyński, Z. Szopa. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 345, 99-103 (1993).
- [3] R. Dybczyński, H. Polkowska-Motrenko, Z. Samczyński, Z. Szopa. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 384-387 (1998).
- [4] R. Dybczyński, B. Danko, K. Kulisa, E. Chajduk-Maleszewska, H. Polkowska-Motrenko, Z. Samczyński, Z. Szopa. *Chem. Anal. (Warsaw)*. 49, 1-16 (2004).
- [5] H. Polkowska-Motrenko, R.S. Dybczyński, E. Chajduk, B. Danko, K. Kulisa, Z. Samczyński, M. Sypuła, Z. Szopa. *Chem. Anal. (Warsaw)* 52, 361-376 (2007).
- [6] Z. Samczyński, R.S. Dybczyński, E. Chajduk, M. Pyszynska, B. Danko, E. Czerska, K. Kulisa, K. Doner, P. Kalbarczyk. *The Scientific World Journal*. Vol. 2012 Article ID 216380, 16 pages doi:10.1100/2012/216380.
- [7] R. Dybczyński. *Anal. Chim. Acta*. 117, 53-70 (1980).
- [8] R.S. Dybczyński, B. Danko, H. Polkowska-Motrenko, Z. Samczyński. *Talanta*. 71, 529-536 (2007).
- [9] R.S. Dybczyński, B. Danko, M. Pyszynska, H. Polkowska-Motrenko. *Radiochimica Acta*. 100,409-416 (2012).
- [10] Z. Samczyński, R. Dybczyński, *Chem. Anal. (Warsaw)* 41, 873-890 (1996).

DEVELOPMENT OF THE CERTIFIED REFERENCE MATERIAL BAM-D001 FOR PARTICLE SIZE DISTRIBUTION MEASUREMENT BY LASER DIFFRACTION METHODS

Marion Gemeinert, Petra Kuchenbecker, Torsten Rabe

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing

The use of certified reference materials for quality assurance in testing and calibration laboratories is a requirement with regard to accreditation. It is regulated by ISO/IEC 17025:2005.

Although measurements of particle size distribution by laser diffraction methods have been state of the art for more than ten years there are only a few reference materials on the market showing a wide size distribution analogue to typically milled or crushed powders produced by industrial processing.

A commercial silicon carbide fine powder, showing a mean diameter of about 12.5 μm , was used for the development of the new certified reference material BAM-D001. The certification was arranged in full conformity with the requirements of ISO Guide 35.

After sample splitting by a rotary cone sample divider homogeneity study was performed. The certified values – the specific particle diameters d_{50} , d_{10} and d_{90} corresponding to the cumulative undersize volume distribution Q_3 and their corresponding expanded uncertainties ($k=2$) were determined by an inter-laboratory comparison test. Measurements of the particle size distribution were performed after wet dispersing of the powder specimens according to a detailed standard operation procedure.

13 laboratories participated in testing. These selected laboratories either possess an accreditation or they were twice participants with success of previous international inter-laboratory tests organized by BAM. The second item for laboratory selection was the intention to involve many of the measuring devices available on the market.

The development was supervised by the committee for certification of BAM.

The new certified reference material BAM-D001 is intended for checking instruments and the verification of analytical results determined by laser diffraction methods according to ISO 13320:2009 as well as checking the wet dispersing process.

REFERENCE MATERIALS FOR THE FOOD INDUSTRY: PRODUCTION OF AUTHENTIC MEAT SPECIES REFERENCE MATERIALS

Gill Holcombe

LGC

Queens Road Teddington Middlesex TW11 0LY, United Kingdom

Tel: +44 (0)20 8943 7442. e-mail: Gill.holcombe@lgcgroup.com

In January 2013 the Food Safety Authority of Ireland reported that analysis of burger products had found horse DNA [1]. Further analyses across the EU supply chain found similar problems, with large percentages of horsemeat reported in beef products. Although the horsemeat may have been present due to contamination during the production process, it is possible that fraud was involved. In the UK, it is an offence under Sections 14 and 15 of the Food Safety Act 1990 to sell food that is 'not of the nature, substance or quality demanded by the consumer or to falsely or misleadingly describe or present food'. Consumers expect to have reliable, informative labelling on meat and meat products which allow them to make choices on consumption.

To assist laboratories in the identification of meat samples and the species present in meat mixtures, LGC prepared and released seven new reference meat materials for sale in March 2013. The three single species materials were prepared under LGC's accreditation to ISO Guide 34 [2].

Horsemeat, pork and beef were purchased from commercial sources as large pieces of meat, labelled as rump, leg and topside respectively. Each meat was prepared on a different day to reduce the possibility of contamination. New equipment was used for the preparation of each species, along with a thorough cleaning regime. After surface trimming and the removal of any separable fat, gristle, etc. the lean meat was cubed and homogenised in a food processor, combined and mixed. The resultant paste was transferred to glass pots with tamper-evident lids. Meat mixture units were prepared individually by weighing the required amounts of the individual species into sample pots; users are advised to take the entire contents of each pot for analysis.

Confirmation of the expected meat species was obtained using three approaches. These were DNA sequencing, a PCR based method and an immunoassay method. The materials were also checked for absence of possible species cross-contamination using an immunoassay based technique. The detection limit for this technique is below 1 % of one meat species in the presence of another.

REFERENCES

[1] Food Safety Authority of Ireland, FSAI, 2013, FSAI Survey Finds Horse DNA in Some Beef Burger Products, Tuesday, 15 January 2013

[2] ISO Guide 34:2009. General requirements for the competence of reference material producers

ASSESSING THE HOMOGENEITY OF A TOMATO CANDIDATE REFERENCE MATERIAL BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Kato L. S.¹, De Nadai Fernandes E. A.¹, Bacchi M. A.¹, Martínez M. I. V.¹, Elias C.¹,
Sarriés S. R. V.¹, Sarriés G. A.², Gonzaga C. L.¹

¹Nuclear Energy Center for Agriculture, University of São Paulo (CENA/USP)
Av. Centenário 303, P.O. Box 96 –13400-970, Piracicaba, SP, Brazil
tel: + 55 19 34294829; e-mail: lkato@cena.usp.br

²College of Agriculture «Luiz de Queiroz», University of São Paulo (ESALQ/USP)
Av. Pádua Dias, 11, P.O. Box 9 – 13418-900, Piracicaba, SP, Brazil

In 2008, a collaborating center was created to produce certified reference materials (CRMs) and provide proficiency tests (PTs), joining three research groups of the University of São Paulo (USP) and the Brazilian Agricultural Research Corporation (EMBRAPA), as a contribution for enhancing the quality of measurements carried out for supporting the Brazilian agriculture. Ten CRMs were defined as initial priorities, including a tomato fruit material with emphasis on inorganic contaminants. For producing the candidate material, 150 plants of the grape tomato variety were grown in a greenhouse. During the flowering stage, 250 mL of solution containing As, Cd, Pb (50 mg L⁻¹) and Hg (1 mg L⁻¹) were added weekly to the plants. A total amount of 307 kg of ripe tomatoes was harvested. The pulp was separated from seeds before freeze-drying. The dried pulp (about 15 kg) was processed in a rotor mill using stainless steel sieve with 200 µm opening. Finally, the powder was mixed in a plastic drum for homogenization and transferred to 190 amber glass bottles with 70 g each. Besides the influence of the material itself, the homogeneity is usually dependent on the mass of the analytical portion and on the particle size of the material. Better homogeneity is obtained when a sufficiently large number of individual particles is present in a subsample taken for analysis [1]. The particle size distribution as determined by laser diffraction showed 90% of volume with particles smaller than 100 µm. A relatively narrow distribution was evidenced, with 98% of the volume presenting particle size between 3 µm and 140 µm. The minimum sample size to perform the homogeneity test was evaluated by instrumental neutron activation analysis (INAA), taking four different masses (10, 50, 100 and 200 mg) from the same bottle in seven replicates. No significant difference was noticed between the results obtained for the different sample sizes, indicating that a portion of only 10 mg could be taken for analysis. Nevertheless, samples of 100 mg were used for testing the homogeneity between bottles (inter-sample) since the analytical uncertainty estimated for 10 mg portions was considerably higher. Ten randomly selected bottles were evaluated in triplicate by INAA and the results showed that the standard deviations calculated were similar to the estimated analytical uncertainties for As, Br, Cd, K, Na, Rb and Zn, which is an indication that there is no contribution from inhomogeneity of the material. The analysis of variance confirmed that there was no significant difference between bottles for such elements. However, the standard deviation between bottles obtained for Fe was higher than the predicted analytical uncertainty, implying inhomogeneity, while the analysis of variance did not confirm the difference between bottles. Considering the analytical uncertainty, the relative standard deviation should be as low as 2.4% for Fe, much lower than the average value of 8.9% obtained for the triplicates taken from each bottle. Such high variability observed for the triplicate portions elevated the overall variance thereby the statistical analysis could not evidence the inhomogeneity for Fe. The tomato reference material can be considered homogeneous for As, Br, Cd, K, Na, Rb and Zn, while a significant degree of inhomogeneity was observed for Fe.

REFERENCE

[1] Dybczynski R, Danko B, Polkowska-Montrenko (2000) NAA study on homogeneity of reference materials and their suitability for microanalytical techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 245:97-104

CHEMICAL CHARACTERIZATION OF BRAZILIAN BEANS FOR SELECTING A CANDIDATE REFERENCE MATERIAL

Kato L. S.¹, De Nadai Fernandes E. A.¹, Bacchi M. A.¹, Sarriés G. A.²

¹Nuclear Energy Center for Agriculture, University of São Paulo (CENA/USP)
Av. Centenário 303, 13416-000, Piracicaba, SP, Brazil
tel: + 55 19 34294829; e-mail: lkato@cena.usp.br

² College of Agriculture «Luiz de Queiroz», University of São Paulo (ESALQ/USP)
Av. Pádua Dias, 11, 13418-900, Piracicaba, SP, Brazil

Despite the growing interest on certified reference materials (CRMs), there still is a lack of suitable materials to cover the diversity of needs arising from the food and agriculture sector. In Brazil, where the agriculture has a fundamental role for the economy, the demand for CRMs is only met by purchasing from producing countries, with high costs and usually long delays in the importing process. Therefore, research and development on food and agriculture CRMs are a breakthrough strategy to put the country in the position to provide materials specific to its own needs. The present contribution deals with a survey for selecting a candidate reference material of Brazilian beans. Beans are of global importance, especially in the Americas which accounts for 43% of the world consumption [1]. According to data from FAO (2011) [2], Brazil is the third largest producer of beans amongst 120 producing countries, also presenting a large consumption since rice and beans are the basis of the dietary habit. Two CRMs of beans can be found in the COMAR international database (www.comar.bam.de) of a commercial type of beans (haricot) not commonly consumed in Brazil, thereby emphasizing the need for materials to meet the local reality. Here, a comprehensive study was carried out for characterizing the main varieties of beans available in Brazil to provide information for the production of a CRM. Fifty three samples of beans were acquired directly in the consumer market of Piracicaba - Brazil, covering six commercial types of the species *Phaseolus vulgaris* and one of the species *Vigna unguiculata*. The samples originate from different commercial brands and four different states of Brazil, i.e. Minas Gerais, Paraná, Santa Catarina and São Paulo. From each sample, a portion of 250 g was dried in oven at 50 °C for 24 hours and subsequently processed in a knife mill (Retsch Grindomix GM 200) for reducing the particle size. Analytical portions of 400 mg from each powdered sample were directly weighed into high purity polyethylene capsules for neutron activation analysis. The analytical series also included CRMs for quality control, empty capsules for blank evaluation and NiCr wires for neutron flux monitoring. The irradiation with neutrons was carried out in the nuclear research reactor IEA-R1, Institute of Nuclear and Energy Research (IPEN), and the induced radioactivity was measured at CENA/USP, using high resolution gamma-ray spectrometry with HPGe detectors. Results and respective uncertainties for Br, Ca, Co, Cs, Fe, K, Mo, Na, Rb, Sc and Zn were calculated by the k_0 -method. For comparison of the different commercial varieties studied, the statistical analysis involved the application of the Gauss-Markov Model in ANOVA, Tukey's test, R-ANOVA, MANOVA, Student's T test, Cluster Analysis (CA) and Principal Components Analysis (PCA).

REFERENCES

- [1] EMBRAPA. Brazilian Agricultural Research Corporation. <http://www.embrapa.br/>
[2] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION STATISTICAL DATABASE (FAOSTAT).
<http://faostat.fao.org>

SELECTING SUGARCANE VARIETIES FOR PREPARATION OF CANDIDATE REFERENCE MATERIALS

Martínez M. I. V., Fernandes E. A. De N., Bacchi M. A., Sarriés G. A.

Radioisotopes Laboratory, Nuclear Energy Centre for Agriculture (CENA)
University of São Paulo (USP), Piracicaba, SP, Brazil
Tel + 55 19 4294658 e-mail mvega@usp.br

Sugarcane is cultivated in more than 90 countries around the world. Brazil has been the first producer for decades, being presently responsible for 40% of the world production of sugarcane and half of all sugar traded worldwide. The sugarcane industry has achieved an important role in the Brazilian economy in recent years, especially in the sugar and ethanol markets. The International Conference of United Nations on Sustainable Development, Rio+20, emphasized the importance of enhancing the sugarcane industry as an alternative source of bioenergy.

The demand for sugarcane production has increased in the last years due to the requirements of sugar and ethanol in the national and international markets. The Brazilian Sugarcane Industry Association (UNICA) estimates that by 2020 the sugarcane production in the country needs to double, reaching 1.2 billion tons per year, just to meet the rising demand for ethanol and to maintain Brazil's share in the world sugar market. More than expanding the area cultivated with sugarcane, it will be necessary to improve the productivity to cope with the market expansion. The efforts for improvement involve the joint action of different research areas and introduction of new technologies aiming at developing production systems and sugarcane varieties. The new varieties developed must comply with diverse requirements, as nutritional quality, sugar content, yield and resistance to disease, pests and climate change [1]. Leaf analysis is one important tool for evaluating the nutritional status of sugarcane. Since the sugarcane crop has a differentiated capacity for extracting nutrients from soil, mainly K, Si, Ca and S, the levels of such elements are usually higher in sugarcane leaves than those found in leaves of most other plants. According to data extracted from the international database for CRMs (COMAR), there is no CRM with similar composition of sugarcane leaves for nutritional studies. Therefore, a CRM of sugarcane leaves is required for adequate method validation and quality control. This work studied different sugarcane varieties, measuring nutritional and trace elements as to select a candidate reference material.

Twelve sugarcane fields from the same sugar mill with about 6 months age and similar soil fertility conditions were chosen for this study. Such fields comprised twelve different sugarcane varieties amongst the most cultivated in São Paulo state. Material was collected in ten points of each field, cutting 100 leaves per point to compose a sample. Total sampling comprised 120 samples taken for analysis. Each leaf was divided into three parts and only 20 cm of the intermediate portion was taken for composing the samples, after removing the midrib. Samples were dried in oven at 50°C during three days. Each dried sample, with about 40 g, was preliminarily processed in a knife mill and then finished in a rotor mill using a stainless steel sieve of 80 µm to further reduce the particle size. Analytical portions of 200 mg were weighed in high purity polyethylene vials for instrumental neutron activation analysis (INAA), while 250 mg portions were processed by acid decomposition in a closed microwave system for inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). Quality control of measurements were achieved by the analysis of four certified references materials, i.e. SRM 1515 (apple leaves), SRM 1573a (tomato leaves), SRM 1570a (spinach leaves) and INCT-OBTL-5 (tobacco leaves). INAA allowed determination of Br, Ca, Co, Cr, Cs, Fe, K, La, Na, Rb, Sc and Zn, while ICP OES provided results for B, Cu, Mg, Mn, and P. The Si content in leaves was measured using basic sample decomposition and ICP OES. Statistical methods of clustering (HCA and PCA), MANOVA, ANOVA, and multiple comparison tests were applied for selecting the variety that best represents the composition of sugarcane leaves.

REFERENCES

- [1] Brazilian Sugarcane Industry Association (UNICA). Sugarcane. <http://www.unica.com.br>
- [2] International Database for Certified Reference Materials. <http://www.comar.bam.de/en/>

HOMOGENEITY STUDY OF A CANDIDATE REFERENCE MATERIAL OF TOMATO LEAVES USING NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

Martínez M. I. V. , Fernandes E. A. De N., Bacchi M. A. , Kato L.S., Gonzaga C. L, Sarriés S. R. V.,
Elias C., Sarriés G.A.

Radioisotopes Laboratory, Nuclear Energy Center for Agriculture (CENA)
University of São Paulo (USP), Piracicaba, SP, Brazil
Tel + 55 19 4294658 e-mail mvega@usp.br

Tomato is one of the most popular and consumed vegetables in Brazil for its versatility and definite health benefits. The country is occupying the eighth largest producer in the world since 2011 [1]. In the conventional production system, tomato growers intensively use fertilizers and pesticides, since the crop is highly demanding on nutrients and several pests and diseases affect the production. The Brazilian Health Surveillance Agency (Anvisa) has shown that tomatoes available in the market have presented contamination with toxic elements and hazardous organic substances, involving risks to human health and environment. Amongst toxic elements, Anvisa demonstrated a special concern with As, Cd, Hg and Pb. The presence of toxic elements can be directly determined in the tomato fruits or can be assessed from the analysis of leaves, where the concentrations are expected to be some orders of magnitude higher thereby making measurement easiers. For method validation and quality control it is important to have reference materials of tomato with certified values for toxic elements.

Recently, three Brazilian research groups have joined efforts in a collaborating centre aiming at the production of CRMs and organization of proficiency tests for agriculture. The initial emphasis of the centre was on toxic elements for assisting the country to achieve high levels in food safety. Following the priorities set by the Ministry of Agriculture, tomato was one of the first crops to be addressed. In this sense, two candidate reference materials of tomato (fruits and leaves) were prepared according to the ISO Guide 35:2006 [2].

For production of the candidate reference materials, 150 tomato plants of the variety Sweet Grape were cultivated in a greenhouse. Solutions of As (50 mg L⁻¹), Cd (50 mg L⁻¹), Hg (1 mg L⁻¹) and Pb (50 mg L⁻¹) were applied once a week starting from flowering stage. Tomatoes were collected during 3 months for producing one candidate reference material and after that the intermediate mature leaves were collected from all plants for producing the other material. The petiole of leaves was removed and the remaining material (35 kg) was freeze-dried. The dried leaves were ground in a Fritsch Pulverisette 14 rotor mill, using a stainless steel sieve of 80 µm. The powdered material was then thoroughly mixed for homogenization and packed in 200 bottles containing 35 g each. The material was sterilized with gamma radiation (⁶⁰Co) at a dose of 25 kGy for better conservation. The distribution of particle size determined by laser diffraction showed that 98 % of the total volume were between 15 µm and 80 µm. Evaluation of minimum sample mass performed by instrumental neutron activation analysis (INAA) had shown no significant differences for masses varying from 10 mg to 200 mg. However the minimum sample mass was established at 100 mg as to minimize the measurement uncertainty.

For the homogeneity study, ten bottles were randomly selected and triplicate portions of 100 mg were taken for INAA. From one bottle, ten analytical portions were analyzed for evaluating the within-bottle homogeneity. Analysis of variance (ANOVA) demonstrated that there was no significant differences both within-bottle and between-bottles, at the 95% confidence level. The candidate material could be considered homogeneous for eight elements, i.e. As, Br, Cd, Fe, K, Na, Rb and Zn.

REFERENCES

- [1] Food and Agriculture Organization Corporate Statistical Database (FAOSTAT). Tomatoes.
<http://faostat.fao.org/site/339/default.aspx>
[2] ISO Guide 35:2006 Reference materials — General and statistical principles for certification

PRODUCTION AND USE OF IN-HOUSE REFERENCE MATERIAL IN QUALITY ASSURANCE

Stoyke M., Gowik P., Radeck W., Polzer J.

Federal Office of Consumer Protection and Food Safety (BVL)
European Union and National Reference Laboratory for Residues (EURL/NRL)
10117, Germany, Berlin, Mauerstr., 39-42
tel: + 49(0)30 18 445 8210 e-mail: manfred.stoyke@bvl.bund.de

One of the tasks of the EURL/NRL, in accordance with article 32 (1b) and 33 (1c) of Council Regulation 882/2004/EC [1], is to organise proficiency tests (PT) by interlaboratory comparisons for the benefit of the national reference laboratories of Europe (NRL), the routine field laboratories in Germany (RFL) and official laboratories in Third Countries (TC). The procedures for the realisation and evaluation of proficiency tests applied at the EURL Berlin have proved themselves for more than 15 years and have been adapted to the specific needs of the residue analysis of veterinary drugs.

An important requirement for PTs in the field of residues of veterinary drugs in food of animal origin is to use incurred material to create conditions which are as similar as possible to real-life samples. Since 1995, in the EURL Berlin, in-house reference material has been produced with different substance groups in different kinds of matrices, and interlaboratory comparisons were performed.

The presentation illustrates the necessary steps for producing, storing and testing RM (homogeneity and stability). It provides a detailed picture of how to plan, perform and evaluate interlaboratory tests on the basis of interlaboratory studies for the determination of veterinary drugs in food.

In most cases the realisation of an animal study is the first step in the production of test material. One or more drugs, containing the substances of interest, are administered to the animals under the supervision of a veterinarian.

For homogeneity testing, 10 up to 12 randomly selected aliquots of each sample were analysed at least in duplicate. In practical terms, regarding the realisation of a proficiency test, the question is whether the heterogeneity standard deviation is small enough not to have a noteworthy influence neither on the z-scores nor on the reproducibility standard deviation. This can be assumed to be the case when the heterogeneity standard deviation is not greater than 0.3 times the target standard deviation, i.e. when $S_{\text{heterogen}} < 0.3 \cdot S_{\text{target}}$ applies (ISO 13528:2005 [2].).

For the stability testing, the samples were stored under different conditions (-80, -25, +4 °C and room temperature (RT)) and analysed after storage periods of 1 day to at least 2 or up to 5 years. The tests were performed using a 'semi-isochronous' approach [3]. Analyses were performed after different periods of time (normally 1 week, 1 or 6 months, 1 or 2 years), so that, on the one hand, an acceptable number of samples was analysed at a time and, on the other hand, stability data, which were sufficient to begin the proficiency test with, were available after 1 month or after 6 months when the test report was published. The procedures for homogeneity and stability testing are continuously developed further and take into account the latest statistical «know how». Regarding homogeneity testing, the repeatability standard deviation of the applied test methods as well as the target standard deviation to be reached are additionally to be taken into consideration. The statistical software package „ProLab Plus 2011™» by quo data GmbH, Dresden, Germany is suitable to carry out homogeneity tests taking into account the above-mentioned parameters.

The produced in-house RMs were tested in interlaboratory studies. The organisation of the interlaboratory studies and the statistical evaluation of the results were performed according to internationally recognised standards [2, 4]. If the data of a proficiency test are not normally distributed, it is recommended to use a so-called robust calculation of the mean. Here the robust estimation of assigned value (Hampel estimator) was applied. For the calculation of the z-score, two pivotal values must be determined: the assigned value and the assigned standard deviation (S_{soil}). The assigned standard deviation

was derived from the robust estimation of reproducibility standard deviation (Q-method) [5] or from the Horwitz standard deviation [6].

At present, about 80 different in-house reference materials for the analysis of pharmacologically active substances are available at the EURL/NRL. The in-house RMs can be supplied to European NRLs and to official laboratories in Germany upon request for quality assurance of their measurements.

REFERENCE

- [1] Council Regulation 882/2004/EC of 29.04.04; Off. J. Eur. Comm., No. L 191, 1-52 (2004)
- [2] ISO 13528:2005; Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons
- [3] Linsinger, T., van der Veen, A., Gawlik, B., Pauwels, J., Lambert, A. Accreditation Quality Assurance, 9 (8) 464 - 472 (2004)
- [4] ISO/IEC 17043:2010; Conformity assessment – General requirements for proficiency testing
- [5] DIN 38402-45: 2002 «German standardised procedures for the analysis of water, sewage and sludge; general information (group A) – part 45: Ring tests on the external quality control of laboratories» (April 2002)
- [6] Commission Decision (EC) 2002/657/EC, Off. J. Eur. Commun., No. L221, 8-36 (2002)

POROUS CRM OF BAM - COVERING SURFACE AREAS FROM 0.2 TO 1000 M²/G

Zimathies A., Prinz C., Emmerling F.

BAM Federal Institute for Materials Research and Testing
Richard-Willstätter-Str. 11 D-12489 Berlin, Germany

Reference materials are essential for accurate and reliable measurements. They are widely used for performance checks of analytical instruments, proficiency tests of laboratories accuracy testing, and validation of analytical procedures.

Porous certified reference materials (CRM) developed at BAM are a contribution to Quality Assurance in the field of pore size analysis and specific surface area measurements by gas adsorption and mercury porosimetry. Pore size analysis using these techniques are the most frequently applied methods for the characterization of nanoporous materials.

Since 1996, BAM has developed a large number of porous CRM, for both gas adsorption method and mercury porosimetry. Certified properties of the porous BAM CRM are the specific surface area, pore volume, and pore width. An overview of the available CRM is given in the present contribution.

The newest member in the porous CRM family BAM-P106 (successor material for CRM BAM-PM-104) consists of nanoporous titania. BAM-P106 is intended for checking the performance of instruments used for the determination of BET specific surface area, specific pore volume, hydraulic pore diameter, and BJH most frequent pore diameters from the desorption and the adsorption branch of the nitrogen isotherm determined by the static volumetric method. All CRMs can be obtained from our web shop service (<https://www.webshop.bam.de>).

**СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
И СПЕКТРАЛЬНЫХ ЭТАЛОНОВ ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ
ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ РАБОТ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ**

Ваганов И.Н., Фунтиков Б.В.

Бронницкая ГГЭ ФГУП «ИМГРЭ»,
140152, Российская Федерация, Московская обл., Раменский район,
пос. ст. Бронницы, ул. Красноармейская, 26
тел: +7 49646 4-14-53 e-mail: [bvfund@rambler.ru](mailto:bvfunt@rambler.ru)

**CREATION AND USE OF REFERENCE MATERIALS
AND SPECTRAL MEASUREMENT STANDARDS OF NATURAL OBJECTS
FOR NATURAL WORKS IN GEOLOGY**

Vaganov I.N. Funtikov B.V.

Bronnitskaya GGE FGUP «IMGRE»,
140152, Russian Federation, Moscow province, Ramensk region,
st. Bronnitsy, Krasnoarmeyskaya str., 26
tel: +7 49646 4-14-53 e-mail: [bvfund@rambler.ru](mailto:bvfunt@rambler.ru)

В настоящее время российские геологи занимаются поисками рудных объектов на больших глубинах, а также под мощным чехлом перекрывающих отложений. Поэтому поверхностное геохимическое опробование по вторичным и первичным ореолам ставит перед аналитиками и геологами проблему выявления и интерпретации чрезвычайно слабых геохимических сигналов.

Геохимическое изучение площадей, выявление геохимических аномалий в таких условиях напрямую связаны с необходимостью определения содержаний многих химических элементов на уровне кларковых и ниже кларковых. Эффективность геологоразведочных работ в огромной мере зависит от качества их аналитического обеспечения. Исследования химического состава природных объектов опираются на использование стандартных образцов (СО) химического состава различных сред, как многокомпонентных СО – при анализах горных пород, почв, донных отложений, так и аттестованных на 2-5 компонентов – при анализе различных видов руд. Номенклатура СО горных пород, используемых при проведении лабораторных исследований, стала за последние десятилетия весьма ограниченной. Авторы уже не раз писали о необходимости повторения вышедших из строя СО и создания новых типов государственных стандартных образцов (ГСО) пород, руд, почв и других природных объектов. Справедливо было сказано в решениях III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (сентябрь 2011 г.) о необходимости формирования Ведомственных целевых программ создания стандартных образцов. Это в полной мере относится к сфере недропользования.

Лаборатории Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ФГУП «ИМГРЭ» уже более полувека выполняют задачу аналитического обеспечения геологоразведочных работ. В БГГЭ работы по созданию стандартных образцов состава проводятся с 1970 года. За эти годы было разработано более 20 государственных стандартных образцов горных пород, руд, почв. Материал некоторых ГСО уже израсходован. Поэтому в настоящее время в сотрудничестве с ФГУП «УНИИМ» лишь для 16 из них продлены свидетельства (табл. 1).

Геологическое доизучение площадей (ГДП) различного масштаба, опережающие геохимические работы (ОГХР), поисковые, разведочные и оценочные работы, производимые в нашей стране, сопровождаются отбором многих сотен тысяч проб ежегодно. В связи с этим, предприятия геологической отрасли остро нуждаются в выполнении приближенно-количественного спектрального атомно-эмиссионного анализа (ПКСА) на широкий круг

элементов, поскольку это наиболее дешевый и экспрессный метод из применяемых ныне в отечественной геологии. Дешевизна при этом играет далеко не последнюю роль.

Таблица 1.

Сведения о созданных в АЦ БГГЭ стандартных образцах химического состава

№ пп	Наименование СО	Номер по реестру	Срок действия св-ва СО	Аттестованные элементы (компоненты)
Стандартные образцы химического состава горных пород				
1	Кимберлит КДА	ГСО 8041-94	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, FeO, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, CO ₂ , п.п.п., Li, Rb, Sr, Cr, Cu, Zn, Ni, Co, V, Zr, Nb
2	Кимберлит КМБ	ГСО 8042-94	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, FeO, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, CO ₂ , п.п.п., Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, C, V, Zr, Nb
3	Карбонатит	ГСО 4390-88	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, Fe ₂ O ₃ общ, FeO, TiO ₂ , MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , CO ₂ , S _{общ} , F, п.п.п., Sr, Zn, Zr, Nb ₂ O ₅ , Ta ₂ O ₅ , La, Ce, Y
4	Пегматит-2	ГСО 6318-92	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, FeO, CaO, MgO, MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , F, п.п.п., Be, Li, Rb, Cs, Ga, Ge, Nb, Ta, Zn, Cr, V, Sr, Sn, Zr,
5	Гранитоид-2Б	ГСО 707-75	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ общ, FeO, CaO, MnO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , CO ₂ , S _{общ} , Cs ₂ O, Rb ₂ O, Li ₂ O, п.п.п., Be, Zr
Стандартные образцы химического состава почв				
6	Почва чернозем пахотный слой ПЧП-1	ГСО 8043-94	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Zr
7	Почва чернозем подпахотный слой ПЧС-2	ГСО 8044-94	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Zr
8	Почва тундровая ПКП	ГСО 7184-95	Продлен в 2012 г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Zr, Nb, Ba
9	Почва дерново-подзолистая ПДП	ГСО 7185-95	Продлен в 2012 г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Zr
10	Почва лессовая ПЛТ	ГСО 7186-95	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, CO ₂ , п.п.п., Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Zr
11	Почва лессовый суглинок (солончак) ПСТ	ГСО 7187-95	Продлен в 2011г	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, CO ₂ , Li, Rb, Sr, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cr, V, Zr
12	Почва дерново-подзолистая ПДПВ	ГСО 8097-2002	Продлен в 2012 г.	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MgO, MnO, P ₂ O ₅ , Na ₂ O, K ₂ O, C _{орг} , F, п.п.п., Ni, Rb, Sr, Pb, Cr, Zr
Стандартные образцы химического состава руд металлов и нерудного сырья				
13	Апатит АР	ГСО 2463-82	Продлен в 2011г	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ общ, FeO, CaO, MgO, P ₂ O ₅ , MnO, Na ₂ O, K ₂ O, SrO, F, Σ(TR)O ₃ , La ₂ O ₃ , CeO ₂ , P ₂ O ₃ , Nd ₂ O ₃ , Sm ₂ O ₃ , Eu ₂ O ₃ , Dy ₂ O ₃ , Yb ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , Tb ₂ O ₃

№ пп	Наименование СО	Номер по реестру	Срок действия св-ва СО	Аттестованные элементы (компоненты)
14	Фосфорит	ГСО 4115-87	Продлен в 2011г	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MnO, MgONa ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , CO ₂ , S _{общ} , Cu, Ni, Pb, Co, Zn, F
15	Фосфорит «Каратау»	ГСО 4480-89	Продлен в 2011г	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ общ, CaO, MnO, MgONa ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , CO ₂ , S _{общ} , SrO, F, п.п.п
16	Руда слюдисто-полевошпат-гентгельвиновая	ГСО 2156-81	Продлен в 2011г	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, CaO, MnO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , F _{общ} , F, Be, Zn, Cu, Cd, Ta, Nb, Li, Rb, Cs, Tl

При проведении ПКСА аналитику часто приходится сталкиваться с пробами, имеющими недостаточную информацию о составе в виде общего наименования анализируемых пород, зачастую заказчики вовсе не указывают характеристику пород, либо дают неверные названия. Это обязывает иметь достаточно универсальную методику или же вносить коррективы в процессе проведения анализа. Правильность результатов анализа при визуальной (или компьютерной) оценке почернений линии зависит от правильного подбора используемых эталонов сравнения и состава анализируемых проб. При выполнении ПКСА на 20-40 элементов в лабораториях отрасли в качестве образцов сравнения в первую очередь используются искусственные аттестованные смеси (спектральные эталоны), по своему составу близкие различным естественным горным породам и аттестованные на широкий круг химических элементов. Аналитический центр Бронницкой экспедиции по специально разработанной методике предприятия на протяжении десятилетий периодически проводит кропотливые, трудоемкие, сложные, но крайне необходимые работы по созданию комплектов спектральных эталонов, таких как «гранит», «ультраосновная порода» (на алюмосиликатной основе), «известняк» и «доломит» (на карбонатной основе), «пирит» (на сульфидно-силикатной основе).

Методика изготовления эталонов актуализирована и аттестована в в Аккредитующей организации (ФГУП «ВИМС»).

Для приготовления основ подбираются те химические реактивы и природные компоненты, которые содержат минимум примесей анализируемых элементов. Поэтому используются химические реактивы марок «хч» и «осч» (особой чистоты),

Для приготовления эталонов используются элементы, как правило, в виде следующих химических соединений: Cu SO₄ (безводный), NaAsO₂, TiO₂, Mn₂ O₃, BaO (BaSO₄), ZnO, SrO, Li₂CO₃, Cr₂O₃, Ni₂O₃ (без Co), Sb₂S₃, PbS, H₃BO₃, V₂O₅, Co₂O₃, SnO₂, ZrO₂, HgS, BeO, Ga₂O₃, WO₃, CdS, Ta₂O₅, CeO₂, HfO₂, Zr₂O₃, Bi₂O₃, Tl₂O₃, Nb₂O₅, MoO₃ (MaS₂), AgNO₃, GeO₂, Sc₂O₃, Yb₂O₃, Y₂O₃, Zr₂CO₃.

Группировка элементов в эталонах проводится по концентрации, которая позволяет не перенасыщать спектры линиями элементов. Введенные концентрации элементов охватывают интервалы содержаний элементов, которые наиболее благоприятно определяются спектральным анализом. Нижний порог содержаний определяется либо чувствительностью метода, либо кларковым содержанием в земной коре. Верхнее содержание определяется возможной достоверностью визуального определения или наиболее вероятным возможным присутствием элемента в природных объектах, как например, галлий, германий, скандий и др.

Каждый комплект из 8-ми эталонов обеспечивает определение элементов на всех уровнях диапазонов содержаний. Примеры эталонов приведены в таблицах 2 и 3.

Аттестация спектральных эталонов в ранге СОП или ОСО – процесс весьма дорогой и сложный, включающий проведение межлабораторного эксперимента с целью подтверждения расчетных содержаний аттестованных компонентов. В 2012 г. комплект эталонов «гранит» был, в тесном сотрудничестве с метрологической службой ФГУП «ВИМС», аттестован в ранге ОСО. В настоящее время ведутся работы по такой же аттестации комплекта «ультраосновная порода». Спектральные эталоны производства БГГЭ постоянно востребованы в лабораториях системы Роснедра и многих других, выполняющих ПКСА на 20-40 элементов

Таблица 2.

Комплект спектральных эталонов «гранит»

№ эталона	Содержание элементов (в мас. %%)												
	Sr	Cd, Be	Ag	Ba	Sb	Y, Tl, Bi	As, Hg	Hf, La, Ta, W, Ce, Nb	Sc, Ge	In	Yb	Zn	Cu
п.п.эт.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,0002
Эт.1	0,0003	0,00003	0,000003	0,003	0,0003	0,00003	0,003	0,0003	0,00003	0,0003	0,00003	0,0003	0,0005
Эт.2	0,001	0,0001	0,00001	0,01	0,001	0,0001	0,01	0,001	0,0001	0,001	0,0001	0,001	0,0012
Эт.3	0,003	0,0003	0,00003	0,03	0,003	0,0003	0,03	0,003	0,0003	0,003	0,0003	0,003	0,0032
Эт.4	0,01	0,001	0,0001	0,1	0,01	0,001	0,1	0,01	0,001	0,01	0,001	0,01	0,01
Эт.5	0,03	0,003	0,0003	0,3	0,03	0,003	0,3	0,03	0,003	0,03	0,003	0,03	0,03
Эт.6	0,1	0,01	0,001	1	0,1	0,01	1	0,1	0,01	-	-	0,1	0,1
Эт.7	0,3	0,03	0,003	3	0,3	0,03	-	-	-	-	-	0,3	0,3
Эт.8	1	0,1	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1

№ эталона	Содержание элементов (в мас. %%)												
	Ni	Mn	Pb	Ti	Cr	Co	Sn	V	Li	Mo	B	Zr	Ca
п.п.эт.0	0,0007	0,0035	0,0003	0,0020	0,0010	0,00010	0,0001	0,0002	-	0,00005	0,0011	-	0,0001
Эт.1	0,0010	0,0038	0,0006	0,0023	0,0013	0,00013	0,0001	0,0002	-	0,00008	0,0015	0,0003	0,0004
Эт.2	0,0017	0,0045	0,0013	0,0030	0,0020	0,00020	0,0002	0,0003	0,001	0,00015	0,0021	0,001	0,0011
Эт.3	0,0037	0,0065	0,0033	0,0050	0,0040	0,0004	0,0004	0,0005	0,003	0,00035	0,0041	0,003	0,0031
Эт.4	0,01	0,014	0,01	0,012	0,011	0,001	0,0011	0,001	0,01	0,001	0,01	0,01	0,01
Эт.5	0,03	0,034	0,03	0,032	0,031	0,003	0,0031	0,003	0,03	0,003	0,03	0,03	0,03
Эт.6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,01	0,01	0,01	0,1	0,01	0,1	0,1	0,1
Эт.7	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,03	0,03	0,03	0,3	0,03	-	0,3	-
Эт.8	1	1	1	1	1	0,1	0,1	0,1	-	-	-	-	-

Примечание: 0* – основа (нулевой эталон),
п.п. – содержание элементов в основе в виде
заражений (примесей), определенных
методом добавок

Состав основы:

Al₂O₃ – 18%; MgO – 2%;
Na₂CO₃ – 4%; Fe₂O₃ – 3%;
CaO – 5%; SiO₂ – 68%.

Таблица 3.

Комплект спектральных эталонов «ультраосновная порода»

№ эталона	Содержание элементов (в мас. %%)												
	Zn, Sr	Cd	Ag	Cu	Cr	Mn	Pb	Ti	Ni	V, Sn	Co	Ba	Sb, Li, Zr
п.п.эт.0*	-	-	-	0,0004	0,0007	0,007	0,0006	0,002	0,0003	0,0001	0,00005	-	-
Эт.1	0,0003	0,00003	0,000003	0,0007	0,001	0,0073	0,0009	0,0023	0,0006	0,00013	0,00008	0,003	0,0003
Эт.2	0,001	0,0001	0,00001	0,0013	0,0017	0,008	0,0015	0,003	0,0012	0,0002	0,00014	0,01	0,001
Эт.3	0,003	0,0003	0,00003	0,0033	0,0035	0,01	0,0033	0,005	0,0032	0,0004	0,00034	0,03	0,003
Эт.4	0,01	0,001	0,0001	0,01	0,01	0,016	0,007	0,011	0,01	0,001	0,001	0,1	0,01
Эт.5	0,03	0,003	0,0003	0,03	0,03	0,035	0,02	0,03	0,03	0,003	0,003	0,3	0,03
Эт.6	0,1	0,01	0,001	0,1	0,1	0,1	0,07	0,1	0,1	0,01	0,01	1	0,1
Эт.7	0,3	0,03	0,003	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,03	0,03	3	0,3
Эт.8	1	0,1	0,01	1	1	1	0,7	1	1	0,1	0,1	-	-

№ эталон а	Содержание элементов (в мас. %%)										
	Y, Bi, Tl	Mo	As, Hg	Hf,La,Ta, W,Ce,Nb	B	Ga	Sc, Ge	P	In	Yb	Be
п.п.эт.0	-	0,00004	-	-	0,0006	0,0001	-	-	-	-	-
Эт.1	0,0000	0,00007	0,003	0,0003	0,0009	0,0004	0,00003	0,03	0,0003	0,00003	0,00001
Эт.2	0,0001	0,00014	0,01	0,001	0,0015	0,001	0,0001	0,1	0,001	0,0001	0,00007
Эт.3	0,0003	0,00033	0,03	0,003	0,0033	0,003	0,0003	0,3	0,003	0,0003	0,0002
Эт.4	0,001	0,001	0,1	0,01	0,01	0,01	0,001	1	0,01	0,001	0,0007
Эт.5	0,003	0,003	0,3	0,03	0,03	0,03	0,003	3	0,03	0,003	0,002
Эт.6	0,01	0,01	1	0,1	0,1	0,1	0,01	-	-	-	0,007
Эт.7	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	0,02
Эт.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07

Примечание: 0* – основа (нулевой эталон),
п.п. – содержание элементов в основе в виде
заражений (примесей), определенных
методом добавок

Состав основы:

Al₂O₃ – 7%; MgO – 21%;
Na₂CO₃ – 2%; Fe₂O₃ – 8%;
CaO – 11%; SiO₂ – 50%.
K₂CO₃ – 1%

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА МАССОВОЙ ДОЛИ МЕТАЛЛОВ В ШЛАКЕ МЕДЕПЛАВИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ГВЭТ 196-1-2012

Горбунова Е.М., Мигаль П.В., Собина Е.П.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел. +7 343 2172925; e-mail: Gorbunova@uniim.ru

Потребности общества и государства в получении объективных, достоверных и сопоставимых результатов измерений содержания металлов в твердых отходах промышленного производства, определяющих ресурсные свойства отходов и их класс опасности, а также ускоренное развитие передовых технологий в аналитических исследованиях минерального сырья, продукции при его переработке и отходов на всех стадиях добычи, обработки и применения в металлургическом производстве послужило причиной создания стандартного образца массовой доли металлов в шлаке металлургического производства.

По объему и содержанию полезных компонентов техногенные месторождения можно приравнять к месторождениям природных ископаемых. Производство одной тонны металла генерирует примерно 2,2 - 3 тонн шлака в виде отвалов. Современные методы производства позволяют включать шлак в технологический процесс, переработку с целью доизвлечения ценных компонентов и утилизацию в связи с миграционной активностью в объекты окружающей среды и токсичностью тяжелых металлов, входящих в состав шлака.

Исследование химического состава шлака и создание стандартных образцов на его основе создают научную и технологическую базу для переработки отходов промышленного производства и является одной из актуальных проблем, решение которой может служить для эффективной деятельности по восстановлению технического ресурса отходов, а также оценки экологических рисков.

Компонентный состав шлаков цветной металлургии (шлак производства черновой меди) разнообразен – основные компоненты: Cu, Zn, S, Ni, Pb, Fe, Mg, Ca, Al, Si, As, Sb, кроме того, в этих шлаках могут присутствовать такие металлы как Ag, Au, Se, Te, Bi, Cd, Tl, Co, In и др. в широком диапазоне концентраций [1].

Создание в ФГУП «УНИИМ» государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах – ГВЭТ 196-1-2012, [2] метрологические характеристики которого представлены в таблице 1, обеспечивает воспроизведение, передачу единиц массовой доли металлов в жидких и твердых веществах и материалах, позволяет создавать высокоточные стандартные образцы компонентного состава жидких и твердых веществ и материалов, реализовывать прослеживаемость результатов измерений, осуществлять деятельность по испытанию стандартных образцов и разрабатывать, аттестовать высокоточные методики измерений.

В состав эталона в качестве основных средств измерений входят: атомно эмиссионный спектрометр с индуктивно связанной плазмой Optima 7300DV и масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой NexION 300D.

В связи с вышесказанным поставлена задача разработки многоэлементного стандартного образца массовой доли металлов в шлаке медеплавильного производства. Химический состав и интервалы допускаемых аттестованных значений стандартного образца (СО) приведены в таблице 2.

Таблица 1 - **Метрологические характеристики эталона**

№ п/п	Наименование характеристики	Значение характеристики
1	Диапазон воспроизводимых значений массовой доли металлов в твердых веществах и материалах, %	$1 \cdot 10^{-3} - 99,9$
2	Границы относительной суммарной погрешности результата воспроизведения массовой доли металлов в твердых веществах и материалах ($P=0,95$), δ_0 , %	$\pm (0,05 - 8)$
3	Расширенная неопределенность воспроизведения массовой доли металлов в твердых веществах и материалах в относительной форме ($k=2$), U_0 , %	$0,05 - 7$
4	Диапазон воспроизводимых значений в жидких веществах и материалах: - массовая доля металла, % - массовая концентрация металла, г/дм ³ - молярная концентрация металла, моль/дм ³	$1 \cdot 10^{-4} - 6$ $1 \cdot 10^{-4} - 60$ $2 \cdot 10^{-5} - 2$
5	Границы относительной суммарной погрешности результата воспроизведения массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких веществах и материалах ($P=0,95$), δ_0 , %	$\pm (1 - 2)$
6	Расширенная неопределенность воспроизведения массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких веществах и материалах в относительной форме ($k=2$), U_0 , %	$1 - 2$

Таблица 2 - **Интервалы допускаемых аттестованных значений стандартного образца**

Наименование элемента	Интервал допускаемых аттестованных значений СО
Алюминий, Al	0,5-2,0
Железо, Fe	30,0-55,0
Кальций, Ca	0,5-2,0
Магний, Mg	0,1-1,0
Медь, Cu	1,0-2,0
Мышьяк, As	0,01-0,03
Никель, Ni	0,005-0,02
Свинец, Pb	0,3-0,6
Сурьма, Sb	0,01-0,2
Цинк, Zn	3,0-6,0
Золото, Au	0,000020-0,00005
Серебро, Ag	0,003-0,0007

В процессе разработки СО отобранный материал шлака медеплавильного производства предварительно подготовлен. Материал СО измельчают с помощью мельницы – ступки и просеивают через сито. Конечная крупность материала после измельчения не должна превышать 150 мкм. Весь полученный материал объединяют и подвергают тщательному перемешиванию.

Для аттестации СО разработана программа испытаний в целях утверждения типа стандартного образца массовой доли металлов в шлаке медеплавильного производства с применением ГВЭТ 196-1-2012.

В процессе аттестации будут проведены экспериментальные исследования, на основании которых будут установлены метрологические характеристики СО; подготовлена техническая документация для утверждения типа СО и его регистрации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.И. Мосичев, И.П. Калинин, Г.И. Николаев. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Аналитический контроль состава материалов черной и цветной металлургии: Справ. СПб.: «Профессионал», 1092 с.
[2] ГОСТ Р 8.735.0-2011 «Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения»

DEVELOPMENT OF A CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF MASS FRACTION OF METALS IN THE SLAG COPPER PRODUCTION USING GVET 196-1-2012

Gorbunova E.M., Migal P.V., Sobina E.P.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel. +7 343 2172925; e-mail: Gorbunova@uniim.ru

The need of the society and the state in obtaining objective, reliable and comparable measurements of metals in solid waste in industrial production, defining resource properties of the waste and their hazard class, and in accelerated development of advanced technologies in analytical studies of mineral raw materials, the production and processing at the disposal at all stages of production, processing and application in metallurgical production caused a creation of a standard sample of mass fraction of metals in the slag metal production.

Taken the volume and the content of useful components, technogenic deposits can be equated to the deposits of natural resources. The production of one ton of metal generates approximately 2.2 - 3 tons of slag in the form of dumps. Modern production methods allow to include slag in the manufacturing process, with the help of processing additional recovery and recycling of valuable components in connection with the migration activity in the environment and toxicity of heavy metals, that are included in the slag.

The study of chemical composition of the slag and the establishment of reference materials based on it create a scientific and technological basis for the processing of industrial wastes, which is one of their current problems, the solution of which may be used for efficient recovery activities of a technical resource waste and environmental risk assessment.

Chemical composition of the slag of color steel (slag from the production blister copper) is diverse - the main components: Cu, Zn, S, Ni, Pb, Fe, Mg, Ca, Al, Si, As, Sb; moreover, these slags may include such metals like Ag, Au, Se, Te, Bi, Cd, Tl, Co, In, etc. in a broad range of concentrations[1].

The creation State secondary standard of units of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in the liquid and solid substances and materials - GVET 196-1-2012 in a Federal State Unitary Enterprise "UNIIM" [2]; the metrological characteristics of which are presented in Table 1; provides playback, transfer of units of the mass fraction of metals in the liquid and solid substances and materials, with the help of it you can create high-standard models of component composition of liquid and solid substances and materials to implement the traceability of measurements to carry out activities on testing of certified reference material (CRM) and to develop, certify the precision of the measurement procedure.

The structure of the standard as a major means of measurements includes: an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma Optima 7300DV and a mass spectrometer with inductively coupled plasma NexION 300D.

In connection with everything said before, the following task has been sett: the task to a multielement certified reference material of mass fraction of metal in the slag of smelting production. The chemical composition and value ranges admitted by the certified reference material are shown in Table 2.

Table 1 - The metrological characteristics of the standard

Number n \ n	Characteristic	Quantity
1	The range of reproducible values of mass fraction of metals in solids and materials, %	$1 \cdot 10^{-3} - 99,9$
2	Two boundaries of the relative total error of the reproduction of mass fraction of metals in solids and materials ($P = 0,95$), δ_0 , %	$\pm (0,05 - 8)$
3	Expanded uncertainty playback of mass fraction solids metals and materials in a relative form ($k = 2$), U_0 , %	$0,05 - 7$
4	Reproducible values in the range of liquid substances and materials: - mass fraction of metal, % - a mass concentration of metal, g/dm^3 - molar concentration of metal, $mole/dm^3$	$1 \cdot 10^{-4} - 6$ $1 \cdot 10^{-4} - 60$ $2 \cdot 10^{-5} - 2$
5	Two boundaries of the relative overall accuracy of the reproduction of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in liquid substances and materials ($P = 0,95$), δ_0 , %	$\pm (1 - 2)$
6	Expanded uncertainty playback mass fraction and the mass (molar) concentration of the metals in liquid substances and materials in the relative form ($k = 2$), U_0 , %	$1 - 2$

Table 2 - Intervals of allowed and certified values of standard sample

Name of the element	The interval of allowed and attested values of the SS
Aluminum, Al	0,5-2,0
Iron, Fe	30,0-55,0
Calcium, Ca	0,5-2,0
Magnesium, Mg	0,1-1,0
Copper, Cu	1,0-2,0
Arsenic, As	0,01-0,03
Nickel, Ni	0,005-0,02
Lead, Pb	0,3-0,6
Antimony, Sb	0,01-0,2
Zinc, Zn	3,0-6,0
Gold, Au	0,000020-0,00005
Silver, Ag	0,003-0,0007

During the development of the CRM selected material of copper slag production has been prepared. The material of the CRM is being milled with mills - mortar and sieved. The ultimate size of the material after the grinding should not exceed 150 microns. The whole material is combined and subjected to a thorough mixing.

For the certification of CRM program is designed to test the type approval standard sample mass of fraction of metals in the slag of the copper production using GVET 196-1-2012.

In the process of evaluation experimental studies: will be carried on the basis of them will prepared the technical documentation for the approval of CRM and its registration be established metrological characteristics of CRM.

REFERENCE

- [1] VI Mosichev, IP Kalinkin, GI Nikolaev. Metals and alloys. Analysis and research. Analytical control of the materials of ferrous and nonferrous metallurgy Ref. St. Petersburg. "Professional", 1092.
[2] GOST R 8.735.0-2011 "State verification schedule for means of measuring the content of components in the liquid and solid substances and materials. General Provisions "

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ВОДЫ ПРИРОДНОЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ БИОХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Горяева Л.И., Фаткулина Э.К.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел.: +7 343 217-48-62; e-mail: gorieva@uniim.ru

В природной воде водоемов всегда присутствуют органические вещества. Природными источниками органических веществ являются разрушающиеся останки растений и животных, живших в воде и попавших в водоем по воздуху, с берегов и т.п. Помимо органических веществ природного происхождения в природной воде вблизи населенных мест, как правило, имеется существенное количество техногенных органических загрязнений (нефтепродукты, лигнины, белковые соединения, хозяйственно-бытовые отходы), которые попадают в водоемы главным образом со сточными водами и дождевыми поверхностными смывами с почвы. Обитающие в природных водах микроорганизмы в процессе аэробного биохимического окисления, при котором расходуется растворенный в воде кислород, разрушают органические соединения с образованием диоксида углерода. Таким образом, по убыли растворенного в воде кислорода можно косвенным образом судить о содержания в этой воде органических веществ.

Количество кислорода, израсходованное за определенный промежуток времени в аэробных условиях в процессе биохимического окисления, называют биохимическим потреблением кислорода (БПК). Величину БПК определяют как разность между содержанием кислорода в анализируемой пробе воды до и после инкубации. БПК является условной мерой загрязнения вод органическими соединениями, достаточно легко подвергающимися биохимической деградации. Этот показатель дает возможность быстро и наглядно оценить, является ли уровень загрязнения воды опасным. Как правило, в течение 5 суток при нормальных условиях происходит окисление около 70 % легкоокисляющихся органических веществ. Полное окисление органических веществ (БПК_{полное}) достигается примерно в течение 20 суток. В силу длительности определения показатель БПК_{полное} сравнительно редко используют для практических целей. Величина БПК зависит не только от характера присутствующих в анализируемой воде органических соединений, но и от множества других факторов: времени инкубации, исходного содержания кислорода в анализируемой воде, температуры воды и ее колебаний в течение времени анализа, способа обработки воды перед проведением анализа и т.д. При неполном окислении органических веществ для обеспечения сопоставимости величин БПК его определение проводят в стандартных условиях: продолжительность инкубации 5 суток, температура (20 ± 1) °С, отсутствие доступа света и воздуха. Потребление кислорода, определенное при этих условиях, называется пятисуточным биохимическим потреблением кислорода – БПК₅. Результаты измерений БПК₅ можно сравнивать только при точном соблюдении всех условий проведения анализа.

Величина БПК₅ для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, а также для водоемов рыбохозяйственного назначения нормируется. Для водоемов рыбохозяйственного назначения предельно-допустимая величина БПК₅ составляет 2 мгО₂/дм³.

Определение БПК₅ проб водных объектов является одним из наиболее распространенных видов измерений при химическом анализе природных вод и входит в область аккредитации значительного числа аналитических лабораторий. Проверка квалификации подобных лабораторий при аккредитации или инспекционном контроле деятельности требует наличия образцов для контроля, которые позволяли бы достоверно оценивать качество получаемых лабораторией результатов измерений БПК.

Эмпирический характер процедуры измерений БПК₅ и большое число влияющих факторов приводят к необходимости постоянного проведения контроля точности получаемых результатов. Наиболее удобным средством контроля результатов измерений БПК₅ являются стандартные образцы, близкие по составу к пробам воды контролируемых водных объектов.

В 2012 г. был разработан государственный стандартный образец биохимического потребления кислорода в природной воде (СО МСВ БПК), предназначенный для контроля точности результатов измерений БПК₅ в питьевой воде, природных и очищенных сточных водах.

Поскольку вода реальные водных объектов имеет сравнительно низкую временную стабильность по показателям состава, создание СО, аттестованного на значение БПК₅, с приемлемым сроком годности на естественной основе вряд ли практически возможно. С учетом того, что дистиллированная вода может достаточно адекватно заменить матрицу питьевой или природной воды, удобным выходом из этого положения является создание СО, имитирующего питьевую или природную воду, на основе дистиллированной воды с минеральными и органическими добавками.

Материалом СО МСВ БПК является механическая смесь растворимых в воде веществ. Каждый экземпляр СО представляет собой навеску исходного материала массой (250 ± 3) мг, которая предназначена для получения 2 дм³ раствора путем растворения в аэрированной дистиллированной воде. Состав раствора близок к составу природной воды, загрязненной органическими веществами.

В качестве исходных веществ для приготовления материала СО использованы промышленно выпускаемые реактивы минеральных и органических солей. При выборе реактивов принимали во внимание растворимость в воде, отсутствие в составе вещества кристаллизационной воды, устойчивость состава каждого индивидуального вещества, отсутствие взаимодействия между веществами после смешивания в сухом виде и после растворения в воде, цвет получаемого раствора и другие факторы.

Исходные вещества были перетерты до крупности не более 0.044 мм, высушены при температуре (105 ± 5) °С до постоянной массы. Навески исходных веществ были объединены и тщательно перемешаны в сосуде из нержавеющей стали методом «пьяная бочка».

Полученный материал был исследован на однородность по компоненту-индикатору. В качестве компонента-индикатора было выбрано железо, введенное в состав материала СО в виде сульфата - Fe₂(SO₄)₃. Стабильность аттестованного значения экземпляров СО в течение предполагаемого срока годности (1 год) была подтверждена результатами специального эксперимента, выполненного на материале опытной партии СО. Эксперимент по контролю стабильности материала СО проводили с учетом рекомендаций РМГ 93-2009.

Аттестационный анализ первой партии СО был выполнен методом межлабораторного эксперимента, в котором участвовали 23 аккредитованные лаборатории. Границы относительной погрешности аттестованного значения СО не превышает $\pm 4,5$ %.

СО МСВ БПК был внесен в Государственный реестр утвержденных типов СО под номером ГСО 10168-2012.

Материал первой партии СО был использован для проверки квалификации посредством межлабораторных сравнительных испытаний более чем 100 аккредитованных аналитических лабораторий. Среднее значение результатов измерений, полученных участниками проверки, отклоняется от соответствующего аттестованного значения не более чем на 4 %, что является практическим подтверждением применимости разработанного СО.

WORKING OUT THE CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF NATURAL WATER COMPOSITION, INTENDED FOR QUALITY CONTROL OF BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND MEASUREMENTS

Gorieva L.I., Fatkulina E.K.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: +7 343 217-48-62 e-mail: gorieva@uniim.ru

There are always organic substances at natural water of reservoirs. Collapsing remains of plants and animals who living in water or have got to a reservoir by air, from coast, etc. are natural sources of organic substances. In natural waters near to occupied places besides organic substances of a natural origin, as a rule, there is an essential quantity of technogenic organic pollutions (mineral oils, lignins, albumins, household waste) which get to reservoirs mainly with sewage and rain superficial washouts from soil. Microorganisms living in natural waters destroy organic compounds in course of aerobic biochemical oxidation at which the oxygen dissolved in water is spent with formation of carbon dioxide. Thus, it is possible to judge indirectly about content of organic substances in water on a dissolved oxygen decrease.

The quantity of oxygen spent in course of biochemical oxidation in aerobic conditions for a certain time interval is named biochemical oxygen demand (BOD). Value of BOD is defined as a difference of oxygen content in analyzed water sample before and after incubation. BOD is a conditional measure of organic water pollutions easily enough exposed to biochemical degradation. This indicator gives the chance to quickly and clearly estimate whether level of water pollution is dangerous. As a rule, about 70 percents of easily oxidizable organic substances are oxidized within 5 days under normal conditions. Full oxidation of organic substances (BOD_{total}) is reached approximately within 20 days. Because of duration definition indicator BOD_{total} is used for practical purposes rather seldom. Value of BOD depends not only on character of organic substances presented at analyzed water, but also from set of other factors: an incubation time, an initial content of oxygen in analyzed water, a temperature of water and its fluctuations during the analysis, a way of water sample processing before analysis etc. For comparability values BOD at incomplete oxidation of organic substances the definition is spend at standard conditions: incubation duration 5 days, temperature $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$, absence of access of light and air. The consumption of oxygen defined under these conditions is called as five-daily biochemical oxygen demand - BOD_5 . Results of measurements BOD_5 can be compared only at exact observance of all the analysis conditions carrying out.

Size BOD_5 for water objects of drinking and community using and also for fish appointed reservoirs is normalized. For fish appointed reservoirs the maximum-permissible value of BOD_5 is equal to $2 \text{ mgO}_2/\text{dm}^3$.

Definition BOD_5 for samples of water objects is one of the most widespread kinds of measurements at the chemical analysis of natural waters and enters into area of accreditation of considerable number of analytical laboratories. Qualification check of similar laboratory at accreditation or inspection control demands presence of control samples which would allow estimating authentically the quality of BOD measurement results received by laboratory.

Empirical character of measurement BOD_5 procedure and the big number of influencing factors lead to necessity of constant monitoring for quality of received results. The most convenient tool for quality control of measurements BOD_5 are the reference material close on composition to samples of controllable water objects.

In 2012 the certified reference material (CRM) for biochemical consumption of oxygen in natural water (MCW BOD) has been developed intended for the quality control of measurements BOD_5 in drinking, natural and cleared sewage water.

As water of real water objects has rather low time composition stability it is hardly practically possible to create on a natural basis CRM certified on BOD_5 value, which has a validity acceptable time limit. Taking into account that the distilled water can replace adequately enough a matrix of the drinking

or natural water, working out CRM, simulating drinking or natural water, on the basis of the distilled water with mineral and organic additives is a convenient exit from this position.

The material of MCW BOD is the mechanical mixture of water soluble substances. Each item has a weight equal (250 ± 3) mg intended for reception 2 dm^3 a solution by dissolution in the aerated distilled water. The solution composition is close to composition of the natural water polluted by organic substances.

As initial substances for MCW BOD material preparation the industrially let out reactants of mineral and organic salts are used. Solubility in water, absence of crystal waters as a part of substance, stability of structure, absence of interaction between substances after mixing in a dry kind and after dissolution in water, received solution color and other factors was taken into consideration at a choice of reactants.

Initial substances have been ground to particles no more than 0.044 mm and dried up at temperature near $105 \text{ }^\circ\text{C}$ to constant weight. Initial substances have been united and carefully mixed in a vessel from stainless steel by «drunken flank» method.

The received material has been investigated on uniformity for a component-indicator. The iron entered into structure of a material MCW BOD in the form of sulphate - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ has been chosen as component-indicator. Stability of the certified value of copies MCW BOD during prospective working life (1 year) has been confirmed by results of the special experiment executed on a material of an experimental batch. The experiment for material MCW BOD stability control was spent taking into account recommendations PMГ 93-2009.

The first MCW BOD bath characterization has been executed by a method of interlaboratory experiment in which 23 accredited laboratories participated. The relative uncertainty ($k=2$) of the certified value MCW BOD does not exceed $\pm 4,5 \%$.

Reference material MCW BOD has been brought in the State register of the confirmed types WITH at number ГСО 10168-2012.

The material of the first bath CRM has been used for interlaboratory comparisons (proficiency testing) in which more than 100 accredited analytical laboratories participated. The average value of measurement results that participants received deviates the corresponding certified value no more than 4 % that demonstrates developed CRM applicability.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МЕТОДОВ ОЦЕНИВАНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ СУХОГО МОЛОКА С ЗАДАНЫМИ УРОВНЯМИ СОДЕРЖАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Громов И.Ю.

Всероссийский научно-исследовательский институт
птицеперерабатывающей промышленности Россельхозакадемии
141552, Российская Федерация, Московская область, Солнечногорский район, п.Ржавки
Тел. +7 495 944-56-92, e-mail: igr.vniipp@mail.ru

Получение стандартных или контрольных образцов пищевых продуктов заданного состава представляет несомненный интерес. Особенно преимущества таких образцов проявляются при возможности их быстрого изготовления. Межлабораторная аттестация представляет собой сложную организационную задачу, длительную по времени и дорогостоящую. Поэтому интересно сравнить результаты межлабораторных испытаний с другими способами аттестации.

Способ определения аттестованного значения и оценки метрологических характеристик в соответствии с процедурой приготовления предусмотрен РМГ 93-2009 [1].

Образцы сухого молока были приготовлены по технологии ГСО 7356-97 [2], в настоящее время не выпускаемого. В межлабораторных испытаниях [3] участвовали 7 лабораторий. Полученные результаты были обработаны в соответствии с ГОСТ 8.532-2002[4]. В таблице 1 приведены содержания элементов, рассчитанные по процедуре приготовления (введено) и по данным межлабораторного эксперимента (межлабораторное опр.). Результаты хорошо согласуются между собой.

Таблица 1.

Оценка содержания элементов в образцах сухого молока

№ п/п		Свинец, мг/кг	Кадмий, мг/кг	Медь, мг/кг	Цинк, мг/кг
1	введено	0,25	0,12	13,0	43,0
	межлабораторное опр.	0,20	0,13	13,1	43,3
2	введено	0,40	0,19	3,4	58,0
	межлабораторное опр.	0,45	0,19	3,32	57,7
3	введено	0,40	0,10	5,0	58,0
	межлабораторное опр.	0,42	0,10	5,22	57,8

Чтобы оценить возможную погрешность определения рассчитанного по процедуре приготовления содержания элемента, нужно указать источники этой погрешности. В данном случае это будет погрешности от: взвешивания, ГСО состава растворов элементов, мерной посуды, определения нативного содержания элементов в исходном молоке. Поскольку рассматриваются одни и те же образцы, то составляющие погрешности от неоднородности и нестабильности можно исключить из рассмотрения, сравнивая только погрешности от способа определения аттестованного значения.

Погрешность взвешивания при использовании лабораторных весов по ГОСТ 24104-2001 [5] пренебрежимо мала, погрешность аттестованного значения концентрации элементов в ГСО состава растворов приведена в свидетельствах на ГСО, погрешность мерной посуды – в ГОСТ 29227-91 [6]. Нативное содержание элементов в исходном продукте определялось методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии по ГОСТ 30178-96 [7], метрологические характеристики которого подробно описаны в [8].

В таблице 2 приведены оценки погрешности, рассчитанные по процедуре приготовления и по данным межлабораторного эксперимента. Для элементов с низким содержанием погрешность по процедуре приготовления оказалась немного ниже межлабораторной. Это объясняется тем, что основной вклад даёт методическая погрешность, а в случае свинца и кадмия их нативное содержание ниже предела обнаружения методики, и методическая погрешность была рассчитана на этом низком уровне. В случае меди количество добавки больше, что увеличивает абсолютное значение межлабораторной погрешности, а нативный уровень в 5 и более раз ниже уровня добавки. В случае цинка определяющую роль играет методическая погрешность при определении высокого нативного содержания элемента, а уровень добавки ниже нативного.

Таблица 2.

Оценка погрешностей от способа определения аттестованного значения

№ п/п		$\Delta(\text{Pb})$, мг/кг	$\Delta(\text{Cd})$, мг/кг	$\Delta(\text{Cu})$, мг/кг	$\Delta(\text{Zn})$, мг/кг
1	приготовление	0,027	0,009	0,25	9,8
	межлабор. опр.	0,039	0,011	1,2	1,82
2	приготовление	0,028	0,008	0,18	9,9
	межлабор. опр.	0,065	0,01	0,31	2,23
3	приготовление	0,028	0,008	0,19	9,9
	межлабор. опр.	0,054	0,02	0,85	1,4

Таким образом, при серийном выпуске образцов с заданными уровнями добавок тяжёлых металлов после серии межлабораторных экспериментов возможно разработать алгоритм аттестации образцов по процедуре приготовления.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] РМГ 93-2009 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.
- [2] Скурихин И.М., Громов И.Ю., Красюков Ю.Н., Клячко Ю.А. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Том 68, №12, С. 66-68.
- [3] Громов И.Ю., Красюков Ю.Н., Скурихин И.М. Тезисы и доклады междунар. конф. «Новые технологии обеспечения конкурентоспособности и качества товаров и услуг»-М.: МТПП, 2001, С. 165-167.
- [4] ГОСТ 8.532-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.
- [5] ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.
- [6] ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.
- [7] ГОСТ 30178-96 Сырьё и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.
- [8] Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов // Под ред. И.М.Скурихина, В.А.Тутельяна.- М.: Брандес, Медицина, 1998, с. 183-195.

**COMPARISON OF METHODS OF EVALUATION OF METROLOGICAL CHARACTERISTICS
OF POWDER MILK WITH PRESET LEVELS OF TOXIC ELEMENTS**

Gromov I. Yu.

All-Russian Scientific Research Institute
of Poultry Processing Industry of Russian Agricultural Academy
141552, Russian Federation, Moscow province Solnechnogorsky district, Rzhavki
Тел. +7 495 944-56-92, e-mail: igr.vniipp@mail.ru

The possibility of using the method of certification for the procedure of the preparation of reference materials of milk powder with the specified additives of toxic elements is discussed. A commonly used inter-laboratory validation requires a lot of effort and time. It is given the comparison of the results obtained by the two methods.

ОЦЕНИВАНИЕ СРОКА ГОДНОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА РАСТВОРОВ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
620002, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
тел: + 7 343 375-44-36 e-mail: lis-dg@yandex.ru

В последнее время существенно расширился круг аналитических лабораторий, оснащенных спектрометрами с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS, ICP-OE) для выполнения элементного анализа. Градуировку аппаратуры осуществляют, применяя аттестованные смеси, которые чаще всего готовят смешением и разведением национальных стандартных образцов (СО) состава растворов. В работе обобщен опыт, накопленный в Лаборатории стандартных образцов АИЦ - Российская арбитражная лаборатория материалов ядерной энергетики, по приготовлению и аттестации 18 типов СО состава растворов ионов редких и благородных металлов.

Особенности методов ICP требуют знания общего элементного состава растворов СО, особенно в случаях, когда их применяют для создания высоких концентраций аналита в аттестованных смесях. С этой точки зрения особое значение приобретает изучение стабильности СО не только по сохранности значений аттестованных содержаний, но и по накоплению примесей за счет их выщелачивания из тары, в которую расфасованы образцы.

Оценку стабильности выполняли традиционным методом «ускоренного старения» с выдержкой экземпляров СО при повышенной температуре. Подтверждена устойчивость аттестованного содержания иона во фторидных растворах гафния, ниобия, тантала и циркония в течение 5 лет. Ограничивающим устойчивостью фактором для полипропиленовой тары, в которую разлиты эти растворы, является диффузия растворителя через стенки пробирок, что ведет к повышению концентрации аналита. Для хлороводородных и азотнокислых растворов рутения, циркония, рения, палладия, родия, редкоземельных металлов, тория и урана, хранящихся в стеклянной таре, «старение» осуществляли выдержкой герметически запаянных стеклянных ампул (марка дрота НС-1) с растворами СО в термоблоке при 95°C. Время и температуру выдержки выбрали, принимая значение температурного коэффициента реакции старения, равного 2, в соответствии с рекомендацией РМГ 93-2009. Выдержка растворов в течение 20 суток эквивалентна их хранению при обычных условиях в течение 10 лет. Полученные результаты оценивания стабильности свидетельствуют о высокой устойчивости состава растворов вплоть до 15 лет (с учетом близкого завершения срока годности экземпляров СО некоторых рассматриваемых типов). Это заключение хорошо согласуется с гарантированными сроками годности SRM NIST, расфасованных подобным образом и составляющим от 8 до 12 лет.

В проведенных исследованиях отмечено изменение общего состава растворов СО за счет выщелачивания компонентов стекла. Для оценки кинетических характеристик процесса предлагаем изучать действия фоновых растворов на материал тары при различных температурах. Такие исследования дают возможность оценивания энергии активации и ориентировочной скорости накопления элементов – компонентов стекла. Эту информацию приводим в «Дополнительных сведениях» Паспорта, что дает возможность прогноза изменения содержания выщелачиваемых компонентов в растворе на момент его применения.

Подтверждено, что понижение температуры хранения до 3-5°C приводит к замедлению процессов выщелачивания примерно в 2 раза. Считаем это основанием для установления срока годности экземпляров СО с учетом условий их хранения у производителя не с момента выпуска, а от середины интервала от изготовления до даты поставки потребителю, что согласуется с рекомендациями зарубежных производителей CRM и SRM.

EVALUATION OF LIFE TIME OF REFERENCE MATERIALS FOR COMPOSITION OF METAL ION SOLUTIONS

Dombrovskaya M.A., Lisienko D.G.

The First President of Russia B.N. Elstyn Ural Federal University
620002, Russian Federation, Ekaterinburg, Mira str., 19
tel: + 7 343 375-44-36 e-mail: lis-dg@yandex.ru

For calibration of ICP-spectrometers used certified mixtures, which is prepared by mixing and diluting the certified reference materials (CRM). This paper summarizes the experience gained in the laboratory of certified reference materials ATC - Russian arbitration laboratory materials for nuclear energy, on the preparation, certification and evaluation of stability for composition of 18 types of certified reference materials of solutions of ions of rare and precious metals.

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА БЕНЗОЛА В АВТОМОБИЛЬНОМ БЕНЗИНЕ

Донбаева В.А., Михалченко В.Н., Фирсова Е.Б.

РГП «Казахстанский институт метрологии»
010001, г.Астана, ул.Орынбор, 11
тел: +7(7172) 24-09-15, 79-32-52; факс: +7(7172)79-32-91; e-mail: donbaeva@mail.ru

В статье представлена оценка неопределенности, проведенная при аттестации государственных стандартных образцов состава раствора бензола в автомобильных бензинах.

Разработка стандартного образца была проведена Восточно-Казахстанским филиалом РГП «КазИнМетр», г. Усть-Каменогорск.

Оценка неопределенности измерений выражает меру доверия к аттестованному значению стандартного образца и характеризует уровень точности измерений в лаборатории, в которой осуществлялась разработка стандартного образца.

В общем случае суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения стандартного образца (далее – СО) определяют, согласно [1], используя уравнение:

$$u_c^2(A) = u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2 \quad (1)$$

где $u_c(A)$ – суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения СО;

u_{char} – стандартная неопределенность от способа определения аттестованного значения СО;

u_h – стандартная неопределенность от неоднородности СО;

u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности СО,

Стандартная неопределенность от способа определения аттестованного значения СО u_{char} , как правило, является самой существенной составляющей при оценке неопределенности.

Аттестованное значение бензола в стандартном образце устанавливалось по процедуре приготовления согласно [2].

Аттестованное значение – объемная доля бензола А (об.%) вычисляют по формуле:

$$A = \frac{v \cdot 100 \cdot 100}{V \cdot \mu} \quad (2)$$

где v – объем взятого исходного вещества (бензола), см³;

V – объем разведения (колба), см³;

μ – массовая доля основного вещества (бензола) в исходном материале, %.

Согласно [3], для оценки неопределенности аттестованного значения выходной величины $u_{char}(A)$ необходимо рассчитать неопределенности измерений для каждой входной величины.

Оценка неопределенности объемов v, V .

При отмеривании объемов бензола v и растворителя V с помощью мерной посуды, основными источниками неопределенности являются [4]:

- неопределенности указанных внутренних объемов используемых пипеток и колбы;
- отклонения при заполнении пипеток и колбы до меток;
- отличие температуры пипетки и колбы от температуры, при которой проводилась их поверка.

Неопределенности внутренних объемов используемых пипеток и колб можно оценить, используя данные об их допускаемой погрешности и предполагая треугольное распределение вероятности:

$$u_B(v) = \frac{\Delta v}{\sqrt{6}}; \quad u_B(V) = \frac{\Delta V}{\sqrt{6}} \quad (3)$$

Неопределенности, вызванные отклонениями при заполнении колбы и пипеток, были оценены экспериментально, определяя сходимость результатов. Были проведены серии из 10 опытов по заполнению водой и взвешиванию всех используемых пипеток и колбы. СКО сходимости используется как стандартная неопределенность по типу А u_A .

При изготовлении стандартных образцов поддерживалась постоянная температура 20°C, которая совпадают с температурой калибровки пипетки и колбы, но контроль температуры осуществлялся термометром с погрешностью измерения $\Delta t=0,1^\circ\text{C}$, поэтому неопределенность, связанная с температурным эффектом, была рассчитана в интервале точности контроля температурных условий.

$$u_B(v) = \frac{v\alpha_1\Delta t}{\sqrt{3}} \quad u_B(V) = \frac{V\alpha_2\Delta t}{\sqrt{3}} \quad (4)$$

В таблице 1 приведены данные расчета стандартных неопределенностей объемов мерной посуды, используемой при приготовлении стандартных образцов.

Таблица № 1

Стандартные неопределенности мерной посуды, используемой при приготовлении стандартных образцов бензола в аттестованном диапазоне

Наименование мерной посуды	Номинальная вместимость, см ³	Допустимая погрешность, см ³	Стандартная неопределенность (погрешность) $u_{B,1}$, см ³	Стандартная неопределенность (сходимость) u_A , см ³	Стандартная неопределенность (температура) $u_{B,2}$, см ³	Суммарная стандартная неопределенность u , см ³
Пипетки	0,5	±0,005	0,0020	0,0025	0,00003	0,0032
	1	±0,015	0,0061	0,0053	0,00006	0,0081
	2	±0,02	0,0082	0,0247	0,00012	0,0260
	5	±0,03	0,0123	0,1477	0,00031	0,1482
Колба	100	±0,2	0,0817	0,2002	0,00670	0,2163

Оценка неопределенности чистоты бензола μ .

Неопределенность измерений μ – массовой доли элемента в исходном материале, %, можно оценить по типу В, учитывая чистоту вещества, заданную производителем $\mu = (99,98 \pm 0,01) \%$:

$$u_B(\mu) = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,00577\% \quad (5)$$

Оценка суммарной стандартной неопределенности

Суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения содержания бензола в бензине А определяется, используя правило сложения относительных неопределенностей в случае, когда формула содержит только произведение или деление [4].

$$u(A) = A \sqrt{\left(\frac{u(\mu)}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{u(v)}{v}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (6)$$

Данные, полученные при расчете неопределенности, связанной с процедурой приготовления стандартных образцов с различными аттестованными значениями, приведены в таблице 2.

Таблица № 2

Суммарная стандартная неопределенность от способа определения аттестованного значения стандартного образца (по процедуре приготовления)

Аттестованное значение CO, A, об. %	Неопределенность объема бензола $u(v)$, см ³	Неопределенность объема растворителя $u(V)$, см ³	Неопределенность чистоты бензола, $u(\mu)$	Суммарная стандартная неопределенность, $u_{char}(A)$, об. %
0,50	0,0032	0,2163	0,00577	0,0040
1,00	0,0081	0,2163	0,00577	0,0084
2,00	0,0260	0,2163	0,00577	0,0264
3,00	0,0272	0,2163	0,00577	0,0280
4,00	0,0368	0,2163	0,00577	0,0378
5,00	0,1487	0,2163	0,00577	0,1490
6,00	0,1491	0,2163	0,00577	0,1497

Оценка стандартная неопределенность от неоднородности CO u_h не проводилась, ввиду того, что стандартный образец представляет собой однородный раствор.

Стандартная неопределенность от нестабильности u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности CO проводилась по данным, полученным при оценке стабильности стандартного образца при его разработке.

Оценка стабильности CO была проведена в соответствии с [6] в режиме ускоренного старения. Оценка стабильности выполнена по методу сравнения стандартных образцов, хранящихся при 25°C и 45°C. Тем самым скорость реакции распада бензола увеличена в 4 раза.

В течение периода времени τ (около 6 мес.) было проведено 22 измерения разности значений CO, хранящихся при 25°C и 45°C.

Полученные данные и результаты их обработки согласно [6] приведены в таблице 3.

Таблица № 3

Данные, полученные при оценке стабильности и расчет стандартной неопределенности от нестабильности CO

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
d_i об. %	0	0,02	-0,02	-0,03	0,01	0,05	0,01	-0,06	0	0,02	0,01
n	12	13	14	15	16	17	18	18	20	21	22
d_i об. %	0,03	-0,01	-0,01	0	0,02	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02	-0,02	-0,03
$S_r = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{d_i^2}{2}}$			$S_a = \frac{S_r}{\sqrt{\sum_{i=1}^n t_i^2}}$			$u_{stab} = S_a \cdot t$			u_{stan}		
0,006442			0,000016			0,00235			21		

Используя уравнение (1) и данные таблиц 2 и 3, получаем суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения стандартного образца, данные представлены в таблице 4.

Таблица № 4

Суммарная стандартная неопределенность и расширенная неопределенность аттестованных значений СО

Аттестованное значение СО, А, об. %	u_{char} , об. %	u_{stab} , об. %	Суммарная стандартная неопределенность	Расширенная неопределенность	Представление результата
0,50	0,0040	0,00235	0,0046	0,02	0,50±0,02
1,00	0,0084	0,00235	0,0087	0,02	1,00±0,02
2,00	0,0264	0,00235	0,0265	0,06	2,00±0,06
3,00	0,0280	0,00235	0,0281	0,06	3,00±0,06
4,00	0,0378	0,00235	0,0379	0,08	4,00±0,08
5,00	0,1490	0,00235	0,1490	0,30	5,00±0,30
6,00	0,1497	0,00235	0,1497	0,30	6,00±0,30

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что максимальная суммарная стандартная неопределенность была получена для стандартных образцов с наибольшим аттестованным значением содержания бензола.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] РМГ 93-2009 «ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов».
- [2] СТ РК 2.74-2004 «ГСИ РК. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Метрологическая аттестация стандартных образцов по процедуре приготовления. Основные положения».
- [3] Руководство по выражению неопределенности измерения, Санкт-Петербург, 1999.
- [4] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Второе издание, Санкт-Петербург, 2002.
- [5] Муканов Д.М., Петров А.А., Вагина А.Л., Родионова С.В. Неопределенность результатов измерений (методическое пособие), Алматы, 2002.
- [6] СТ РК 2.74-2004 ГСИ РК. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Метрологическая аттестация по процедуре приготовления. Основные положения.

THE ESTIMATION OF UNCERTAINTY OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL FOR COMPOSITION OF BENSENE IN MOTOR PETROL

Donbaeva V.A., Mikhalchenko V.N., Firsova E.B.

RGP «Kazakhstan Institute of Metrology»
010001, Astana, Orynbor str., 11
tel. +7(7172) 24-09-15, 79-32-52; ф. +7(7172)79-32-91; e-mail: donbaeva@mail.ru

The article presents uncertainty estimation conducted during certification of certified reference materials (CRMs) of benzene solution in motor petrol. Certified value of benzene content in the CRM was tested using production procedure. The results testify that the maximum standard uncertainty is obtained for the CRM with the highest certified value of benzene content.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА НИТРАТА СВИНЦА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА КУЛОНОМЕТРИИ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Зыскин В.М., Терентьев Г.И.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 217-29-28

Содержание свинца, как токсичного элемента, кумулирующегося в организме, нормируется в ряде Технических регламентов Таможенного союза: «О безопасности пищевой продукции»; «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств»; в регламентах на соковую продукцию, на масложировую продукцию, на молоко и молочную продукцию.

Между тем, анализ Государственного реестра утвержденных типов стандартных образцов, а также сведений, представленных в Приложении С МБМВ, свидетельствует о том, что в Российской Федерации крайне недостаточное число стандартных образцов (СО) для метрологического обеспечения измерений параметров продукции, характеризующих их безопасность, что, в свою очередь, затрудняет получение сопоставимых и прослеживаемых результатов измерений в этой стратегически важной области измерений.

Целью настоящей работы являлась разработка СО состава свинца азотнокислого, аттестованного по массовой доле свинца и основного компонента первичным методом кулонометрии, поскольку в настоящее время в России аналогичные типы СО отсутствуют.

Кулонометрия с контролируемым потенциалом является высокоточным и селективным методом, который позволяет решить задачу точного определения свинца в различных материалах. В литературе описано достаточное количество методик, однако проблеме определения свинца в качестве основного компонента веществ и материалов уделено не очень много внимания. В известных кулонометрических методах определения свинца, используют, как правило, реакцию восстановления Pb(II), до Pb(0) на ртутном электроде, токсичность которого сводит к нулю все его преимущества.

Использование реакции электроокисления Pb(II), до PbO₂ может повысить точность и селективность определения свинца по сравнению с методами, использующими восстановление Pb(II), так как исключает влияние большинства элементов, не окисляющихся на аноде.

В качестве исходного материала для приготовления СО использовали свинец азотнокислый особой чистоты («о.с.ч. 13-2» по ТУ 6-09-121-75), в котором была определена массовая доля основного вещества комплексонометрическим методом по ГОСТ 10398-76 с применением в качестве первичного стандарта СО Трилона Б 1 разряда (ГСО 2960-84). Массовая доля основного вещества в свинце нитрате составила $(99,83 \pm 0,19) \%$.

Измерения массовой доли свинца в свинце нитрате проводились методом кулонометрии с контролируемым потенциалом на высокоточном потенциостате-интеграторе, используемая ячейка и аппаратура описаны в [1]. В основе метода лежат реакции электрохимического окисления ионов Pb(II) до PbO₂ в среде 1 М NaOH и выделения PbO₂ на платиновом сетчатом электроде.

Стандартные растворы Pb(II) готовили гравиметрическим способом из нитрата свинца Pb(NO₃)₂ растворением навесок в дистиллированной воде, дополнительно очищенной на установке «Simplicity UV» фирмы Millipore (удельное сопротивление при 25°C не менее 18,2 МОм·см) и подкисленной азотной кислотой «о.с.ч.» до pH=2. Приготовление растворов и отбор проб производили гравиметрическим способом с использованием компаратора массы Sartorius Comparator CCE66 (СКО= 0,000002 г.).

Для разработки методики и выбора оптимальных условий окисления Pb(II) были сняты вольтамперные кривые в условиях эксперимента на сетчатом платиновом электроде площадью 40 см².

Показано, что для полного выделения свинца из раствора возможно использовать область потенциалов 0,60-0,65 В, относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

В выбранных условиях были проведены измерения массовой доли свинца в свинце азотнокислом особой чистоты. Определено, что СКО случайной составляющей относительной погрешности при измеренной массовой доли свинца в нитрате свинца 62,45 % составляет 0,02 %, а границы относительной погрешности измерений при $P=0,95$ составляют $\pm 0,07$ %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зыскин В.М., Гусев В.Н., Терентьев Г.И., Могилевский А.Н. // Стандартные образцы, 2012. № 1. С. 53

DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF LEAD NITRATE USING THE METHOD OF CONTROLLED POTENTIAL COULOMETRY

Zyskin V.M., Terentiev G.I.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 217-29-28

The presence of lead as a toxic element accumulating in the body, is normalized in a number of Technical Regulations of the Customs Union «On Food Safety», «Safety of food additives, flavorings and processing aids», in the regulations for juice products in the oil and fat products, for milk and dairy products.

Meanwhile, the analysis of the State Register of approved types of reference materials and information presented in Appendix C of the BIPM, reveals that in the Russian Federation the number of certified reference materials (CRMs) is extremely insufficient for measurement assurance of measurements of products, describing their safety that in turn, makes it difficult to obtain comparable and traceable measurement results in this strategically important area of measurement.

The purpose of this paper is to develop CRM for composition of lead nitrate, certified for mass fraction of lead and the main component of the primary method of coulometry, as now in Russia similar types of CRMs are absent.

Controlled potential coulometry is a precision and selective method that allows to solve the problem of precise determination of lead in a variety of materials. In literature, sufficient methods are described, but the problem of determination of lead as the main component materials and substances are not paid much attention. In conventional methods, coulometric determination of lead the reduction reaction of Pb(II), to Pb (0) on a mercury electrode is used as a rule, the toxicity of which nullifies all its advantages.

The use of the electrochemical reaction, Pb(II) to PbO₂ can improve the accuracy and selectivity determination of lead in comparison with methods using reconstitution Pb(II), since it eliminates the influence of most elements not oxidizing on the anode.

The source material for the preparation of the CRM lead nitrate of high purity («o.s.ch. 13-2» TU 6-09-121-75) was used, which defined the mass of the main substance complexometric method according to GOST 10398-76 using as a primary standard CRM Trilon B (GSO 2960-84). Basic substance in lead nitrate was (99,83 ± 0,19) %.

Measuring the mass fraction of lead in lead nitrate was carried out by a controlled potential coulometry on the precision potentiostat-integrator, the used cell and apparatus are described in [1]. Method is based on the reaction of electrochemical oxidation of the ions Pb (II) to PbO₂ in a medium 1M NaOH and isolating the PbO₂ on a platinum mesh electrode.

Standard solutions of Pb (II) were prepared by the method of gravimetry from lead nitrate Pb(NO₃)₂ batches by dissolving in distilled water, further purified on the installation «Simplicity UV» company Millipore (resistivity at 25 °C not less than 18.2 megohms•cm) acidified with nitric acid "o.s.ch." to pH = 2. Preparation of solutions and sampling was carried out by gravimetric method using a mass comparator Sartorius Comparator CCE66 (standard deviation = 0.000002 g).

To develop the methodology and the selection of optimal oxidation conditions of Pb(II) the current-voltage curves were run under the experimental conditions on the net platinum electrode area of 40 cm². It is shown that the full release of lead from the solution may be used in the 0.60-0.65 area of potentials, relative to silver chloride reference electrode.

In selected circumstances, we measured the mass fraction of lead in lead nitric acid purity. It was determined that the standard deviation of the random component of the relative error in the measured mass fraction of lead in lead nitrate is 62.45 % 0.02 %, and the boundaries of the relative error of measurements at P = 0.95 are ± 0,07 %.

REFERENCES

[1] Zyskin V.M., Gusev V.N., Terentiev G.I., Mogilevskiy A.N. // Reference Materials, 2012. Number 1. S. 53

КОНТРОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ КАПИЛЛЯРНОЙ ДЕФЕКТΟΣКОПИИ

Калиниченко Н.П., Лобанова И.С., Калиниченко А.Н.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 30
тел. +7 3822 41-73-07 e-mail: konareva_irina_88@mail.ru

Рассмотрены существующие способы изготовления контрольных образцов. Рассмотрен способ изготовления контрольных образцов из неметаллических материалов. Способ позволяет реализовывать ширину раскрытия дефектов по I, II и III классам чувствительности.

Капиллярные методы нашли широкое применение в неразрушающем контроле, при контроле ответственных деталей в авиастроении, энергетике, машиностроении и прочих отраслях хозяйства.

Основными средствами при проведении капиллярного контроля являются дефектоскопические материалы и контрольные образцы.

Разновидности образцов, используемых в разных странах, примерно одинаковы. Образцами служат забракованные детали с естественными трещинами, либо пластины, диски и другие изделия с преднамеренно образованными трещинами. Наиболее широко применяют образцы в виде пластин с хрупким металлическим, гальваническим или химическим покрытием либо с поверхностью, упрочненной химико-термической обработкой – азотированием. Трещины получают деформацией образцов путем изгиба или растяжения, либо вдавливанием пуансона с цилиндрической или сферической формой контактной поверхности. [1]. Получаемые параметры трещин, такие как ширина раскрытия, длина и глубина, которая, как правило, равна толщине азотированного слоя, измеряют и заносят в паспорт [2].

Недостатками таких образцов является то, что трещины в азотированном слое возникают в непредсказуемых местах с неопределенной плотностью распределения на единицу поверхности контрольного образца, их число и расстояние между ними не определено. Также исключена возможность изготовления образца, содержащего ряд дефектов с определенной закономерностью ширины раскрытия и глубины от прилагаемой нагрузки. Непостоянство возникающих в образце напряжений вызывает переменную глубину и ширину раскрытия трещин по их длине. Изгиб эталона в процессе его нагружения приводит к его искривлению (так как он приобретает некоторую остаточную деформацию), что, в свою очередь, приводит к произвольному изменению ширины раскрытия трещин по длине. Кроме того, в вышеописанных контрольных образцах затруднена оценка качества очистки полостей дефектов от полимеризующихся остатков, многократно применяемых дефектоскопических материалов, отсутствует возможность визуализации физических процессов происходящих при реализации технологии капиллярного контроля. А так как капиллярные методы позволяют диагностировать изделия, изготовленные из любых материалов, в том числе из стекла, керамики, пластмасс, целесообразно было бы иметь контрольные образцы, которые были бы свободны от вышеуказанных недостатков.

В настоящее время появилась информация о неметаллических контрольных образцах с заданными параметрами дефектов [3]. Такие образцы просты и дешевы в изготовлении, дефекты получаются с заданными параметрами, отсутствует коррозия материала при очистке образцов, а остатки дефектоскопических материалов, оставшиеся в полости дефекта, легко заметны. Последнее обстоятельство позволяет более качественно производить очистку образцов, что в свою очередь продлевает срок их эксплуатации.

Существует еще одна проблема, связанная с тем, что при проверке дефектоскопических материалов по каждому классу чувствительности необходимо использовать по два контрольных образца (рабочий и арбитражный) с трещинами одинакового характера и примерно равных размеров. Однако в настоящее время на рынке представлены контрольные образцы с одной трещиной.

Соответственно, согласно ГОСТ 18442-80 [4] необходимо иметь как минимум шесть контрольных образцов, по трем, наиболее ответственным классам чувствительности.

Предложенный авторами вариант способа изготовления неметаллических контрольных образцов позволяет решить эту проблему. Способ изготовления реализуется следующим образом.

На двух противоположных сторонах прямоугольной формы 1, как показано на рис. 1, прорезаются пазы 2 одинаковой глубины перпендикулярно основанию формы 1. Пазы необходимы для размещения в них полосок фольги 4, как показано на рис. 1, предварительно покрытых тонким слоем эпоксидного клея 5. Форма 1 перед заливкой эпоксидного раствора смазывается изнутри техническим вазелином с целью свободного отделения впоследствии затвердевшего эпоксидного бруска 8, как показано на рис. 3 от формы 1.

Полоски фольги 4 устанавливаются в пазы 2 формы 1 и форма заливается приготовленным эпоксидным клеем 3 таким образом, чтобы нижняя часть полосок фольги 4 была погружена в эпоксидный клей на 1-2 мм, а верхние части 7 – остаются не залитыми. После полного затвердевания эпоксидного клея полученный брусок 8 извлекается из формы, как показано на рис. 2.

Затем производится механическая обработка (шлифовка, полировка) поверхности 9, из которой выходят не залитые части полосок фольги 4.

Так как обработанный образец является практически прозрачным, то существует возможность контроля ширины h' оставшихся нижних частей полосок фольги, согласно рис. 3, которые, в конечном итоге, будут определять глубину h'' дефекта.

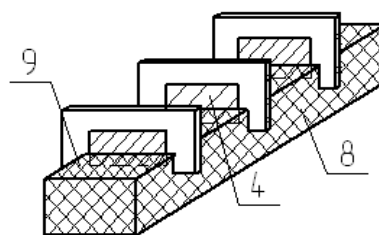
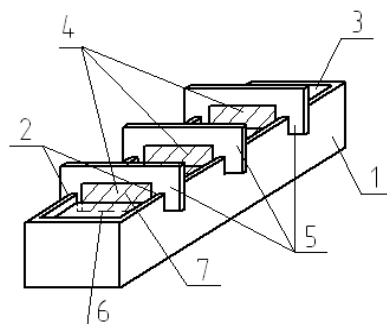


Рис. 1. Форма для контрольного образца, залитая эпоксидным клеем, с установленными полосками фольги, покрытыми тонким слоем эпоксидного клея

Рис. 2 - Эпоксидный брусок после затвердевания

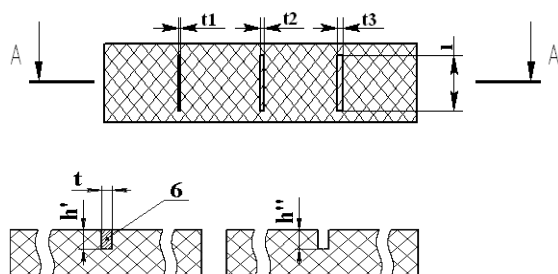


Рис.3 - Контрольный образец с трещинами шириной раскрытия t_1, t_2, t_3 , глубиной h' и длиной l до и после травления

После получения требуемых параметров (необходимой шероховатости поверхности 9, как показано на рис. 3, ширины h' остающихся нижних частей 6 полосок фольги 4), эпоксидный брусок

помещают в ванночку и полностью заливают его раствором на основе хлорного железа. В результате травления получают дефекты с шириной раскрытия t_i , глубиной h_i' , длиной l_i , где $i=1,2,3$ – номер дефекта

Для получения дефектов с раскрытием по II и III классам чувствительности использовалась алюминиевая фольга 7 и 20 мкм соответственно. Для получения дефектов по первому классу чувствительности использовалась поталь – имитатор сусального золота. Ширина раскрытия в этом случае составляла около 1,0 мкм. Контроль ширины раскрытия, полученных дефектов, производился на металлографическом микроскопе. Длина l получаемых дефектов была равна длине применяемых полосок фольги 4 и определялась длиной индикаторных следов после осуществления технологического процесса капиллярного контроля с применением дефектоскопических материалов фирмы Sherwin [5].

Однако, существуют определенные трудности в технологическом процессе: изготовление контрольных образцов с раскрытием до 1 мкм, а также образование пузырьков воздуха в эпоксидном клее, которое в итоге ухудшает качество рабочей поверхности контрольного образца. Частично устранить пузырьки из эпоксидного клея можно путем вакуумирования, воздействием ультразвука или нагреванием, либо используя обратную сторону полученного бруска [6].

Были проведены испытания на многократность использования контрольных образцов. Технологический процесс капиллярной дефектоскопии проводился 80 раз. Также проведены исследования, связанные с воздействием температуры в диапазоне от 25 до 40 °С на ширину раскрытия дефектов. Полученные результаты показали, что ширина трещин в указанном диапазоне практически не изменилась [6].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Глазков Ю.А., Особенности аттестации контрольных образцов для капиллярной дефектоскопии.
- [2] ГОСТ Р ИСО 3452-3-2009 Контроль неразрушающий. Проникающий контроль. Часть 3. Испытательные образцы
- [3] Kalinichenko N. P., Kalinichenko A. N., Konareva I. S. Reference specimens of nonmetallic materials for penetrant nondestructive testing // Russian Journal of Nondestructive Testing . - 2011 - Issue 47 - №. 10 - p. 663-666
- [4] ГОСТ 18442-80. Контроль неразрушающий. Капиллярные методы. Общие требования
- [5] Калиниченко Н. П. , Калиниченко А. Н. , Лобанова (Конарева) И. С. Универсальный контрольный образец для капиллярной дефектоскопии // Контроль. Диагностика. - 2012 - №. 11(173) - с. 34-36
- [6] Калиниченко Н.П., Конарева И.С., Борисов С.С., Дерик А.Я., Метрологические и эксплуатационные характеристики контрольных образцов для капиллярной дефектоскопии из неметаллических материалов, Вестник науки Сибири, электронный ресурс: <http://sjs.tpu.ru/journal/article/view/436/376>

CHECK SAMPLES FOR PENETRANT TESTING

Kalinichenko N.P.¹, Lobanova I.S.¹, Kalinichenko A.N.¹

National Research Tomsk Polytechnical University
634050, Russian Federation, Tomsk, Lenin ave., 30
tel. +7 3822 41-73-07 e-mail: konareva_irina_88@mail.ru

The methods of manufacturing check samples are considered. Non-metallic check samples production methods for penetrant testing are considered. The method makes it possible to form crack with opening width from I, II and III sensitivity classes.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ. ОПЫТ СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ

Казанцев В.В., Черепанов В.И., Сенникова В.Н.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 350-21-68; e-mail: kazantsev@uniim.ru

Применение стандартных образцов (СО) теплофизических свойств (теплоемкости, теплопроводности, температур, теплот фазовых переходов и др.) в науке и технике стимулируется: расширением номенклатуры СО; выпуском нужных аттестованных веществ с необходимыми стабильными характеристиками; модернизацией государственных первичных эталонов единиц измерения теплофизических величин, обеспечивающих прослеживаемость аттестованных значений СО и позволяющих воспроизводить и передавать единицу в широком диапазоне температур; совершенствованием систем передачи размеров единиц от эталонов рабочим СИ при поверке, калибровке, градуировке СИ, аттестации методик (методов) измерений, при этом основным средством передачи являются СО.

Стандартные образцы применяются для реализации температур фазовых переходов чистых веществ, используемых для воспроизведения реперных точек при поверке и градуировке образцовых термометров и термопреобразователей. Требования к аппаратуре для воспроизведения температур реперных точек установлены в межгосударственном стандарте [1].

СО являются традиционным средством обеспечения единства измерений в термическом анализе. Одним из важных информативных параметров при термическом анализе различных веществ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) является регистрируемая и измеряемая температура разного рода структурных превращений. Градуировку температурной шкалы осуществляют по «реперным» веществам – СО температуры и теплоты плавления. При этом необходимо иметь в качестве калибровочных эталонов материалы различных типов с различными температурами фазовых превращений, различными энтальпиями превращений и значениями теплопроводности [2]. В ФГУП "УНИИМ" разработано 8 типов государственных СО теплофизических свойств (СОТС) на основе корунда, хлористого калия, нержавеющей стали, галлия, индия, олова, цинка и сурьмы.

В докладе приводятся характеристики разработанных СО, методики аттестации СО, области применения СО, методики передачи единицы удельной теплоемкости от эталона рабочим средствам измерений.

Самым изученным СОТС является ГСО 149-86П (СОТС-1) на основе синтетического корунда в виде монокристаллической окиси алюминия. В 80-е годы с использованием четырех эталонов в широком температурном диапазоне был исследован корунд синтетический (α -модификация Al_2O_3) и на основании полученных результатов были составлены и утверждены в 1984 г. таблицы стандартных справочных данных ГСССД 65-84 удельной теплоемкости синтетического корунда в интервале температур (4–2300) К. В рамках КОМЕТ в 2007 г. проведены двусторонние сличения Государственных эталонов единиц удельной теплоемкости ГЭТ 67-75 (ФГУП «УНИИМ», РФ) и ДЕТУ 06-02-96 (ННЦ «ИМ», Украина) в диапазоне (1300-1800) К. В качестве эталона сравнения был выбран СОТС ГСО 149-86П. В качестве опорных значений рассматривались стандартные справочные данные ГСССД 65-84 и ГСО 149-86П. В результате проведенных сличений с использованием ГСО 149-86П полученными результатами были подтверждены измерительные и калибровочные возможности указанных эталонов, их эквивалентность, а также подтверждены характеристики ГСО 149-86П [3].

Сопоставление характеристик ГСО 149-86П и стандартного образца НБС [3] SRM – 720 (корунд) показывает, что аттестованные характеристики ГСО 149-86П и SRM – 720 согласуются в пределах заявленных неопределенностей измерений.

Уточнение аттестованных характеристик СО связано с модернизацией эталонов термодинамических единиц. Актуальность совершенствования Государственного первичного эталона ГЭТ 67-75 удельной теплоемкости обусловлена необходимостью повышения точности воспроизведения единицы удельной теплоемкости в более широком диапазоне температур 400 ÷ 1800 К. Экспериментальные исследования показали, что современные интеллектуальные технологии позволяют превратить эту необходимость в возможность.

В настоящее время в стране используется до 30 типов приборов для измерения термодинамических величин. С помощью перечисленных СО осуществляется передача единицы удельной энтальпии и удельной теплоемкости от первичного эталона рабочим приборам. В Госреестр средств измерений утвержденных типов внесено более 20 типов дифференциальных сканирующих калориметров. Применение СО стимулируется и в других областях науки и техники. В настоящее время есть основания для расширения номенклатуры СО. Во-первых, доступно большое количество стандартных веществ (в том числе металлов) с хорошо изученными характеристиками и имеется значительный опыт в применении стандартных металлов при калибровке дифференциальных сканирующих калориметров [2]. Перечень металлов с измеренными значениями температур и теплот плавления приведен в обзоре [2].

Во-вторых, имеются области науки и техники, где, как показывают исследования, применение СО приведет к повышению точности измерений, например, в портативных калибраторах температуры, в миниампулах с реперными металлами, в интеллектуальных датчиках, в датчиках с самокалибровкой.

Потребности в метрологической продукции (например, СО) стимулируется разработкой эталонной аппаратуры воспроизведения единицы теплопроводности. ФГУП «ВНИИМ» предложена новая концепция воспроизведения единицы теплопроводности и передачи ее размера с помощью одной многозначной меры [4]. Таким образом, в качестве рабочих эталонов теплопроводности используют однозначные и многозначные меры теплопроводности, аттестованные и поверенные в установленном порядке в диапазоне измерений.

Проведенные исследования стандартных материалов теплофизических свойств, методов и средств воспроизведения теплофизических величин показывают, что перспективность широкого применения стандартных образцов в науке и технике в значительной степени обусловлена и стимулируется решением следующих задач:

- внедрением в практику СО со стабильными аттестованными характеристиками;
- разработкой нормативно-технической документации передачи размеров единиц от эталонов конкретным рабочим СИ с помощью стандартных образцов при поверке, калибровке, градуировке СИ, аттестаций методик (методов) измерений;
- модернизацией эталонов теплофизических величин и сличением эталонов с другими национальными эталонами для уточнения аттестованных характеристик СО и подтверждения измерительных возможностей эталонов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 8.558-2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерения температуры».
- [2] Gatta G.D., Richardson M.J., Sarge S.M., Stolen A.S. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry. Pure Appl. Chem. 2006, v.78, №7, p. 1455.
- [3] Казанцев В.В., Сенникова В.Н. Стандартные образцы термодинамических свойств и международные сличения государственных эталонов единицы удельной теплоемкости твердых тел с применением СО. Материалы Второй Всероссийской НТК «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». 2008, г. Санкт-Петербург.
- [4] Соколов Н.А. Новый класс приборов: многозначные меры теплопроводности. Измерительная техника. 2006, № 4, с.50.

**REFERENCE MATERIALS FOR THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF SOLIDS.
EXPERIENCE IN CREATION AND USE**

Kazantsev V.V., Cherepanov V.I., Sennikova V.N.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 350-21-68; e-mail: kazantsev@uniim.ru

Presents information about reference materials of specific enthalpy and specific heat capacity, temperature, heats of phase transitions, thermal conductivity, used for testing, verification and calibration of temperature measurement, thermal conductivity, calorimetric installations, devices differential calorimetry and other.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ПЕСТИЦИДА КОНФИДОР

Ковальчук Т.Н., Чугунов Б.М.

Специальное конструкторско-технологическое бюро с опытным производством
Физико-химического института им. А.В.Богатского НАН Украины
65011, Украина, г.Одесса, ул.Пушкинская, 37
тел. +380 0482 36-59-30, e-mail: sctb@rambler.ru

Пестицид конфидор относится к классу современных инсектицидов, производных никотиновой кислоты, и широко применяется против вредителей овощных и зерновых культур. Действующим веществом коммерческого препарата конфидор является имидаклоприд — 4,5-дигидро-N-нитро-1-[(6-хлор-3-пиридинил)метил]имидазолидин-2-илен-амин. Препарат зарегистрирован в Украине и Российской Федерации, применялся в большинстве европейских стран и США. В Украине и Российской Федерации остаточные количества конфидора нормируются в поверхностных водах, почве, атмосферном воздухе, сельскохозяйственном сырье. Остаточные количества конфидора в объектах окружающей среды и сельскохозяйственной продукции определяются методами тонкослойной (ТСХ) и высоко-эффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) [1-5]. Для построения градуировочной характеристики и идентификации в ВЭЖХ методиках рекомендованы стандартные растворы конфидора в ацетонитриле, а в методиках ТСХ – стандартные растворы конфидора в ацетоне. Поскольку для методов ТСХ и ВЭЖХ рекомендованы различные растворители, оптимальным для метрологического обеспечения хроматографических методов определения конфидора в объектах окружающей среды является стандартный образец (СО) состава индивидуального вещества.

Материалом СО состава конфидора является индивидуальное вещество 4,5-дигидро-N-нитро-1-[(6-хлор-3-пиридинил)метил]имидазолидин-2-илен-амин. Вещество выделено из промышленного препарата «конфидор макси» производства фирмы Bayer и очищено с применением экстракции и последующей многократной перекристаллизации. После измельчения и усреднения материал СО расфасован в ампулы темного стекла по $(0,110 \pm 0,005)$ г. Материал СО состава конфидора представляет собой белое кристаллическое вещество с температурой плавления 144°C .

Идентификация основного вещества в материале СО была выполнена методами масс-спектрометрии, ИК-спектроскопии, ядерного магнитного резонанса и по температуре плавления. Масс-спектры конфидора получены двумя способами: методом FAB (бомбардировка ускоренными атомами) на масс-спектрометре VG 70-70 EQ с использованием пучка атомов ксенона с энергией 8 эВ и методом электронного удара на масс-спектрометре MX 1321 с использованием пучка электронов энергией 70 эВ. Масс-спектр материала СО, полученный методом FAB, содержит сигнал иона m/z 256 $[M+1]^+$ с интенсивностью 100%, который соответствует молекулярной массе конфидора и одного протона. Масс-спектр материала СО конфидора, полученный методом электронного удара, содержит низко-интенсивный сигнал молекулярного иона (m/z 255) и сигнал с интенсивностью 100% с m/z 209 $[M-46]^+$, соответствующий осколочному иону, образующемуся в результате отрыва от молекулы конфидора нитрогруппы.

Идентификация методом ИК-спектроскопии включала сравнение ИК-спектров материала СО и RM производства фирмы Riedel-de-Haen. ИК-спектры были получены на спектрометре Shimadzu FTIR-8400S в таблетках с бромидом калия. ИК-спектр материала СО абсолютно идентичен спектру RM. Температура плавления материала СО, измеренная капиллярным методом, составила 144°C , что согласуется со справочными данными ($143,8^{\circ}\text{C}$ и 144°C) и температурой плавления RM имидаклоприда производства фирмы Riedel-de-Haen.

Спектр ядерного магнитного резонанса (ЯМР ^1H) получен на приборе Bruker AVANCE 500 (рабочая частота 500 МГц) для 10% раствора в $\text{DMSO}-d_6$. Результаты обработки ЯМР ^1H спектра представлены в таблице. Неидентифицированных сигналов в спектре ЯМР ^1H не обнаружено, что не

только подтверждает идентификацию соединения, но и свидетельствует об индивидуальности (отсутствии значимых примесей).

Таблица
Расшифровка ЯМР ^1H - спектра материала СО состава конфидора

Хим. сдвиг δ , м.д	Вид сигнала	Относительная интегральная интенсивность сигнала (функциональная группа)
3,48	триплет	2H, (CH_2 имидазолидин)
3,62	триплет	2H, (CH_2 имидазолидин)
4,46	синглет	2H, ($\text{Py}(\text{CH}_2)$)
7,51	дублет	1H, (ароматический)
7,7-7,79	дублет дублетов	1H, (ароматический)
8,36	синглет	1H, (ароматический)
8,96	синглет	1H, (NH имидазолидин)

Предварительное исследование состава материала СО проведено методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии с ультрафиолетовым детектором организацией-разработчиком и в независимой лаборатории. Содержание основного вещества в материале СО по данным метода ВЭЖХ составляет 99,9%. На хроматограммах материала СО и РМ имидаклоприда производства фирмы Riedel-de-Haen присутствуют четыре пика примесей с одинаковыми относительными временами удерживания. Наличие одних и тех же пиков на хроматограммах разных СО позволяет отнести их к веществам-примесям, обусловленным технологией производства пестицида конфидор, и не связывать с операциями выделения и очистки, проведенными производителями СО.

Согласно рекомендациям РМГ 55-2003 [6] для аттестации СО конфидора привлечена комбинация методов: хроматографического (ВЭЖХ), титриметрического и криоскопического. Высокая чистота материала СО по данным ВЭЖХ позволяет применить для его аттестации титриметрический и криоскопический методы. Возможность применения криоскопического и титриметрического методов позволяет реализовать прослеживаемость аттестованной характеристики к единицам СИ. Применение нескольких методов аттестации, основанных на различных принципах, позволяет возможную систематическую погрешность присущую каждому методу перевести в разряд случайных.

Действующее вещество препарата конфидор является гетероциклическим органическим основанием и для определения его массовой доли был применен метод потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в уксусной кислоте (метод неводного титрования). Титрование выполнено с использованием автоматического титратора Titrino plus 848 (Metrohm) с потенциометрической индикацией точки эквивалентности. Концентрацию титранта хлорной кислоты в уксусной кислоте устанавливали с применением ГСО 1 разряда 2216-81 калия гидрофталата и ДСЗУ 023.14-2009 состава натрия карбоната. По результатам применения титриметрического метода значение массовой доли основного вещества в материале СО – 99,78% ($S_r=0,05\%$).

Согласно ISO Guide 35 [7] криоскопия, основанная на измерении понижения температуры плавления вещества, является одним из методов, которые потенциально могут быть первичными при определении чистоты органических веществ. Криоскопический метод применим при малом суммарном содержании примесей (не более 2-3 мольных %) и позволяет установить суммарное содержание примесей независимо от их природы. В ходе экспериментальных исследований была разработана методика криоскопического определения содержания основного вещества в препаратах пестицидов и проведена оценка ее метрологических характеристик [8, 9]. Методика применена для аттестации материала СО конфидора. По результатам криоскопического метода полученное

значение массовой доли основного вещества в препарате конфидор составило 99,64 массовых %, границы суммарной погрешности установления массовой доли $\Delta = \pm 0,37\%$.

В ISO Guide 35 указывается, что растворы и чистые вещества имеют высокую степень однородности, если весь материал произведен и упакован при одинаковых условиях. С привлечением метода ВЭЖХ было показано, что пики примесей на хроматограмме материала СО связаны с процессами производства пестицида и не могут быть следствием загрязнения во время процедур очистки и приготовления материала СО. В связи с этим проводили исследование однородности от упаковки к упаковке с использованием криоскопического метода. Криоскопический метод применялся также при исследовании стабильности материала СО. По результатам исследований материал СО признан однородным и стабильным при хранении в запаянных ампулах при температуре (15-25)°С в течении 3 лет.

Таким образом, в ходе исследования разработчиком выделен, очищен и подготовлен материал СО конфидора (имидаклоприда), проведена его идентификация, оценка чистоты методом ВЭЖХ, разработаны и применены для аттестации титриметрическая и криоскопическая методики, проведена оценка однородности от упаковки и стабильности материала СО. Проводится оценка результатов аттестации материала СО конфидора и подготовка документации для метрологической экспертизы СО.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] МУ № 6272-91. Методические указания по измерению концентрации имидаклоприда в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
- [2] МУ № 6154-91. Методические указания по определению имидаклоприда в воде, почве, сахарной свекле тонкослойной хроматографией.
- [3] МУ № 154-99. Методические указания по определению имидаклоприда в атмосферном воздухе хроматографическими методами.
- [4] МУК 4.1.1802-03. Методические указания по определению остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, зерне, соломе зерновых колосовых культур, картофеле, пастбищных травах, огурцах, томатах, плодовых, семечковых культурах методом ВЭЖХ.
- [5] МУК 4.1.1390-03. Определение остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, огурцах, томатах, сахарной свекле, картофеле, перце, баклажанах методом ВЭЖХ.
- [6] РМГ 55-2003 (МИ 2574-2000). Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения.
- [7] ГОСТ Р 8.694-2010 (Руководство ИСО 35:2006). Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик.
- [8] Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П. Криоскопический метод определения содержания основного вещества как способ аттестации стандартных образцов пестицидов // Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2009. – т.4, №2. – с.120-126.
- [9] Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П., Малиновский Е.К. Застосування кріоскопії для атестації нових стандартних зразків складу пестицидів // Український хімічний журнал, 2011. – т.77, №9. – с.42-51.

DEVELOPMENT OF A REFERENCE MATERIAL OF THE PESTICIDE CONFIDOR

Kovalchuk T.N., Chugunov B.M.

Special Design and Technology Bureau with Pilot Production
A.V. Bogatsky Physico-chemical Institute of NAS of Ukraine
Pushkinskaya str., 37, Odessa, 65011, Ukraine
tel. +380 0482 36-59-30; e-mail: sctb@rambler.ru

Pesticide confidor relates to a class of advanced insecticides, nicotinic acid derivatives, and is widely used against pests of vegetables and crops. The active substance of commercial preparation confidor is the imidacloprid – 4,5-dihydro-N-nitro-1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]imidazolidine-2-ylene-amine. The product is registered in Ukraine and in Russian Federation, have been used in most European countries and in United States. In Ukraine and Russian Federation residual amounts of confidor are standardized in surface water, soil, atmospheric air, and agricultural raw materials. Residual amounts of confidor in the environment and agricultural products are determined by thin-layer (TLC) and high performance liquid chromatography (HPLC) [1-5]. For the construction of calibration characteristics and identification by HPLC techniques, standard confidor solutions in acetonitrile are recommended, and for TLC methods - confidor standard solutions in acetone. Since for the TLC and HPLC methods various solvents are recommended, optimal for metrological maintenance of chromatography methods for the confidor determining in the environment is the reference material (RM) of composition of the individual substance.

The material of RM-candidate confidor is the individual substance 4,5-dihydro-N-nitro-1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]imidazolidine-2-ylene-amine. The substance has been isolated from industrial preparation "confidor maxi" manufactured by Bayer and purified with the use of extraction and subsequent multiple recrystallization. After grinding and homogenization RM-candidate is packed in amber glass ampoules by (0.110 ± 0.005) g. Material of RM-candidate of confidor represent a white crystalline solid with a melting point of 144°C.

Identification of the base substance in the RM-candidate has been performed by mass spectrometry, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance methods and by melting point determination. Mass spectra of the confidor have been obtained in two ways: by FAB (fast atom bombardment) on mass spectrometer VG 70-70 EQ using a beam of xenon atoms with an energy of 8eV, and by electron impact method on mass spectrometer MX 1321 using an electron beam energy of 70eV. Mass spectrum of RM-candidate obtained by FAB comprises signal of ion m/z 256 $[M+1]^+$ with an intensity of 100%, which corresponds to the confidor molecular weight plus one proton. The mass spectrum of RM-candidate of confidor obtained by the method of electron impact contains low-intensity signal of the molecular ion (m/z 255), and a signal with an intensity of 100% with m/z 209 $[M-46]^+$ corresponding to a fragmentation ion generated as a result of separation of nitro group from confidor molecule.

Identification by IR spectroscopy method involves the comparison of the IR spectra of RM-candidate and RM manufactured by Riedel-de-Haen. IR spectra have been obtained on spectrometer Shimadzu FTIR-8400S in the potassium bromide pills. IR spectrum of the RM-candidate is totally identical to that of the RM. Melting point of RM-candidate measured by capillary method has been of 144°C, what is in agreement with the reference data (143.8°C and 144°C) and with a melting point of RM imidacloprid produced by Riedel-de-Haen.

Nuclear magnetic resonance spectrum (^1H NMR) has been obtained on Bruker AVANCE 500 (500 MHz operating frequency) for a 10% solution in DMCO-d₆. The results of ^1H NMR spectrum consideration are shown in Table. Unidentified signals in the ^1H NMR spectrum are not detected that not only confirms the identification of the compound, but also indicates the individuality (the absence of significant impurities).

Preliminary study of the RM-candidate composition has been conducted by the method of high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection by the development organization and in an independent laboratory. Base substance content in the material according to the HPLC method is 99.9%. In

the chromatograms of the RM-candidate and RM imidacloprid produced by Riedel-de-Haen, four peaks of impurities are present with the same relative retention times. The presence of the same peaks in the chromatograms of different RM can be attributed they to impurities caused by technology of the pesticide confidor production, and do not associate with the operations of separation and purification carried out by manufacturers of RM.

Table.

The results of ^1H NMR spectrum consideration

Chem. shift δ , ppm	Type of signal	The relative integrated intensity of the signal (functional group)
3,48	triplet	2H, (CH ₂ imidazolidine)
3,62	triplet	2H, (CH ₂ imidazolidine)
4,46	singlet	2H, (Py(CH ₂))
7,51	doublet	1H, (aromatic)
7,7-7,79	doublet of doublets	1H, (aromatic)
8,36	singlet	1H, (aromatic)
8,96	singlet	1H, (NH imidazolidine)

According to the recommendations of RMG 55-2003 [6] for the certification of RM-candidate confidor the combination of methods is involved: chromatography (HPLC), the titrimetric and cryoscopic methods. High purity of RM-candidate as determined by HPLC allows to apply for its certification titrimetric and cryoscopic methods. The possibility of using cryoscopic and titrimetric methods allows to realize the traceability of certified characteristic to SI units. Application of several methods of certification, based on different principles, enables to transfer a possible systematic error inherent to every method into the category of random.

The active substance of the preparation confidor is the heterocyclic organic base, and to determine the mass fraction, it have been applied the method of potentiometric titration with perchloric acid in acetic acid (non-aqueous titration method). Titration have been carried out using automatic titrator Titrino plus 848 (Metrohm) with the potentiometric indication of the equivalence point. The concentration of the titrant perchloric acid in acetic acid has been adjusted with the use of 1st grade GSO 2216-81 of potassium hydrogen phthalate and CRM DSZU 023.14-2009 of sodium carbonate composition. According to the results of titrimetric method application, the value of the mass fraction of the basic substance in the RM-candidate is of 99,78% ($S_r = 0,05\%$).

According to the ISO Guide 35 [7], cryoscopy based on measuring the melting point decrease for a substance is one of the methods that could potentially be classified as primary at determining the purity of organic substances. Cryoscopic method is suitable at low total impurity content (no more than 2-3 mol%) and it allows to estimate the total impurities content, regardless of their nature. In experimental studies, it has been developed a methodology of the cryoscopic determination of basic substance in the pesticide preparations, and its metrological characteristics have been evaluated [8, 9]. The method has been applied for the certification of the RM-candidate confidor. Based on the results obtained by cryoscopic method, the value of mass fraction of basic substance in the preparation confidor was 99.64% by weight, the limits of the total error of establishing mass fraction $\Delta = \pm 0,37\%$.

The ISO Guide 35 indicates that solutions and pure substances have a high degree of homogeneity when whole material have been manufactured and packed under identical conditions. With engaging the HPLC method it was shown that the peaks of impurities on chromatogram of the RM-candidate are associated with the the production processes of pesticide and can not be the result of contamination during the procedures of preparation and purification of the RM. In this connection, study for inhomogeneity from package to package was performed using the cryoscopic method. Cryoscopic method is also applied in the

study of the stability of the RM-candidate. By results of researches, the RM-candidate is recognized as homogeneity and stable during storage in sealed ampoules at a temperature of (15-25)°C for 3 years.

Thus, in the study, the developer has isolated, purified and prepared RM confidor (imidacloprid), performed its identification, assessment of purity by HPLC, developed and applied for certification the titrimetric and the cryoscopic methods, carried out the estimation of inhomogeneity from package to package, and stability of the RM. The certification results of the RM confidor are evaluated and documentation for metrological expertise of the RM is prepared.

REFERENCES

- [1] МУ № 6272-91. Методические указания по измерению концентрации имидаклоприда в воздухе рабочей зоны тонкослойной хроматографией.
- [2] МУ № 6154-91. Методические указания по определению имидаклоприда в воде, почве, сахарной свекле тонкослойной хроматографией.
- [3] МУ № 154-99. Методические указания по определению имидаклоприда в атмосферном воздухе хроматографическими методами.
- [4] МУК 4.1.1802-03. Методические указания по определению остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, зерне, соломе зерновых колосовых культур, картофеле, пастбищных травах, огурцах, томатах, плодовых, семечковых культурах методом ВЭЖХ.
- [5] МУК 4.1.1390-03. Определение остаточных количеств имидаклоприда в воде, почве, огурцах, томатах, сахарной свекле, картофеле, перце, баклажанах методом ВЭЖХ.
- [6] РМГ 55-2003 (МИ 2574-2000). Стандартные образцы состава чистых органических веществ. Методы аттестации. Основные положения.
- [7] ГОСТ Р 8.694-2010 (Руководство ИСО 35:2006). Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик.
- [8] Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П. Криоскопический метод определения содержания основного вещества как способ аттестации стандартных образцов пестицидов // Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2009. – т.4, №2. – с.120-126.
- [9] Чугунов Б.М., Ковальчук Т.Н., Антонович В.П., Малиновский Е.К. Застосування кріоскопії для атестації нових стандартних зразків складу пестицидів // Український хімічний журнал, 2011. – т.77, №9. – с.42-51.

ГСО УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ — СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Кобелева С.П.¹, Терентьев Г.И.², Холодный Л.П.³,

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский пр., д. 4
тел: + 7 495 638-45-60 e-mail: kob@misis.ru

²ФГУП УНИИМ, 109017, Российская Федерация, г. Екатеринбург, 620000, Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4., terentiev@uniim.ru

³ОАО «ГИРЕДМЕТ» 109017, Российская Федерация, г. Москва, Б.Толмачевский пер., д.5.

Полупроводниковые материалы, приборы и интегральные схемы на их основе без преувеличения изменили за последние 50 лет жизнь всего человечества. Современное поколение учащихся и работающих людей не представляет себе жизнь без многочисленных гаджетов, основной частью которых являются полупроводниковые микросхемы. Удельная электропроводность полупроводников (ρ) сильно зависит от температуры, а при комнатной температуре (T_k) может меняться на десятки порядков в зависимости от химического состава и кристаллического совершенства. Так, ρ монокристаллического кремния при T_k изменяется от 250 К Ом см до 0,001 Ом см. Для разных целей требуются полупроводники с разным ρ . Поэтому этот параметр является важнейшим и определяет марку полупроводникового материала. Так, марки основного на сегодняшний день полупроводникового материала — кремния, помимо типа электропроводности (электронный, дырочный) и типа введенной примеси содержит значение ρ при температуре 23 °С [1]. В системе стандартов США (ASTM) и международной системе SEMI только четырехзондовому методу посвящено 5 стандартов (см. табл.1). На любом полупроводниковом производстве — от производства поликристаллического кремния для электроники до выпуска интегральных микросхем — имеются установки для измерения удельного электросопротивления. В силу того, что основной товарной продукцией производителей материалов является полупроводниковая монокристаллическая пластина, она же исходный элемент формирования полупроводниковых структур, применять методы, требующие создания торцевых омических контактов в том числе двухзондовый, невозможно и основным методом измерения ρ пластин является четырехзондовый метод с линейным расположением зондов [1-5]. Этот же метод используют для анализа качества эпитаксиальных, диффузионных и ионно-имплантированных полупроводниковых структур измеряя т. н. сопротивление на квадрат R_{\square} [5-7]. В силу того, что электрическое поле в полупроводнике при использовании зондовых методов распределено неравномерно, расчет ρ нетривиален и зависит от геометрических размеров полупроводника, межзондового расстояния и положения зондовой головки на пластине [3-7]. Погрешности измерения очень сильно зависят от качества зондовой головки и используемого манипулятора.

Таблица №1

Обеспеченность стандартами четырехзондовых измерений

	СЛИТОК	ПЛАСТИНА	СЛОЙ диффузионный, эпитаксиальный, имплантированный
SEMI	MF 43	MF 84, MF 81	MF 374
	MF 1527		
РФ	ГОСТ 24392-80, ГОСТ 19658-81	-	-

Монокристаллический кремний (МК) является не только основным материалом микроэлектроники, но и одним из основных для наноэлектроники, поэтому обеспечение единства

измерений удельного электрического сопротивления (ρ) МК — предпосылка нормального функционирования микро- и нанoeлектронной отрасли. Основной объем работ по стандартизации измерений ρ как в мире, так и в России, был проведен именно в отношении МК.

Метрологическое обеспечение измерения ρ полупроводниковых материалов, — это целый ряд работ, направленных на создание:

- 1) методики выполнения измерений конкретного параметра, ее аттестация и при необходимости стандартизация;
- 2) разработку и создание средств измерений данного параметра.
- 3) разработку методики поверки или калибровки средств измерений.
- 4) создание Государственного первичного эталона для воспроизведения и хранения единицы удельного электрического сопротивления.
- 5) разработку, изготовление и аттестацию стандартных образцов (СО) для поверки (калибровки) рабочих средств измерений.

В 70-80-е годы в институте «ГИРЕДМЕТ» совместно с Уральским НИИ Метрологии (УНИИМ) были начаты работы по реализации выше приведенной программы.

Для предприятий промышленности были разработаны:

- СО удельного электрического сопротивления монокристаллического кремния (ГСО УЭС МК) – ГСО 332-73 ...334-73, 338-73, 340-73, 341-73 (характеристики приведены в таблице 2);
- СО удельного электрического сопротивления (кремний) - ГСО 4366-88 ... 4369-88, ГСО 4450-88 ...4453-88.

Разработаны, утверждены и зарегистрированы во ВНИИМСе методика поверки установок измерения УЭС четырехзондовым методом (МИ 2563-99), которая предполагает использование Государственных стандартных образцов удельного электросопротивления монокристаллического кремния (ГСО УЭС МК). Образцы выпущены ОАО «ГИРЕДМЕТ» в соответствии с сертификатом № 0037.

Комплект ГСО УЭС МК представляет набор 11-ти объемных образцов МК высотой 6 мм и диаметром 25-30 мм. Номер СО и номиналы УЭС представлены в таблице 2.

Таблица № 2

Значения удельного электросопротивления ГСО УЭС МК .

Номер СО	Интервал аттестованных значений, Ом см	Номер СО	Интервал аттестованных значений, Ом см
332-73	0,006-0,014	606-73	0,0024-0,0056
333-73	0,015-0,035	607-73	0,038-0,088
334-73	0,24-0,560	608-73	0,096-0,224
338-73	0,60-1,40	609-73	9,6-22,4
340-73	1,5-3,5	610-73	24-56
341-73	3,8-8,8	611-73	60-140

При создании Государственного первичного эталона для воспроизведения и хранения единицы удельного электрического сопротивления работы по поддержанию существующих типов СО и созданию новых СО могут быть успешно продолжены.

В РФ имеется только один стандарт ГОСТ 24392-80 Кремний и германий монокристаллические. Измерение удельного электрического сопротивления четырехзондовым методом и аналогичное по тексту приложение № 3 к ГОСТ 19658-81 Кремний монокристаллический в слитках. Стандарт регламентирует измерение ρ слитков МК. За последние 30 лет не было разработано ни одного стандарта в этом направлении.

На практике основной объем измерений четырехзондовым методом приходится на измерение пластин и структур. Четырехзондовый метод позволяет определять также удельное и поверхностное

сопротивление в структурах с р-п переходом, т. к. протекание тока ограничивается областью с одним типом проводимости, и сильнолегированных слоев на слаболегированных подложках. Расчеты в этом случае значительно отличаются от расчетов в объемных образцах [4-7]. Наиболее сложный случай представляют образцы толщиной от $0,1S$ до $4S$, где S — межзондовое расстояние. В международной практике чаще всего используется головка с межзондовым расстоянием 1,59 мм ($S=1/(2\pi)$). В России наиболее удачной является разработанная в ГИРЕДМЕТ и изготавливаемая на Пензенском часовом заводе головка С 2080 с межзондовым расстоянием 1,3 мм. Поэтому наиболее сложные расчеты необходимо проводить для пластин толщиной от 130 мкм до 6 мм, т. е. для всего диапазона толщин полупроводниковых пластин (типичная толщина от 100 до 700 мкм). Однако ни ГОСТа, ни утвержденных методик измерений, аналогичных приведенным в [4,6,8], в России нет. Надо отметить, что в международных стандартах расчеты поправочных коэффициентов можно делать на любых размерах и межзондовых расстояниях, что неплохо было бы учесть при разработке отечественных стандартов. А разрабатывать таковые, также, как и организовывать выпуск собственных стандартных образцов, необходимо, если мы собираемся развивать микро и, тем более, нанoeлектронику.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 19658 Кремний монокристаллический в слитках. –М.:Издательство стандартов, 1990, с.69
- [2] ГОСТ 24392-80 Кремний и германий монокристаллические. Измерение удельного электрического сопротивления четырех зондовым методом ИПК. –М.:Издательство стандартов, 2001, 7с.
- [3] ASTM F-43-94. «Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials.» Annual Book of ASTM Standard, V.10.05.
- [4] ASTM F-84 . «Test Methods for Measuring Resistivity of Silicon Wafers with an In-Line Four-Point Probe.» Annual Book of ASTM Standard, V.10.05
- [5] Кобелева С.П. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 73(2007) №1, с.60-67.
- [6] ASTM F 374. «Test Method for Sheet Resistance of Silicon Epitaxial, Diffused, Polysilicon, and Ion-Implanted Layers Using an In-Line Four-Point Probe.» Annual Book of ASTM Standard, V10.05.
- [7] Батавин В.В. ,Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Исследование параметров полупроводниковых материалов и структур. - М.:Радио и связь, 1985. с 264
- [8] ASTM F-1527 . «Guide for Application of Silicon Standard Reference Materials and Reference Wafers for Calibration and Control of Instruments for Measuring Resistivity of Silicon.» Annual Book of ASTM Standard, V.10.05.

RESISTIVITY REFERENCE MATERIALS — STATE OF ART AND FUTURE

Kobeleva S.P.¹, Terentiev G.I.², Kholodniy L.P.³

¹National University of Science and Technology «MISIS»
119049, Russian Federation, Moscow, Leninsky pr., . 4
tel: + 7 495 638-45-60 e-mail: kob@misis.ru

²FGUP «UNIIM» , 620000, Russian Federation, Ekaterinburg,, Krasnoarmeiskaya st.r., 4, terentiev@uniim.ru

³JSC «Giredmet» 109017, Russian Federation, Moscow, Bolshoy Tolmachevsky per., 5.

Semiconductor materials, devices and chips change very much human life for the last 50 years. We can not imagine a life without numerous gadgets based on the semiconductor chips. Resistivity of semiconductors (ρ) dramatically depend on temperature. It can vary by tens of orders at room temperature (T_R) when both chemical composition or crystal perfection changes. For example ρ silicon single crystals (SSC) at T_R changes from 250000 to 0,001 Ohm cm. For different purposes requires semiconductors with different ρ . Therefore, this parameter is the most important for qualification of semiconductor material. Certificate of SSC must include resistivity measured at 23 °C [1-5]. There are 5 standards for 4-probes resistivity measurement regulation in USA system of standards (ASTM) and international standards in semiconductors (SEMI) (tabl. 1). Four-probe resistivity measurement equipments are on any semiconductor factory (polysilicon manufacturing fore semiconductors, single crystal growth, wafer, semiconductor devices and chip manufacturing). In most cases it is necessary to measure resistivity of thin wafers, fore which probe methods only are applicable. Most developed of them is in-line four probe method [1-5]. This method is also used fore sheet resistance measurement of epitaxial, diffused and ion-implanted layers R_{\square} [5-7]. Due to the fact that the electric field in probe methods distributes inhomogeneously, the resistivity calculations are nontrivial and depends on the geometry of the semiconductor sample, head space distance and position of the probe head on the sample surface [3-7]. Measurement errors are strong dependent on the probe head and manipulator quality.

Table 1 - Standards for resistivity measurement by in-line four probe method

	INGOT	WAFER	LAYER diffusion, epitaxy, implanted
SEMI	MF 43	MF 84, MF 81	MF 374
		MF 1527	
Russia	ГОСТ 24392-80, ГОСТ 19658-81	-	-

SSC is very important both for micrielectronics and nanoelectronics, so ensuring the uniformity of resistivity measurements is a prerequisite for the normal development of the micro- and nanoelectronic industry

Most of the works on the standardization of resistivity measurements in the world as well as in Russia were held in respect of the silicon single crystal.

Metrological support of measurements ρ in semiconductor materials includes the following areas of work:

- 1) standard test method for measuring resistivity of semiconductor materials;
- 2) measurement equipment development and creation ;
- 3) the development of the calibration procedure of measurment equipments
- 4) The establishment of the State primary standard for playback and storage resistivity unit;
- 5) the development, production and certification of standard reference materials (SRM) for calibration (calibration) measurment equipments.

In 1970-1980 the metrological developments were carried out by Federal State Research and Design Institute of Rare Metal Industry ("Giredmet") together with Federal State Unitary Enterprise

«THE URAL RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» .THE URAL RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY

For industrial enterprises have been developed:

- 1 SRM resistivity of SSC (SRM RSSC) – SRM 332-73 ...334-73, 338-73, 340-73, 341-73, SRM 606-73...611-73 (see table 2);

- 2 SRM resistivity of SSC (SRM RSSC) - SRM 4366-88 ... 4369-88, SRM 4450-88 ...4453-88.

Developed, approved and registered in UNIIM verification procedure of four-probe resistivity measurement equipment (МИ 2563-99), which involves the use of SRM. Samples were made in "GIREDMET" in accordance with the certificate number 0037.

1 SRM RSSC consist of 11 SSC slices thickness of 6 mm, diameter of 25-30 mm (see characteristic of samples in tabl/2).

Table 2 - Resistivity values of SRM RSSC.

№ SRM	Certified values interval, Ohm □ cm	№ SRM	Certified values interval, Ohm □ cm
332-73	0,006-0,014	606-73	0,0024-0,0056
333-73	0,015-0,035	607-73	0,038-0,088
334-73	0,24-0,560	608-73	0,096-0,224
338-73	0,60-1,40	609-73	9,6-22,4
340-73	1,5-3,5	610-73	24-56
341-73	3,8-8,8	611-73	60-140

When creating a State primary standard for playback and storage unit of resistivity, the work can be successfully continued to maintain the existing types of standard samples and creation a new ones.

In Russia there is only one standard on the resistivity measurements [2]. Unfortunately it he has to deal with silicon and germanium ingots. Over the past 30 years has not been developed any standard on measurement of resistivity ore sheet resistance. Most of the in-line four probe resistivity routine measurements are carried out on wafers and thin layers. It alloud to determined resistivity and sheet resistance in semiconductor p-n, p+ -p and n+ -n structures. The calculations in this case is differe significantly from that of a bulk samples [4-7]. The most complicate case is when the sample thickness is of 0,1 S to 4 S, where S – probe-tip spacing. More typical probe-tip spacing is $S = 1/(2 \pi) = 1,59 \text{ mm}$ and $S = 1,3 \text{ mm}$. Therefore, the most difficult to carry out calculations for plates with a thickness of 130 mkm to 6 mm. Typical thickness of semiconductor wafers is 100 - 700 mkm. There is not standards for this thickness range in Russia. It should be noted that international standards calculations of correction factors can be done in any size and mezhzondovyh distances, it would be nice to take into account this when developing national standards.

REFERENCES

- [1] ГОСТ 19658 Ingots of Silicon single crystals. – Moscow 1990.
- [2] ГОСТ 24392-80 Silicon and Germanium single crystals.. Four probe measurement of resistivity. Moscow 2001.
- [3] ASTM F-43-94. «Test Methods for Resistivity of Semiconductor Materials.» Annual Book of ASTM Standard, V.10.05.
- [4] ASTM F-84 . «Test Methods for Measuring Resistivity of Silicon Wafers with an In-Line Four-Point Probe.» Annual Book of ASTM Standard, V.10.05
- [5] Kobelva S.P. Zavodskaya laboratoriya (in rus.) 73(2007) №1, c.60-67.
- [6] ASTM F 374. «Test Method for Sheet Resistance of Silicon Epitaxial, Diffused, Polysilicon, and Ion-Implanted Layers Using an In-Line Four-Point Probe.» Annual Book of ASTM Standard, V10.05.
- [7] Runyan W.R., Shaffner T.J. Semiconductor Measurements & Instrumentation. McGraw-Hill, 1997.
- [8] ASTM F-1527 . «Guide for Application of Silicon Standard Reference Materials and Reference Wafers for Calibration and Control of Instruments for Measuring Resistivity of Silicon.» Annual Book of ASTM Standard, V.10.05.

О ВОЗМОЖНОСТИ РАЗРАБОТКИ ГСО ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ

Кобелева С.П., Щемеров И.В.

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Российская Федерация, г.Москва, Ленинский пр., д. 4
тел: + 7 495 638-45-60 e-mail: kob@misis.ru

ON THE POSSIBILITY OF DEVELOPING CRM OF LIFETIME OF NON- EQUILIBRIUM CHARGE CARRIERS OF MONOCRYSTALLINE SILICON

Kobeleva S.P.¹, Schemerov I.V.

¹National University of Science and Technology "MISIS"
119049, Russian Federation, Moscow, Leninsky pr., 4
tel: + 7 495 638-45-60 e-mail: kob@misis.ru

²JSC «Giredmet»109017, Russian Federation, Moscow, Bolshoy Tolmachevsky per., 5.

Время жизни неравновесных носителей заряда (ННЗ) - τ_v — величина, обратная вероятности рекомбинации неравновесного свободного электрона (дырки) в единицу времени. В непрямозонных полупроводниках, к которым относятся кремний и германий, доминирует механизм рекомбинации через глубокие рекомбинационные центры. В элементарных полупроводниках они создаются в основном остаточными металлическими примесями, такими как железо или медь. Поэтому в легированном кремнии ($1000 \text{ Ом см} > \rho > 1 \text{ Ом см}$, ρ - удельное электросопротивление) τ_v обратно пропорционально концентрации остаточной примеси i , тем самым, это важнейший параметр качества полупроводникового материала. С этим параметром связана и диффузионная длина L – среднее расстояние, которое проходит неравновесный носитель заряда до момента рекомбинации $L = (D \tau_v)^{0.5}$ (D – коэффициент диффузии неосновного носителя заряда). По существу, природа подарила технологам уникальный сравнительно легкий метод определения концентрации остаточных металлических примесей. Так, при изменении концентрации железа от 10^{12} см^{-3} до 10^9 см^{-3} в наиболее чистом монокристаллическом кремнии τ_v изменяется от единиц до тысяч микросекунд и легко детектируется, в то время как доступных для производства методов определения концентраций такого уровня не существует. Вместе с тем, такие изменения концентрации рекомбинационных центров могут заметно повлиять на характеристики создаваемых приборов, особенно в структурах субмикронных и нанометровых размеров.

Самым очевидным способом определения τ_v в полупроводниковом материале является его определение по времени спада сигнала фотопроводимости (ФП) [1-2]. Поскольку сигнал ФП слаб, используют методы модуляции проводимости с различной формой засвечивающих импульсов и различные формы детектирования переменных сигналов, что и порождает разнообразие конкретных аппаратурных исполнений метода (измерение спада ФП контактными и бесконтактным СВЧ методом [1-3,6,7], фазовый и частотный методы, являющиеся разновидностью СВЧ методик [1,8]; метод модуляции проводимости в точечном контакте или метод Шпицера [3,9]). В каждом из методов можно выделить источники аппаратурных погрешностей, но во всех методах, основанных на измерении фотопроводимости, особенно в нестационарных, к которым относится собственно измерение релаксационной кривой, большое влияние оказывает рекомбинация ННЗ на поверхности через поверхностные рекомбинационные центры. К настоящему времени промышленно изготавливается оборудование и используются в производственных целях 4 основные методики измерения τ_v [2]. Два метода позволяют измерять диффузионную длину – это измерение поверхностной фотоэдс (ПФЭ) и обратного фототока (ОФТ). Два метода основаны на измерении

спада фотопроводимости – контактный и бесконтактный (СВЧ). Эти методы, исключая ОФТ, включены в систему стандартов ASTM (SEMI).

В идеальном случае (линейная рекомбинация происходит только в объеме полупроводника, спад ФП определяется только уменьшением концентрации ННЗ) релаксационная кривая — экспонента с характерным временем затухания τ_v . В реальности необходимо учитывать вклад поверхностной рекомбинации, которая заметно уменьшает концентрацию ННЗ, изменяет распределение генерируемых освещением неравновесных носителей по пластине или слитку и тем самым сильно влияет на форму релаксационной кривой ФП [1-5]. В связи с этим, при измерении τ_v большое внимание уделяется подготовке поверхности. На результаты измерения влияют геометрические размеры образца. Все это делает крайне необходимым наличие стандартных образцов (СО) для калибровки средств измерения этого параметра. Первый вопрос, который необходимо решить - будут ли это СО объемного или эффективного времени жизни. Два международных [6,7] и отечественный [9] стандарты ориентированы на объемное время жизни. При этом только один [7] ориентирован на бесконтактные измерения пластин. Для унификации метода стандарт требует пассивации поверхности пластин, что само по себе не просто.

В РФ единственным, внесенным в ГОСТ [9] методом измерения времени жизни, является т. н. метод Шпицера, в котором анализируются времена спада импульса тока, созданного инжектированными через омический контакт ННЗ [1, 3, 8]. Метод предназначен для измерения τ_v слитков, требует создания омического контакта к материалу и не применим к пластинам. В мировой практике не используется. Это связано с тем, что товарной продукцией в СССР были слитки МК, время жизни определяет марку МК, поэтому был разработан и внесен в ГОСТ метод, предназначенный для измерения слитков, выращенных методом Чохральского, т. к. метод может быть применен только к материалам с $\rho < 300$ Ом см. За рубежом товарной продукцией были пластины и требовался неразрушающий, экспрессный и не вносящий загрязнений на пластины метод, которым и стал бесконтактный метод измерения спада ФП по поглощению СВЧ волны. В настоящее время, когда предприятия РФ участвуют в международной кооперации, необходимо также развивать весь комплекс работ, обеспечивающий единство измерений — от метрологической документации до создания эталона этой величины. Но базироваться надо на уже имеющиеся в мире стандарты, в частности, на [6,7].

В 80-е годы в головном институте мин.хим.прома - «ГИРЕДМЕТ» под руководством Л.П. Холодного совместно с Уральским НИИ Метрологии (УНИИМ) одновременно с разработкой метрологического комплекса для измерения ρ были начаты работы по созданию стандартных образцов времени жизни неравновесных носителей заряда. Были разработаны и созданы образцовая установка и СОП ГИРЕДМЕТ для метода Шпицера. Параллельно была разработана, изготовлена и аттестована образцовая установка для бесконтактного измерения τ по спаду ФП, которая детектировала изменение емкости ВЧ контура (измеряемый образец был частью конденсатора ВЧ контура). Это позволяло проводить калибровку самой установки по спаду напряжения на эталонном конденсаторе с известной емкостью.

Были разработаны стандартные образцы предприятия (СОП) ГИРЕДМЕТ для измерения времени жизни ННЗ бесконтактным методом. Комплект представляет собой 9 образцов монокристаллического кремния (МК) n-типа с заявленным в паспорте значением эффективного времени жизни от 3000 до 14 мкс и погрешностью аттестуемых значений 5%. Образцы в виде пластин с шероховатой поверхностью (шероховатость на уровне 0,6 мкм), диаметром 45 мм, толщиной от 6 мм, $\rho = 1000$ Ом см имели одинаковое объемное время жизни. Различное эффективное время жизни (τ_{ef}) получено за счет уменьшения толщины пластин, что обусловило различный вклад поверхностной рекомбинации в эффективное время релаксации сигнала ФП. Определение τ_e рекомендовано проводить на второй части релаксационной кривой — как время, за которое сигнал уменьшается в $e = 2,71$ раз от середины релаксационной кривой. Комплект СОП

рекомендован для поверки и калибровки установок для измерения времени жизни типа «Тау-201», «Тау-101», предназначенных для измерения высокоомного МК, выращенного методом бестигельной зонной плавки (БЗП). Для этого материала рекомендованный ГОСТом [9] метод Шпицера не годился, т. к. он предназначен для измерения сравнительно низкоомных материалов, выращенных методом Чохральского.

Нами были проведены измерения комплекта СОП 48-0572-168(1-9)-2009 на установках трех фирм-производителей (как отечественных, так и зарубежных) для измерения времени жизни по спаду ФП бесконтактным СВЧ методом. Следует отметить, что в инструкции по использованию данного комплекта СОП указана погрешность аттестации 10%. В таблице 1 приведены значения номиналов СОП ($\tau_{\text{СОП}}$) и результаты измерения эффективного времени жизни ($\tau_{\text{эф}}$) (среднее значение по результатам 10-ти измерений). Эффективное время определяли также по второй части релаксационной кривой, но поскольку все оборудование было компьютеризировано, расчеты проводили в соответствии с рекомендацией [6,7] по тангенсу угла наклона логарифма сигнала от времени на участке от 45% до 5% первоначальной интенсивности. Тангенс угла наклона рассчитывали по методу наименьших квадратов. Стандартное отклонение результатов измерения на всех трех приборах не превышала 10%. Отклонение от значения номинала $d\tau = 100 * (\tau_{\text{СОП}} - \tau_{\text{эф}}) / \tau_{\text{СОП}}$. Марки приборов и фирмы - производители не указаны, т. к. целью данной работы является не оценка качества приборов, выпускаемых различными фирмами, а анализ имеющегося в РФ СОП времени жизни для бесконтактного измерения этого параметра.

Как хорошо видно из табл.1, средние измеренные значения заметно различаются между собой и отличаются от паспортных значений СОП. Вместе с тем, в таблице представлены результаты измерений на установках, которые составляют основу для измерения этого параметра в мире. Установки 1 и 2 больше используются для измерения МК (Чохральский), т. е. материалов, удельное электросопротивление которых на порядки меньше, чем у образцов СОП. Третья установка предназначена в основном для измерения высокоомного БЗП МК, т. е. близка по своим характеристикам к «Тау-201» и «Тау-101», заявленных в паспорте СОП.

Таблица № 1.

Измерение эффективного времени жизни образцов СОП 48-0572-168(1-9)-2009 (ГИРЕДМЕТ)

№ СОП	СОП τ , мкс	1		2		3	
		τ , мкс	$d\tau$, %	τ , мкс	$d\tau$, %	τ , мкс	$d\tau$, %
1	1588	268	83	194	88	1295	18
2	650	84	87	204	69	737	-13
3	470	662	-41	72	85	444	6
4	300	396	-32	155	48	283	6
5	170	185	-9	161	5	190	-12
6	106	135	-27	199	-88	120	-13
7	73	75	-3	142	-95	67	8
8	45	35	22	83	-84	39	13
9	17	10	42	24	-41	21	-24

Систематическая погрешность при однотипных измерениях времени жизни может возникать вследствие аппаратных (нелинейная связь сигнала с избыточной концентрацией ННЗ, большой уровень шумов и помех), физических (связь формы релаксационной кривой со временем жизни) и методических (способы математической обработки релаксационной кривой) причин. Все три группы причин могут влиять на возникшие расхождения в результатах измерений, в том числе и из-за возможно большей систематической погрешности значений самих стандартных образцов. Причем в отношении последних на систематическую погрешность могут влиять также все три группы. Так что

вопрос о методе измерения параметров СОП и, тем более, создания эталона объемного времени жизни, находится, по существу, в стадии выбора метода измерения и характеристик, в том числе геометрических размеров, самих СОП.

Минимальной аппаратной погрешностью обладают установки для измерения спада ФП контактным способом [1-3]. Поэтому именно этот метод, по нашему мнению, должен быть положен в основу создания образцовой установки для измерения времени жизни и аттестации стандартных ГСО времени жизни. Регламент метода изложен в стандарте ASTM [9]. Для измерений рекомендуется использовать образцы в виде брусков стандартных размеров (табл. 2). На торцах бруска изготавливают омические контакты. Значение τ находится из анализа записи сигнала спада фотопроводимости $U_{\phi}(t)$. В общем случае :

$$U_{\phi}(t) = \frac{I\rho_0}{1 - \frac{\Delta\sigma(t)}{\sigma_0}} \quad (1)$$

где I – ток через образец, $\sigma(t)$ – проводимость образца при освещении $\Delta\sigma(t)$ – фотопроводимость образца, ρ_0 и σ_0 – равновесные удельное сопротивление и электропроводность образца.

Если $\sigma(t)/\sigma_0 \ll 1$,

$$U_{\phi}(t) = I\rho_0 \left(1 - \frac{\Delta\sigma(t)}{\sigma_0}\right) \quad (2)$$

Таблица № 2

Размеры образцов для измерения τ по спаду ФП [6].

l, мм	h, мм	d, мм	τ , мкс, p-Si	τ , мкс, n-Si	d/Lp	d/Ln
15	2,5	2,5	90	240	4,4	4,7
25	5	5	350	1000	4,5	4,6
25	10	10	1300	3800	4,6	4,7

Чтобы при использовании формулой (2) систематическая погрешность была минимальна, стандарт ограничивает область применения данного метода только низкими уровнями инжекции ($\sigma(t)/\sigma_0 < 0,1$). Для $0,1 < \sigma(t)/\sigma_0 < 1$ в стандарте вводится поправка, рассчитанная на основе учета следующих членов разложения знаменателя (1). Поверхность образцов должна быть шероховатой и соответствовать случаю т. н. бесконечной скорости поверхностной рекомбинации, для которой объемное время можно рассчитать по эффективному по формуле [1,3-5]:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_V} + \frac{\pi^2 D}{d} \quad (3)$$

Таким образом, стандарт ориентирован на измерение объемного времени жизни, т. е. того параметра, который нужен производителям и потребителям полупроводниковой продукции. Однако, даже в таком относительно простом методе, имеется достаточно много методических проблем. Рекомендованные для измерения в [6] толщины образцов составляют 4 — 10 диффузионных длин и лежат в интервале минимальной, но не нулевой, систематической погрешности, связанной с использованием приближенной формулы (3) для определения объемного времени жизни [10]. Эта погрешность зависит от длины образца в единицах L неосновных носителей заряда. В табл. 2 приведены относительные размеры для максимального рекомендованного значения L . В пределах

рекомендаций стандарта погрешность расчета может достигать до 10% [10]. При изготовлении СОП в широком интервале значений τ_v даже при использовании стандартных размеров (табл.2) необходимо пользоваться численными методами решения уравнения непрерывности для пересчета эффективного в объемное время жизни [4-5,10].

Обозначенная выше проблема относится ко второй группе (физические) источников систематической ошибки. Помимо этого необходимо учитывать влияние длины волны, интенсивности и длительности импульса засветки на форму релаксационной кривой. Важно отметить, что стандарт [6] требует использование низкой интенсивности засветки и двух режимов — импульсной (В) и прерывистой (А), длительной засветки (по сравнению со временем затухания релаксационной кривой). Часто встречающееся (в том числе и в стандартах ASTM) утверждение, что засветка короткими импульсами предпочтительнее длительной засветки (как это предполагается в методе А стандарта [6]) на том основании, что во время короткой засветки не происходит рекомбинации на поверхности, ошибочно. Единственно, что позволяет сделать использование короткого импульса — знать точное распределение ННЗ в момент выключения импульса засветки — в соответствии с законом Бугера -Ламберта. Однако это ничуть не упрощает расчет релаксационной кривой. Как показывают результаты численного расчета, погрешность определения объемного времени жизни с использованием (3) всегда больше при использовании импульсного режима. Погрешность уменьшается с уменьшением относительной толщины образца d/L . Поэтому метод А рекомендуется использовать только для образцов с большими временами жизни (и, тем самым, большими диффузионными длинами L). В связи с этим принятая в отечественных установках, в том числе в образцовой ВЧ установке для измерения времени жизни, практика использования длительных (больше $3\tau_v$) импульсов засветки, можно считать методически правильной. Для длительной засветки изменение длины волны для МК в интервале 0,8 — 1,06 мкм практически не влияет на результаты измерения, что также говорит в пользу предпочтительности длительной засветки. Мощная импульсная засветка наносекундными лазерами, рекомендованная в [7] и использованная в устройствах 1,2 (табл.1), могла привести к заметному искажению результатов измерения СОП ГИРЕДМЕТ, которые измеряли при длительной засветке.

Подводя итог, можно сказать следующее:

Разработанная в институте ГИРЕДМЕТ образцовая установка и комплект СОП времени жизни рассчитаны на измерение эффективного времени жизни, в то время как промышленность требует измерения объемного времени жизни. Эти величины различаются, если измерение проводят на непассивированных образцах вследствие сильного влияния поверхностной рекомбинации на форму релаксационной кривой. Особенно это сказывается при измерении пластин полупроводникового материала. Эталон времени жизни МК, как важнейшего параметра качества, должен быть ориентирован на объемное время жизни. ГСО с известным временем жизни и размерами, рекомендованными в [6] могут быть оптимальными для использования их для калибровки и поверки как контактных, так и бесконтактных средств измерения этого параметра. Но при этом необходимо четко регламентировать процедуру расчета эффективного времени жизни, пересчета его в объемное или условия измерения, при которых эти параметры совпадают.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Л.П.Павлов «Методы измерения параметров полупроводниковых материалов», М., «Высшая школа», 1987.
- [2] Runyan W.R., Shaffner T.J. Semiconductor Measurements & Instrumentation. McGraw-Hill, 1997.
- [3] Кобелева С.П. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 73(2007) №1, с.60-67.
- [4] Кобелева С. П., Юрчук С. Ю., Ярынчак М. В., Калинин В. В. «Известия ВУЗов, Материалы электронной техники», № 4, 2006, с. 17-20.
- [5] Кобелева С.П., Горюнов Н.Н., Калинин В.В., Слесарев А.Н., Юрчук С.Ю., Чиякин А.Н. Заводская лаборатория, т.20, № 6, 2004, с.23-28.

- [6] ASTM F 28. «Test Methods for the Minority-Carrier Lifetime in Bulk Germanium and Silicon by Measurement of Photoconductivity Decay.»
- [7] ASTM F 1535. «Test Method for Carrier Recombination Lifetime in Silicon Wafers by Noncontact Measurement of Photoconductivity Decay by Microwave Reflectance.»
- [8] Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Исследование параметров полупроводниковых материалов и структур. - М.: Радио и связь, 1985. с 264
- [9] ГОСТ 19658 Кремний монокристаллический в слитках. –М.:Издательство стандартов, 1990, 69с.
- [10] Кобелева С.П. Комментарии к стандартам. 2013 г. принята к публикации.

ВЫПУСК НОВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Козьмин В.А., Щукина М.Ю., Козьмин М.В.

ЗАО «Институт Стандартных образцов»,
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
тел.: +7 343 228-18-88, факс.: +7 343 228-18-98 e-mail: v.kozmin@icrm-ekb.ru

Современная номенклатура Государственных СО, выпускаемых «Институтом стандартных образцов» (ЗАО), включает 493 типа СО, в том числе СО для химического анализа (ХА) представлены 239 типами, а СО для спектрального анализа (СА) – 254 типами СО [1]. Доля стандартных образцов сталей в номенклатуре ЗАО «ИСО» составляет в общем выпуске 60 % (101 тип СО ХА, 193 тип СО СА), доля СО чугунов -15 % (21 СО ХА, 51 СО СА), доля СО сплавов на никелевой основе и прецизионных – 5% (15СО ХА, 10 СО СА). Остальные 20 % составляют СО ХА: ферросплавы – 8 % (42 СО), рудное сырье – 6 % (30 СО), шлаки, флюсы, огнеупоры, пылевывбросы - 6 % (30 СО) [1].

За последние десять лет номенклатура СО ХА увеличилась на 33 образца (на 16 %), а СО СА – на 61 образец (на 28 %). Новые СО ХА представлены 14 типами СО различных сталей, 4 типами СО чугуна, 7 типами СО железорудного сырья, 5 типами СО ферросплавов и 3 типами СО огнеупоров и шлаков. Пять комплектов (26 СО) новых СО СА являются углеродистыми и низколегированными сталями, два комплекта (14СО) – это высоколегированные стали и четыре комплекта (21СО) – низколегированные чугуны. Более 30 типов из указанных выше СО выпущены в рамках традиционного международного сотрудничества ЗАО «ИСО» с предприятиями Чешской республики, Украины и республики Казахстан.

Выпуск новых типов СО происходил в результате учета и анализа заявок, в первую очередь, 89 предприятий металлургического и машиностроительного комплексов с собственным металлургическим производством, которые приобретают 40 % объема продаж СО ЗАО «ИСО» [1]. В этих заявках предлагалось увеличить выпуск легированных сталей с большим количеством аттестованных элементов, в том числе микропримесей.

По этим заявкам были выпущены три СО ХА легированных сталей: С61 (ГСО 9047-2008, сталь легированная типа 20ХН4ФА), С62 (ГСО 9560-2010, порошок стали типа ПХ18Н15), ИСО УНЛ17 (ГСО 9980-2011, сталь легированная типа 15ХСНД) и три СО ХА прецизионного сплава: ИСО С63 (ГСО 9900-2011, типа 29НК-ВИ), ИСО С64 (ГСО 9973-2011, типа 33НК-ВИ) и ИСО С65 (ГСО 9974-2011, типа 30НКД).

Также были выпущены два комплекта СО СА высоколегированной стали: комплект хромоникелевых сталей ЛГ56 - ЛГ64 (ГСО 8876-2007, стали типов 09Х14Н19В2БР, 08Х15Н24В4ТР, 45Х22Н4МЗ, ХН35ВТ, 03Х21Н21М4ГБ, 31Х19Н9МВБТ, 20Х25Н20С2, аттестовано по 14 элементов) и комплект износостойких сталей (ГОСТ 977-88, стали типа 110Г13Л) ИСО ЛГ51 – ИСО ЛГ55 (ГСО 9975-2011, аттестовано по 12 элементов).

Перечень Государственных СО сталей, сплавов и чугунов, выпущенных ЗАО «ИСО», с аттестованными массовыми долями 15 микропримесей (менее 0,1 %) [2], расширен в последнее время за счет выпуска совместно с Чешской республикой нового комплекта сталей с аттестацией кальция (0,0005 – 0,0047)% УГ98- УГ101 (ГСО 9462-2009) и комплекта сталей УГ0и-УГ9и (ГСО 4165, 2489-2497-91П), в котором аттестованы микропримеси олова (0,035-0,11) % и свинца (0,003-0,008) %, введенного в расплав с использованием патента РФ [3].

Во вторую очередь в заявках крупных предприятий прослеживалась необходимость разработки новых типов СО низколегированных и высоколегированных (хромом, никелем, алюминием) чугунов в соответствии с ГОСТ 7769-82. Для удовлетворения этих заявок был выпущен СО ХА Ч18 (ГСО 8424-2003, высокохромистый легированный чугун типа ЧХ16), а также 3 комплекта низколегированных чугунов СО СА с аттестацией от 11 до 15 элементов: ЧГ24 – ЧГ28 (ГСО 8887-

2007), ЧГ30 – ЧГ34 (ГСО 9463-2009) и ЧГ35 – ЧГ40 (ГСО 9420-2009). Низколегированные чугуны представлены в комплектах следующими типами: ЧХ1, ЧХ2, ЧНХТ, ЧН2Х, ЧНХМД, ЧНХМДШ.

В комплекте ЧГ24 – ЧГ28, выплавленном в Чешской республике, аттестованы микропримеси олова (0,0017-0,115) % и сурьмы (0,009-0,052) %, а в комплекте ЧГ30-ЧГ34, выплавленном на ОАО «ГАЗ» – микропримеси олова (0,013-0,29) %. В 2012 году выпущен также комплект СО СА низколегированных чугунов ЧМ9-ЧМ13 (ГСО 10134-2012) с аттестацией 12 элементов, в том числе магния (0,01-0,09) %.

В 2013 году выпущен полученный из Чешской республики материал комплекта высокохромистых (от 9 до 34 % хрома) чугунов ИСО ЧГ41 – ИСО ЧГ45 с аттестацией 11 элементов. Такое расширение номенклатуры типов СО чугунов позволило удовлетворить потребности предприятий в стандартных образцах для контроля низколегированных с магнием и микропримесями, а также высокохромистых чугунов.

С целью обеспечения потребителей стандартными образцами с малыми значениями элементов был выпущен комплект из четырех СО СА сталей ИСО 002-ИСО 005 (ГСО 10117-2012) с аттестацией 14 элементов: углерода (0,002-0,007), кремния (0,012-0,084), марганца (0,028-0,104), хрома (0,015-0,087), никеля (0,006-0,12), молибдена (0,0004-0,005), титана (0,0005-0,0063), меди (0,007-0,078), алюминия (0,054-0,317), кобальта (0,001-0,011), мышьяка (0,001-0,004), олова (0,0004-0,0021), серы и фосфора (0,003-0,005).

Анализ потребностей 329 предприятий, обратившихся в институт с разовыми заявками на приобретение СО, (суммарный объем продаж – 47 %) показал, что в основном ими приобретаются СО углеродистых и низколегированных сталей. В отличие от традиционных потребителей СО (металлургов и машиностроителей), эта группа предприятий заказывает единичные СО СА в строгом соответствии с составами сталей, регламентируемых стандартами на марки.

Для этой группы потребителей в дополнение к имеющимся СО СА углеродистых и низколегированных сталей были выпущены следующие комплекты таких сталей: УГ87-УГ92 (ГСО 9289-2009, стали типов 60С2Г, К78ХСФ, 30Л, 55С2, Св-08ХГ2С 70С2ХА, аттестовано по 18 элементов, в том числе м.д., % микропримесей мышьяка, свинца, сурьмы), УГ93-УГ97 (ГСО 9682-2010, стали типов 15Л, 25, 30, 55, 08, аттестовано 12 элементов), ИСО УГ108- ИСО УГ114 (ГСО 10116-2012, стали типов 08пс, 18ЮА, К86Ф, 55С2, 20ХГ2Ц, Св-15ГСТЮЦА, аттестовано по 14 элементов). Выпущены в 2012-2013 годах 2 комплекта сталей ИСО УГ115 – ИСО УГ119 (ГСО 10173-2012, 12ХН2, 40ХН, 09Г2С, 35ХГСА, 55С2А) и ИСО УГ120 – ИСО УГ124 (10ХСНД, 35, 15ХСНД, 45, 17Г1С).

ЗАО «ИСО» в рамках международного сотрудничества совместно с ГП «УКРНИИСПЕЦСТАЛЬ» (г. Запорожье, Украина) выпустил серию монолитных ГСО для газового анализа (7-6, 7-7, 7-8, 7-9) с аттестованными значениями массовой доли азота и кислорода, в том числе с низкой массовой долей кислорода (0,0009 %) [4].

Совместно с предприятиями Украины выпущены также два новых СО ХА: ИСО У23 (ГСО 9978-2011, сталь углеродистая типа 65) и ИСО У24 (ГСО 9979-2011, сталь углеродистая типа 55), приготовленные в виде рубленой проволоки диаметром 0,4 мм.

Из руды железной агломерационной Криворожского железорудного комбината выпущен СО ХА ИСО Р36 (ГСО 9977-2011) с аттестацией 13 компонентов.

Совместно с республикой Казахстан выпущен новый СО ХА Р31 (ГСО 8855-2006, концентрат ильменитовый Шокашского месторождения) с аттестацией 6 компонентов, в том числе оксида титана (56,5 %).

По заявке ОАО «Гайский ГОК» выпущены два новых СО ХА: Р34 (ГСО 9683-2010, концентрат медный типа КМ7 по ГОСТ Р 52998-2008, аттестовано 12 компонентов) и ИСО Р35 (ГСО 9976-2011, руда сульфидная медная типа МВ, аттестовано 8 компонентов). ГСО Р34 и ИСО Р35 существенно отличаются по составу от традиционно выпускаемого рудного сырья аттестованными м.д. (%) меди

(17,66 и 1,65 соответственно), серы (33,5 и 26,7), цинка (2,48 и 0,74), мышьяка (0,36 и 0,067). В этих двух ГСО впервые аттестованы содержания серебра и золота.

Выпущенный в последнее время СО ХА Р33 (ГСО 9453-2009, концентрат железорудный шахты «Северопесчанская» ОАО «Богословское рудоуправление») интересен тем, что в нем аттестованы 7 компонентов, в том числе, высокие содержания серы (3,1 %).

Заявки ферросплавных предприятий России учтены при выпуске следующих пяти новых типов СО ХА: Ф40 (ГСО 8655-2005, феррованадий типа FeV80, аттестованы 9 элементов), Ф41 (ГСО 8695-2005, ферроникель маложелезистый, аттестованы 7 элементов), Ф42 (ГСО 8937-2008, ферротитан типа ФТи25, аттестовано 13 элементов), Ф43 (ГСО 9048-2008, ферротитан типа ФТи35С8, аттестованы 15 элементов), Ф44 (ГСО 9723-2010, силикокальций с магнием типа СК15Mг9, аттестованы 9 элементов). Два новых типа ГСО ферротитана с двумя имевшимися ранее в номенклатуре (аттестованы м.д., % титана: 27,15, 31,9, 33,11 и 70,8) полностью обеспечивают потребности предприятий в СО для анализа таких ферросплавов.

Совместно с республикой Казахстан выпущен новый СО ХА Ф45 (ГСО 10132-2012, феррохром низкоуглеродистый типа ФХ010, аттестованы 9 элементов).

С учетом доли продаж СО огнеупоров и шлаков выпущено только три новых СО ХА такого типа: К11 (ГСО 8694-2005, глина формовочная бентонитовая, аттестовано 7 компонентов), Ш13(ГСО8733-2006, концентрат плавикошпатовый типа ФК-75, аттестовано 6 компонентов) и Ш14 (ГСО 9099-2008, шлак доменный, аттестованы 9 компонентов).

Таким образом, расширение номенклатуры стандартных образцов, выпускаемых ЗАО «ИСО», за последние десять лет на 94 СО позволило, в основном, удовлетворить запросы предприятий в СО сталей, сплавов, чугунов, руд, ферросплавов, огнеупоров и шлаков.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Багазеев И.В. Экономические аспекты производства и реализации стандартных образцов химического состава материалов черной металлургии /И.В.Багазеев, М.В. Шурыгин, И.М. Кузьмин, Е.А. Пьянкова //Стандартные образцы. 2012, № 4, С. .
- [2] Козьмин В.А. Государственные стандартные образцы сталей, сплавов и чугунов с аттестованными содержаниями микропримесей. Проблемы и успехи /В.А. Козьмин, С.Ф. Федорова, М.Ю. Щукина // Стандартные образцы, 2008, №2,с.44-51.
- [3] Козьмин В.А. Патент №2379647 Россия. Способ получения стандартного образца состава стали, чугуна или сплава, микролегированных легколетучими металлами (варианты), стандартный образец состава стали, чугуна или сплава, микролегированных легколетучими металлами, с аттестованным содержанием одного или нескольких металлов, выбранных из группы, включающей свинец, висмут, сурьму, теллур, цинк, олово, медь, алюминий / В.А.Козьмин, М.Ю.Щукина, М.В.Козьмин, В.В.Степановских, С.Ф.Федорова.
- [4] Степановских В.В. Разработка и выпуск ГСО сталей с аттестованными содержаниями азота и кислорода В.В. Степановских, В.Н. Устименко, В.А. Козьмин, С.Ф.Федорова, Ю.Н.Шахова, Т.С. Эндебера, М.Ю. Щукина. // Стандартные образцы, 2011, №2,с.26-29.

THE RELEASE OF NEW TYPES OF STATE CRMs OF FERROUS METALLURGY MATERIALS

Kozmin V. A., Shchukina M.U., Kozmin M.V.

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM)
13-a, Ulyanovskaya str., Yekaterinburg, Russia, 620057
Phone/fax: +7 343 228-18-85 / +7 343 228-18-98, e-mail: v.kozmin@icrm-ekb.ru

The report considers the issues of improvement of the nomenclature and the release of new types of State CRMs of ferrous metallurgy materials. The data on 94 new State CRMs, released during the last ten years, are provided.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ ПРИ АТТЕСТАЦИИ СО СОСТАВА СМЕСИ МОЛОЧНОЙ

Кремлёва О.Н., Табатчикова Т.Н., Осинцева Е.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
тел.: +7 343 253-72-42; e-mail: kremleva77@yandex.ru

В 2011 году ФГУП «УНИИМ» разработан стандартный образец состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ), зарегистрированный в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов РФ под номером ГСО 9968-2011.

При установлении аттестованных значений использована «Методика измерений массовой доли элементов в сухой молочной смеси методом масс-спектрометрии» МВИ № 2-253/2011 (свидетельство об аттестации №253/0329/01/00258/2011 от 05.09.2011 г.). Методика предусматривает применение метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Содержание элементов определяется путем сравнения измеренных интенсивностей масс-спектров элементов пробы со значениями интенсивностей, полученными при построении градуировочного графика.

Также при установлении аттестованных значений существует возможность применения метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. В целях сравнения точности результатов измерений массовой доли свинца в смеси молочной методами градуировочного графика и изотопного разбавления были проведены измерения массовой доли свинца в СО состава молока обезжиренного сухого (CRM BCR-151) ГСО 9836-2011 и в СО состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) ГСО 9968-2011. Для проведения измерений применяли стандартный образец обогащённого изотопного состава раствора свинца.

На рисунке 1 графически представлены результаты измерений массовой доли свинца в материале СО состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) ГСО 9968-2011 с применением методов градуировочного графика и изотопного разбавления.

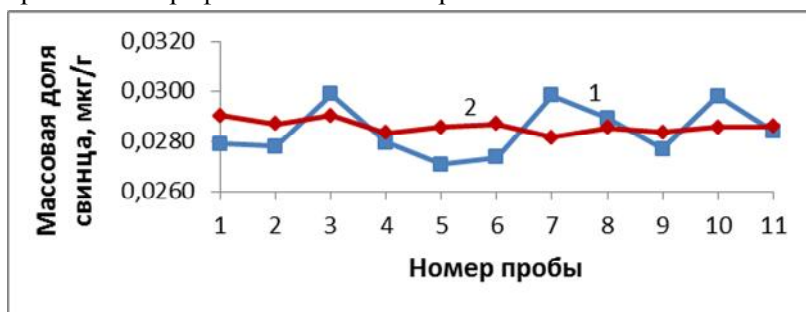


Рисунок 1 - Результаты измерений массовой доли свинца в СО состава смеси молочной (СМ СО УНИИМ) с применением методов градуировочного графика и изотопного разбавления:

- 1 – результаты, полученные с применением метода градуировочного графика;
- 2 - результаты, полученные с применением метода изотопного разбавления

Полученные результаты свидетельствуют о том, что применение метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением дает возможность получения хорошо воспроизводимых и сопоставимых между собой значений массовой доли свинца в анализируемых пробах, что обеспечивает получение более точных результатов измерений. В этой связи, метод масс-спектрометрии с изотопным разбавлением может быть более предпочтителен по сравнению с методом масс-спектрометрии с применением метода градуировочного графика при проведении аттестации стандартных образцов состава смеси молочной.

ASSESSMENT OF THE CAPABILITIES TO USE DIFFERENT METHODS IN THE CERTIFICATION OF CRM FOR COMPOSITION OF MILK FORMULA

Kremleva O.N., Tabatchikova T.N., Osintseva E.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 350-72-42; e-mail: kremleva77@yandex.ru

In 2011 FGUP «UNIIM» developed certified reference material for composition of milk formula (SM SO UNIIM), registered in the State Register of approved types of certified reference materials of RF under number GSO 9968-2011.

In the determination of the certified values the use was made of «Procedure for measuring mass fraction of elements in dry milk formula by mass-spectrometry» MVI No.2-253/2011 (certificate of attestation No. 253/0329/01/00258/2011 of 05.09.2011). The procedure stipulates the use of mass-spectrometry with inductively coupled plasma. The content of elements is determined by comparing the measured intensities of mass-spectra of the sample elements with the values of intensities, obtained when plotting the calibration curve.

Also, when establishing the certified values it is possible to use the method of isotope dilution mass-spectrometry. To compare the accuracy of measurement of lead mass fraction in the milk formula by the methods of calibration curve and isotope dilution, the lead mass fraction was measured in CRM for composition of skimmed dry milk (CRM BCR-151) GSO 9836-2011 and in CRM for composition of milk formula (SM SO UNIIM) GSO 9968-2011. For making measurements certified reference material of the enriched isotope composition of lead solution was used.

Figure 1 graphically presents the results of measurements of the lead mass fraction in CRM material for composition of milk formula (SM SO UNIIM) GSO 9968-2011 using the methods of calibration curve and isotope dilution.

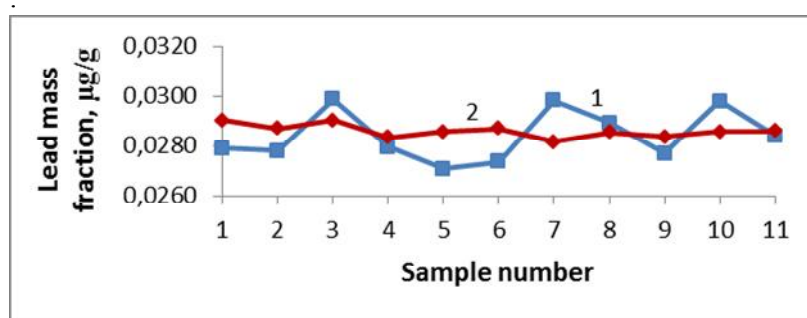


Figure 1- the results of measurements of the lead mass fraction in CRM for composition of milk formula (SM SO UNIIM) using the methods of calibration curve and isotope dilution:

- 1 – results, obtained with the use of calibration curve;
- 2 – results, obtained with the use of isotope dilution.

The obtained results suggest that the use of isotope dilution mass-spectrometry enables obtaining reproducible and comparable values of the lead mass fraction in analyzed samples, which provides more accurate measurement results. In this connection, the method of isotope dilution mass-spectrometry can be more preferable than the method of mass-spectrometry with the use of calibration curve in conducting certification of certified reference materials for composition of milk formula.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА КИСЛОТЫ ЛИМОННОЙ

Кремлёва О.Н., Табатчикова Т.Н., Осинцева Е.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
тел.: +7 343 253-72-42; e-mail: kremleva77@yandex.ru

Технический регламент Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» ТР ТС 029/2012 (вступил в силу с 1 июля 2013 г.) [1] содержит Перечень пищевых добавок, разрешённых для применения при производстве пищевых продуктов. Лимонная кислота (citric acid), являющаяся антиокислителем и регулятором кислотности, зарегистрирована под кодом E330 (согласно системе нумерации для классификации пищевых добавок в странах Евросоюза) и широко применяется как вкусовая добавка в пищевые продукты. Следует отметить, что содержание в пищевых продуктах токсичных элементов и вредных веществ не должно превышать максимально допустимого уровня с учётом всех источников поступления, в том числе пищевых добавок. Таким образом, необходимо контролировать уровень токсичных элементов в лимонной кислоте, добавляемой к продукту, в противном случае это может привести к нежелательному превышению максимально допустимого уровня токсичных элементов в готовом продукте.

В 2012 г. был разработан государственный стандартный образец состава кислоты лимонной, имеющий в качестве аттестованной характеристики массовую долю токсичных элементов – свинца, мышьяка, кадмия и ртути.

Материал стандартного образца (СО) приготовлен путём внесения токсичных элементов в кислоту лимонную моногидрат. Состав и количество вносимых в материала СО токсичных элементов был подобран на основе анализа значений допустимых уровней токсичных элементов в пищевой добавке – кислоте лимонной E330 [1].

Однородность материала СО оценивали по каждому аттестуемому элементу. В течение шести месяцев проводились измерения аттестуемых характеристик в материале СО с целью оценки стабильности материала и определения срока годности. Также исследованы способы хранения и транспортирования материала СО с целью выбора оптимальных условий.

Работы по оцениванию аттестованных значений и границ погрешностей аттестованных значений проводили по аттестованной «Методике измерений массовой доли элементов в чистых органических веществах методом масс-спектрометрии с ИСП» МВИ № 9-25/2012.

Метрологические характеристики СО состава кислоты лимонной приведены в таблице.

Наименование аттестованной характеристики	Наименование элементов	Аттестованное значение*	Границы абсолютной погрешности (при P=0,95), Δ , млн ⁻¹ (мкг/г)	Границы относительной погрешности (при P=0,95), δ , %
массовая доля элементов, млн ⁻¹ (мкг/г)	свинец	1,21	±0,03	±2,5
	мышьяк	1,30	±0,05	±3,9
	кадмий	1,063	±0,010	±0,95
	ртуть	0,31	±0,03	±9,7

* - аттестованные значения установлены в материале СО, предварительно высушенном при температуре (100±2) °С в течение 2 часов

Стандартный образец состава кислоты лимонной (КЛ СО УНИИМ) зарегистрирован в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов РФ под номером ГСО 10143-2012.

ЛИТЕРАТУРА

[1] ТР ТС 029/2012 Технический регламент Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств»

DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL FOR COMPOSITION OF CITRIC ACID

Kremleva O.N., Tabatchikova T.N., Osintseva E.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 350-72-42; e-mail: kremleva77@yandex.ru

Technical Regulation of the Customs Union «Safety Requirements for Food Additives, Flavourings and Technological Aids» TR TS 029/2012 (in force as from July 1, 2013) [1] contains the List of food additives permitted for use in food production. Citric acid, which is antioxidant and acidity regulator, is registered under code E330 (according to the numbering system for the classification of food additives in the countries of the European Union) and is widely used as a flavor additive in food. It should be noted, that the content of toxic elements and harmful substances in food should not exceed the maximum permissible level taking into account all sources of supply, including food additives. Thus, it is necessary to monitor the level of toxic elements in citric acid, added to the food, otherwise, it may result in exceeding the maximum permissible level of toxic elements in the final product.

In 2012 the state certified reference material for composition of citric acid was developed with mass fraction of toxic elements – lead, arsenic, cadmium and mercury as certified characteristics.

Certified reference material (CRM) was prepared by introduction of toxic elements into citric acid monohydrate. The composition and the quantity of toxic elements was selected based on the analysis of the values of permissible levels of toxic elements in citric acid food additive E330 [1].

The homogeneity of CRM material was studied for each element to be certified. Within six months characteristics to be certified were measured in CRM material to assess the stability of the material and to determine its life time. The methods of CRM material storage and transportation were also studied to select optimal conditions.

The works on the evaluation of certified values and the bounds of errors of the certified values were carried out in compliance with certified «Procedure for measuring mass fraction of elements in pure organic substances by MS-ICP» MVI No. 9-25/2012.

Metrological characteristics of CRM for composition of citric acid are given in the table.

Characteristic to be certified	Elements	Certified value*	The bounds of absolute error (at P=0,95), Δ , mln ⁻¹ (µg/g)	The bounds of relative error (at P=0,95), δ , %
mass fraction of elements, mln ⁻¹ (µg/g)	lead	1,21	±0,03	±2,5
	arsenic	1,30	±0,05	±3,9
	cadmium	1,063	±0,010	±0,95
	mercury	0,31	±0,03	±9,7

* - certified values are established in CRM material, preliminarily dried at the temperature of (100±2) °C for 2 hours.

Certified reference material for composition of citric acid (KL SO UNIIIM) is registered in the State Register of approved types of certified reference materials of RF under number GSO 10143-2012.

REFERENCES

[1] TR TS 029/2012 Technical Regulation of the Customs Union «Safety Requirements for Food Additives, Flavourings and Technological Aids»

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»
105005, Российская Федерация, г. Москва, ул. Радио, д. 17
тел. +7 499 263-86-77 e-mail: letovaf@viam.ru

Приведены сведения о разработанных во ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" стандартных образцах состава жаропрочных никелевых сплавов. Показана эффективность применения технологии направленной кристаллизации для получения однородных стандартных образцов состава никелевых сплавов.

Ключевые слова: стандартные образцы, жаропрочные никелевые сплавы, направленная кристаллизация, градуировка аналитического оборудования

Жаропрочные никелевые сплавы применяются для изготовления сопловых и рабочих лопаток и некоторых других элементов конструкции авиационных газотурбинных двигателей. Эти материалы эксплуатируются в условиях высоких динамических нагрузок при температурах выше 1000°C. По химическому составу они представляют собой сложнелегированные системы. Для обеспечения назначенного ресурса при производстве этих материалов необходимо контролировать содержание до 15 легирующих и микролегирующих элементов, газообразующих примесей (серы, углерода, азота, кислорода) и также примесей Ag, Cu, Zn, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, P и др. Контроль химического состава таких сплавов представляет собой сложную аналитическую задачу, поскольку необходимо количественно измерять содержание элементов в широком диапазоне концентраций: от 0,0001 % масс. для азота, кислорода, Pb и Bi, и до 10 – 15 % для легирующих элементов, т.е. почти 6 десятичных порядков.

Для проведения экспресс-анализа на предприятиях авиационной отрасли применяется спектральное аналитическое оборудование, позволяющее в течение 2-3 минут получить информацию о содержании в сплаве легирующих элементов и некоторых примесей в диапазоне концентраций от 0,0005 до десятков % масс. Для градуировки современных оптико-эмиссионных спектрометров, разработки методик измерений и проверки правильности проводимых измерений применяют стандартные образцы (СО) состава никелевых сплавов утвержденных типов.

ФГУП «ВИАМ» занимается разработкой и производством СО жаропрочных никелевых сплавов на протяжении более 60 лет. За эти годы накоплен существенный опыт производства СО различных типов, отличающихся по перечню и содержанию контролируемых элементов. СО никелевых сплавов утвержденных типов выпускают, как правило, в виде комплектов, состоящих из нескольких экземпляров СО. До конца 80-х годов XX века на предприятиях использовались преимущественно отечественные спектрометры, для градуировки которых изготавливались СО в виде стержней диаметром от 10 до 20 мм и длиной от 80 до 120 мм. С появлением рентгено-флуоресцентных спектрометров и квантометров возникла потребность в стандартных образцах, имеющих форму цилиндра, с диаметром аналитической поверхности от 30 до 45 мм и высотой до 40 мм. СО такой формы разрабатываются во ФГУП «ВИАМ» в последнее десятилетие.

Переход к технологии изготовления СО в виде цилиндров был сопряжен с рядом технологических сложностей, а именно, отливки плотного материала из никелевых сплавов. Так например, при выплавке в вакуумных индукционных печах с последующей заливкой в стальные трубы диаметром 90 мм и длиной 300 мм в материале никелевого сплава образуются усадочные раковины, а также поры размером до 150 мкм (рис. 1-2), что недопустимо для оптико-эмиссионного спектрального анализа.

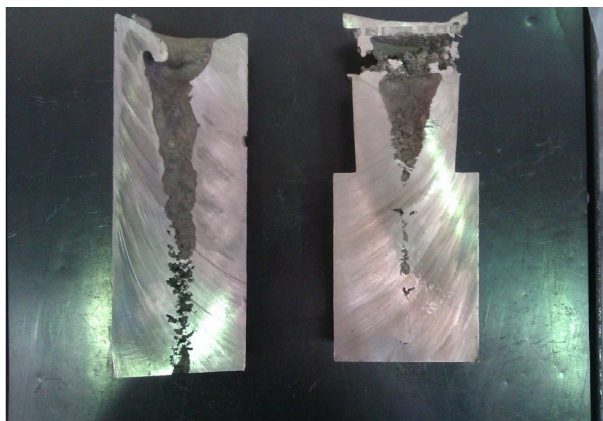


Рисунок 1. Усадочные раковины в жаропрочном никелевом сплаве [3]



Рисунок 2. Область пористости в отливке жаропрочного никелевого сплава [3]

С целью получения плотного и бездефектного материала СО (рис.3) проводится переплав на установках направленной кристаллизации. При этом заготовку материала СО расплавляют и заливают в литейные формы. После чего форма с расплавленным металлом с контролируемой скоростью (2-30 мм/мин) опускают в расплавленный алюминий, материал СО кристаллизуется фронтом без образования литейных пор. При этом получают заготовки диаметром 42 мм и длиной 230 мм (рис. 4).

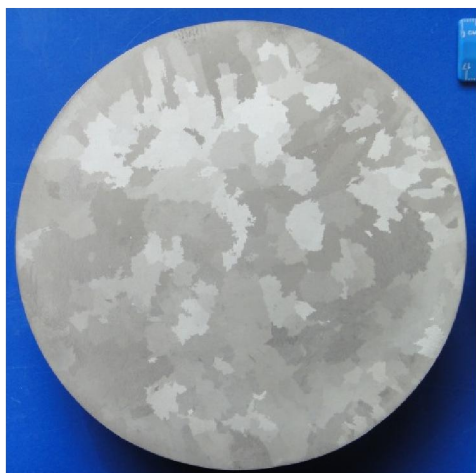


Рисунок 3. Макроструктура материала СО жаропрочного никелевого сплава [3]



Рисунок 4. Заготовки СО никелевого сплава, полученные методом направленной кристаллизации [3]

Последующей механической обработкой (обточкой, резкой и шлифованием) полученных заготовок получают экземпляры СО заданных размеров.

Применение вышеприведенной технологии обеспечивает однородность распределения легирующих элементов и примесей в материале СО (не более 1,5 % относительных) (Таблица 1), отсутствие усадочных раковин, рыхлот и пористости в объеме заготовок СО. Выход годных экземпляров СО повысился с 10-20 % до 70-85 %.

Таблица № 1

Неопределенность от неоднородности СО состава сплава ВЖ172, % отн. (Рентгено-флуоресцентный метод)

Индекс СО	Co	Cr	W	Mo	Ti	Nb	Fe
ВЖ172-1	0,2	0,4	0,5	0,2	0,4	1,5	0,2
ВЖ172-2	0,2	0,3	0,5	0,1	0,8	0,8	0,2
ВЖ172-3	0,3	0,2	0,5	0,1	0,4	0,4	0,4
ВЖ172-4	0,3	0,2	0,5	0,1	0,7	0,7	0,7
ВЖ172-5	0,4	0,2	0,7	0,2	1,1	0,8	0,2

За последние семь лет во ФГУП «ВИАМ» были разработаны и выпущены 8 типов монолитных ГСО для спектрального анализа никелевых сплавов в виде комплектов. Перечень разработанных ГСО состава сплавов представлен в таблице 2.

Таблица № 2

Перечень ГСО жаропрочных никелевых сплавов, разработанных ФГУП «ВИАМ» в 2006-2012 гг.

Марка сплава	№ ГСО	Аттестованные элементы
ЖС-32	9078-2008	Al, Co, Cr, W, Mo, Re, Ru, Ta, Nb, V, C, Pb, Bi, Sb, Sn, As, Ag, Se, Zn
ВЖМ4	9427-2009	Al, Co, Cr, W, Mo, Re, Ru, Ta, Mn, Si, Fe
ВКНА-25	9573-2010	Al, Co, Cr, W, Mo, Re, Ti, Si, Fe
ВЖМ4-ВИ	9928-2011	Al, Co, Cr, W, Mo, Re, Ru, Ta, Mn, Si, Fe, P
ВКНА-1В-ВИ	9930-2011	Al, Cr, W, Mo, Ti, Zr, P, Si, Fe, Sn, Co, Hf, La
ВЖМ5У	10124-2012	Al, Cr, Co, W, Mo, Ti, Ta, Re, La, Ce, Y, B, Nb, Si, Fe, Mn, P
ВЖ172	10125-2012	Co, Cr, W, Mo, Al, Ti, Nb, Zr, C, B, Mg, La, Fe, Mn, Si, S, P
ВЖ175ИД	10126-2012	C, Cr, Co, W, Mo, Al, Ti, Nb, V, Si, Mn, Fe, P, S, La, B, Ce, Sc, Mg

Кроме того, за указанный период разработано 9 типов комплектов СО категории ОСО и 6 типов комплектов СО жаропрочных никелевых сплавов категории СОП.

Испытательный центр оснащен современными аналитическим оборудованием, методиками измерений, разработанными и аттестованными в соответствии с ГОСТ 8.563-2009, обладает опытным кадровым составом для определения массовой доли элементов в СО состава никелевых сплавов атомно-эмиссионными, атомно-абсорбционными, масс-спектрометрическими, рентгено-флуоресцентными и химическими методами анализа. В целях проведения межлабораторных испытаний химического состава СО категории отраслевые стандартные образцы (ОСО) привлекаются аккредитованные испытательные лаборатории и центры, такие как ИМЕТ УрО РАН, ФГУП «ЦНИИчермет», ООО "НПК ЦНИИТМАШ" и др.

Для проведения испытаний в целях утверждения типа СО привлекается Государственный научный метрологический институт ФГУП «ВНИИОФИ», располагающий Государственным первичным эталоном ГЭТ 196-2011 [1,2]. Благодаря этому обеспечивается прослеживаемость разрабатываемых ГСО никелевых сплавов к первичному эталону, существенно сокращаются сроки разработки СО никелевых сплавов с 1,5 - 2 лет до 7-10 месяцев, а также снижаются значения неопределенностей аттестованных значений массовой доли элементов в СО.

Применение разработанных стандартных образцов для проведения контроля химического состава высоколегированных никелевых сплавов позволяет сократить время химического анализа с нескольких дней (при использовании традиционных методов химического анализа) до 15-20 минут,

включая выполнение операций извлечения пробы из вакуумной плавильной печи, ее охлаждение, обрезки на отрезном станке, шлифовки, проведения 4-6 измерений и выдачи результатов измерений. За счет применения СО для градуировки спектрального оборудования значения неопределенностей результатов измерений химического состава материалов и полуфабрикатов из жаропрочных никелевых сплавов снижаются в 2-3 раза по сравнению с химическими методами анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Гундобин Н.В., Титов В.И. Разработка стандартных образцов состава сплавов авиационного назначения // Авиационные материалы и технологии. – 2012, № 5. - с. 393-398.
- [2] Каблов Е.Н., Морозов Г.А., Крутиков В.Н., Муравская Н.П. Аттестация стандартных образцов состава сложнолегированных сплавов с применением эталона // Авиационные материалы и технологии. – 2012, №2. - с. 9-11.
- [3] Колядов Е.В., Герасимов В.В., Висик Е.М. О получении образцов для экспресс-анализа химсостава жаропрочных сплавов. // Металлургия машиностроения.-2012, №3, с. 27-28.

DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF NICKEL ALLOYS

Letov A.F., Karachevtsev F.N.

FGUP "ALL-RUSSIAN SCIENTIFIC RESEARCH INSTITUTE OF AVIATION MATERIALS",
105005, Moscow, Radio Street, 17
tel +7-499-263-86-77, e-mail: letov_af@viam.ru

The certified reference materials (CRMs) of heat-resistant Nickel alloys developed in FGUP "All-Russian scientific research institute of aviation materials" are described. Efficiency of application of directed crystallization technology for CRMs production is shown.

Keywords: certified reference materials, heat-resistant nickel alloys, directed crystallization, calibration of the analytical equipment

Heat-resistant nickel alloys are applied for production of nozzle and moving blades and some other elements of aviation gas-turbine engines. These materials are used under conditions of hard dynamic loads at temperature above 1000 °C. For providing assigned life of products from nickel alloys it is necessary to control the contents of 15 alloying and microalloying elements, gas-forming impurity (sulfur, carbon, nitrogen, oxygen) and also impurity Ag, Cu, Zn, Sn, Sb, Te, Pb, Bi, P, etc. at production of these materials. The control of chemical composition of such alloys is complex analytical task as it is necessary to quantitatively determine the elements content in the wide concentrations range: from 0,0001 (for nitrogen, oxygen, Pb and Bi) to 10-15 % wt. (for alloying elements), i.e. nearly 6 decimal orders.

The spectral analytical equipment allowing within 2-3 minutes to determine the contents of alloying elements and some impurity in the concentration range from 0,0005 to 20 % wt is applied to carrying out the express analysis at the enterprises of aviation branch. The certified reference materials (CRMs) of composition of nickel alloys are applied for calibration of modern optical emission spectrometers, development of measurement procedure and check of measurements accuracy.

FSUE "VIAM" is dealing with development and production CRMs of heat-resisting nickel alloys for more than 60 years. Until the end of the 80th years XX centuries in the enterprises were used mainly Soviet spectrometers for which CRMs were used in the form of rods with diameter from 10 to 20 mm and length from 80 to 120 mm. With appearance of X-ray fluorescent spectrometers and quantometers it was necessary to develop CRMs in the form of cylinder with a diameter of analytical surface from 30 to 45 mm and height up to 40 mm.

Changing process of CRMs production in the form of cylinders was accompanied by a number of technological difficulties. For example, material of Ni alloy CRMs were melting in vacuum induction furnaces with following casting in steel pipes with diameter of 90 mm and length of 300 mm. In obtained material were observed funnels (Fig. 1) and pores with size up to 150 microns (Fig. 2) making impossible its use for optical emission spectral analysis.

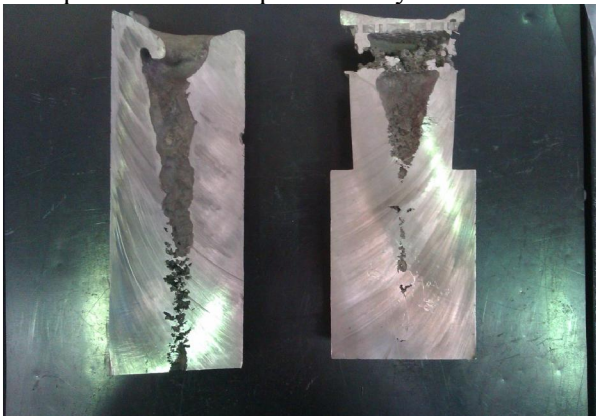


Figure 1. Funnels in heat-resistant Ni alloy [3]

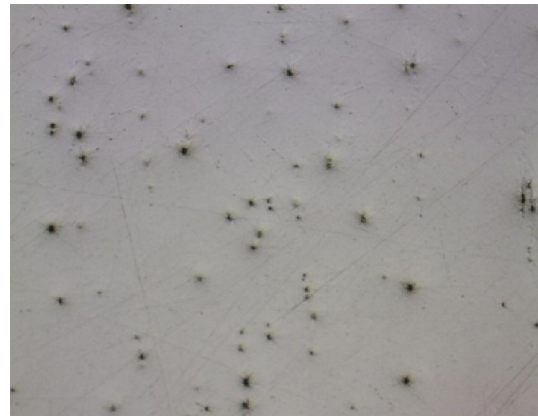


Figure 2. Pores in casting of heat-resistant Ni alloy [3]

This problem was solved by remelting on setup of directed crystallization for obtained dense and faultless material of CRMs (Fig. 3). Material of CRMs was melted again and filled in casting molds. Then casting molds were dipped into melted aluminum with controlled speed (2-30 mm/min). Thus material of CRMs was crystallized by front without pores formation. Finally were obtained billets with diameter of 42 mm and length of 230 mm (Fig. 4). The following mechanical treatment (turning, cutting, grinding) allowed to obtain CRMs with required sizes.

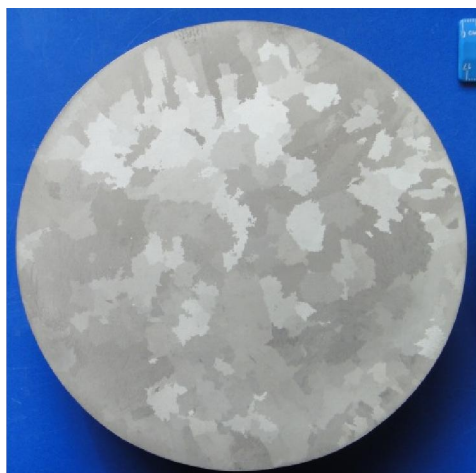


Figure 3. Macrostructure of CRM material of heat-resistant Ni alloy [3]



Figure 4. Billets of Ni alloy CRM obtained by directed crystallization [3]

Application of the abovementioned technology provides distribution homogeneity of alloying elements and impurities in CRM material (no more than 1,5% relative) (Table 1), lack of funnels, porosity in volume of CRM billets. The yield of good CRMs was increased from 10-20% to 70-85%.

Table № 1.

Uncertainty from inhomogeneity of CRM of composition of VZh172 alloy, % relative. (X-ray fluorescent method)

Index of CRM	Co	Cr	W	Mo	Ti	Nb	Fe
VZh172-1	0,2	0,4	0,5	0,2	0,4	1,5	0,2
VZh172-2	0,2	0,3	0,5	0,1	0,8	0,8	0,2
VZh172-3	0,3	0,2	0,5	0,1	0,4	0,4	0,4
VZh172-4	0,3	0,2	0,5	0,1	0,7	0,7	0,7
VZh172-5	0,4	0,2	0,7	0,2	1,1	0,8	0,2

For the last seven years in FSUE "VIAM" 8 types of monolithic state certified reference materials (GCRMs) for spectral analysis of nickel alloys were developed (Table 2). Also for this period 9 types of branch certified reference material and 6 types of in-plant certified reference material were produced.

Table № 2

The list of GCRMs of nickel alloys developed FSUE "VIAM" in 2006-2012

Alloy grade	Number in State Register of recognized CRM types	Certified elements
ZhS-32	9078-2008	Al, Co, Cr, W, Mo, Re, Ru, Ta, Nb, V, C, Pb, Bi, Sb, Sn, As, Ag, Se, Zn
VZhM4	9427-2009	Al, Co, Cr, W, Mo, Re, Ru, Ta, Mn, Si, Fe
VKNA-25	9573-2010	Al, Co, Cr, W, Mo, Re, Ti, Si, Fe
VZhM4-VI	9928-2011	Al, Co, Cr, W, Mo, Re, Ru, Ta, Mn, Si, Fe, P
VKNA-1V-VI	9930-2011	Al, Cr, W, Mo, Ti, Zr, P, Si, Fe, Sn, Co, Hf, La
VZhM5Y	10124-2012	Al, Cr, Co, W, Mo, Ti, Ta, Re, La, Ce, Y, B, Nb, Si, Fe, Mn, P
VZh172	10125-2012	Co, Cr, W, Mo, Al, Ti, Nb, Zr, C, B, Mg, La, Fe, Mn, Si, S, P
VZh175ID	10126-2012	C, Cr, Co, W, Mo, Al, Ti, Nb, V, Si, Mn, Fe, P, S, La, B, Ce, Sc, Mg

The Testing Center of FSUE "VIAM" is equipped modern analytical equipments for determination of nickel alloys content by using methods of atomic emission, atomic absorption, mass-spectrometry, X-ray fluorescent and chemical methods.

Application of the developed CRMs for composition control of nickel alloys allows to reduce time of chemical analysis from several days (by using traditional methods of analysis) to 15-20 minutes. Due to CRMs application for calibration of spectral equipment the uncertainty of results of composition measurements of heat-resistant nickel alloys was decreased in 2-3 times in comparison with chemical methods of analysis.

REFERENCES

- [1] Letov A.F., Karachevtsev F.N., Gundobin N.V., Titov V.I. Development of certified reference materials of composition of alloys of aviation application //Aviation materials and technologies. – 2012, No. 5. - pp 393-398.
- [2] Kablov E.N., Morozov G.A., Krutikov V.N., Muravsky N.P. Certification of reference materials of structure of complex-alloyed alloys with standard application //Aviation materials and technologies. – 2012, No. 2. - pp 9-11.
- [3] Kolyadov E.V., Gerasimov V.V., Visik E.M. Production of reference materials for express analysis of chemical composition of heat-resistant alloys. //Mechanical engineering metallurgy. - 2012, No. 3, pp 27-28.

КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДИАМЕТРА НАНОЧАСТИЦ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ДИОКСИДА ТИТАНА, ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ОКСИДА ЦИНКА

Лизунова А.А., Ефимов А.А., Лошкарев А.А., Скидин Д.О., Волков И.А., Иванов В.В.

ООО «МЦ РОСНАНО»
117036, Российскаяг. Москва, Проспект 60-летия Октября, д.10А
Московский физико-технический институт
141700, г. Долгопрудный, Московская область, пер. Институтский, д.9.
e-mail: anna.lizunova@gmail.com

Одной из важных задач метрологического обеспечения измерений в постоянно развивающихся отраслях нанотехнологий является создание стандартных образцов размерных характеристик. Быстро растущие объемы применений наночастиц оксидов металлов и неметаллов в производствах тонкой технической керамики, оптических приборов, лакокрасочных материалов, медицинских препаратов и других приложений приводят к потребности субъектов nanoиндустрии и потребителей продукции в контроле качества новых материалов с использованием стандартных образцов - при изготовлении, использовании, транспортировке и утилизации продукции на основе ультрадисперсных порошков и коллоидных растворов.

В настоящей работе представлены экспериментальные результаты по разработке стандартных образцов коллоидных растворов диаметров наночастиц оксида алюминия (ГСО Al_2O_3 – МЦ РОСНАНО), диоксида титана (ГСО TiO_2 – МЦ РОСНАНО), диоксида кремния (ГСО SiO_2 – МЦ РОСНАНО) и оксида цинка (ГСО ZnO – МЦ РОСНАНО), их утверждении типа как государственных стандартных образцов, и дополнительные комплексные исследования физико-химических и размерных характеристик наноматериалов.

Коллоидные растворы наночастиц диоксида титана и оксида алюминия разработаны на основе сухих порошков соответствующих материалов, приготовленных методом лазерного испарения и конденсации (ИЭФ УрО РАН, Екатеринбург); коллоидные растворы наночастиц оксида кремния (Ludox, Grace Davison) и оксида цинка (Sigma Aldrich) - из коммерческих суспензий с высокой концентрацией наночастиц. Приготовление растворов проводилось по отработанному технологическому регламенту, включающему разбавление растворителем, ультразвуковое диспергирование, центрифугирование, стабилизацию поверхностно-активными веществами.

Эксперименты по определению метрологических характеристик, оценке степени однородности, краткосрочной и долгосрочной стабильности коллоидных растворов проводились по аттестованным методикам измерений с использованием поверенных средств измерений, внесенных в государственный реестр. За аттестованные параметры коллоидных растворов приняты среднечисленный диаметр и средний гидродинамический диаметр наночастиц, определенные методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и динамического рассеяния света (ДРС) соответственно.

Методами акустической спектроскопии и ядерной магнитной резонансной релаксометрии получены соответственно значения среднемассового диаметра и площади удельной поверхности наночастиц в коллоидных растворах, сопоставимые с аттестованными значениями. Методами электронной дифракции и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии определены кристаллические структуры наночастиц диоксида титана, оксида алюминия и оксида цинка. В качестве дополнительной информации в паспортах на стандартные образцы представлена информация о рН, дзете-потенциале, параметрах распределения численной доли частиц по размерам. Срок годности экземпляра ГСО составляет 1 год.

По результатам проведенных исследований была выпущена первая партия стандартных образцов утвержденного типа с метрологическими характеристиками и номерами в государственном реестре, представленными в таблице 1. Разработанные стандартные образцы диаметра наночастиц предназначены для градуировки и калибровки средств измерений размеров наночастиц, для

метрологической аттестации и контроля точности методик измерений, основанных на динамическом рассеянии света, акустической спектроскопии и электронной микроскопии, применяемых при определении размеров наночастиц в жидких средах; поверки и испытаний средств измерений размеров наночастиц в жидких средах в целях утверждения типа, использования в качестве модельных тест-объектов при установлении гигиенических нормативов безопасности наноматериалов и нанотехнологий в ходе медико-биологических испытаний.

Таблица 1
Метрологические характеристики партии №1

Параметр/материал	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZnO
№ ГСО	10147-2012	10144-2012	10145-2012	10146-2012
Среднечисленный диаметр (D _{ПЭМ}), нм	16,1	14,3	22,7	20,0
Расширенная неопределенность D _{ПЭМ} , нм	2,8	2,6	4,0	3,4
Гидродинамический диаметр (D _{ДРС}), нм	68,3	45,3	27	39,8
Расширенная неопределенность D _{ДРС} , нм	6,0	4,8	2,4	3,4

COMPREHENSIVE CHARACTERIZATION OF COLLOIDAL ALUMINA, TITANIA, SILICA, AND ZINC OXIDE REFERENCE MATERIALS

Lizunova A.A., Efimov A.A., Loshkarev A.A., Skidin D.O., Volkov I.A., Ivanov V.V.

RUSNANO MC, LLC
60-letia Oktyabrya avenue, 10A, Moscow, 117036 Russia
Moscow Institute of Physics and Technology
Institutskii side street, 9, Dolgoprudny, Moscow region, 141700 Russia
e-mail: anna.lizunova@gmail.com

The development of standard materials of size characteristics is an important task of metrological support of measurements in the ever-growing nanotechnology industry. The rapidly expanding spectrum of applications of metal and non-metal oxide nanoparticles for manufacturing fine ceramics, optical instruments, paints, medicines, etc. leads to the need to control the quality of new materials using standard materials - the manufacture, use, transport and waste products through the ultrafine powders and colloids.

This paper presents the experimental results of the development colloidal solutions of aluminum oxide (SRM Al₂O₃ - MC RUSNANO), titanium dioxide (SRM TiO₂ - MC RUSNANO), silicon dioxide (SRM SiO₂ - MC RUSNANO) and zinc oxide (SRM ZnO - MC RUSNANO) reference standard materials, certification measurements and additional physicochemical and dimensional characterization of nanoparticles.

Colloidal solutions of titanium dioxide and alumina nanoparticles were made from the relevant dry nanopowders prepared by laser ablation (IEP UD RAS, Ekaterinburg); colloidal silica (Ludox, Grace Davison) and colloidal zinc oxide (Sigma Aldrich) nanoparticles were produced from commercial concentrated suspensions. Preparation of the colloidal solutions were performed by the elaborated technological process comprising dilution with compatible solvent, ultrasonic processing, centrifugation, stabilization by surfactants.

The present certification measurements to determine the reference values, including the homogeneity assessment, short and long-term stability of colloidal solutions were carried out by a certified measurement technique using calibrated measuring instruments. Dimensional certified standard reference values are intensity-weighted mean diameter (hydrodynamic diameter) and number-based mean diameter that are reported and are based on the following measurement techniques: transmission electron microscopy (TEM) and dynamic light scattering (DLS), correspondingly.

The methods of acoustic spectroscopy and nuclear magnetic resonance relaxometry were used to obtain, respectively, mean diameter and specific surface area of dispersed phase, which were found to be comparable with the certified values. The crystal structure of TiO₂ and Al₂O₃ nanoparticles was investigated by a high-resolution transmission electron microscopy, selected area electron diffraction and X-ray diffraction methods.

The certificates of analysis of reference materials contain additional information about pH, zeta potential, and parameters of size distribution function. The SRM is valid for one year.

The certified reference values, expanded uncertainties and numbers of standard reference materials are presented in the Table 1. The developed reference materials are designated for calibration, certification and verification, evaluation of methodology and/or performance of instruments based on dynamic light scattering, acoustic spectroscopy and electron microscopy, for *in vitro* assessments of nanomaterials impact on living systems, and for use in the interlaboratory comparative tests.

Table № 1

The certified reference values of the first set of colloidal solutions.

Characteristics / material	Al₂O₃	TiO₂	SiO₂	ZnO
№ SRM	10147-2012	10144-2012	10145-2012	10146-2012
The number-based mean diameter (D_{TEM}), nm	16,1	14,3	22,7	20,0
Expanded uncertainty D_{TEM} , nm	2,8	2,6	4,0	3,4
The hydrodynamic diameter (D_{DLS}), nm	68,3	45,3	27	39,8
Expanded uncertainty D_{DLS} , nm	6,0	4,8	2,4	3,4

ВЫПУСК КОМПЛЕКТА СО СОСТАВА ИРИДИЯ СОИ-23

Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
620002, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
тел: + 7 343 375-44-36 e-mail: lis-dg@yandex.ru

В УрФУ по заказу ЗАО «УРАЛИНТЕХ» завершены работы по выпуску и испытаниям национального стандартного образца (СО) состава иридия (комплект СОИ-23), предназначенного для градуировки аппаратуры в атомно-эмиссионном анализе всех марок металла в компактном (по ГОСТ 13099-2006) и порошковом (по ГОСТ 12338-81) состояниях, аттестации и контроля точности методик измерений состава иридия. При изготовлении СО реализована технология, позволяющая установить метрологические характеристики образцов по расчетно-экспериментальной процедуре в соответствии с МИ 1992-98. Комплект из 6-ти образцов приготовлен последовательным разбавлением образца с максимальным содержанием аналитов (СО-1) матрицей и смешением с дополнительными порциями материалов, содержащих индивидуальные группы аттестуемых элементов. Основой комплекта служил порошковый иридий, изготовленный ОАО «Красцветмет». В число аттестуемых элементов в СО-1 включены Al, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, в СО-2 - Ag, Au, Ba, Os, Si, Sn и Ti, в СО-3 - Co, Cr, Mg, Pb, в СО-4 - As, Bi, Cd и Zn. Объединение примесей в группы выполнено с учетом диапазонов контролируемых содержаний и позволило оптимизировать суммарную загрузженность примесями материалов образцов.

Все элементы, за исключением Os, Rh, Ru и Si, введены в основу заданной крупности в виде азотнокислых или царсководочных растворов металлов или устойчивых молекулярных форм. Кремний нанесен в виде золя кремниевой кислоты, а осмий, родий и рутений - в виде седиментированных порошков. После внесения растворов материалы подвергли термической обработке в токе водорода. Композиции материалов каждого образца измельчили и усреднили.

Испытания СО комплекта включили оценивание однородности распределения аналитов, установление содержания аттестуемых элементов в основе, сличение с ГСО 7292-97 для подтверждения прослеживаемости. Для установления однородности в ходе разгрузки равномерно по высоте смесителя отбирали по 10 проб каждого образца. Аттестуемые элементы определяли в растворе выщелачивания масс-спектральным методом на спектрометре Elan 9000 из навески СО, формирующей аналитический сигнал, равной 10 мг. Относительные стандартные отклонения химической неоднородности распределения аттестуемых элементов в образцах комплекта на уровне представительной навески учтены при расчете погрешности СО. Содержание аналитов в матричном материале установлено по аттестованной методике в лаборатории ИАСЦ «ГИРЕДМЕТ». Результаты ИАСЦ подтвердили и дополнили данные паспорта «Красцветмета» и результаты анализов, выполненных в лаборатории изготовителя. В ходе сличения комплектов СОИ-23 и СОИ-22 отмечена их удовлетворительная согласованность и взаимозаменяемость при контроле аттестованных в обоих комплектах элементов. Прослеживаемость аттестованных значений СО к единицам массы реализована использованием поверенных средств измерений и аттестованной методики измерений. Массовая доля элементов рассчитана относительно суммы масс аттестуемых элементов и иридия; наименьшая масса образца при анализе - 100 мг (2 навески по 50 мг каждая). Срок годности экземпляра не ограничен.

RELEASE OF RM SET FOR COMPOSITION OF IRIIDIUM SOI-23

Lisienko D.G, Dombrovskaya M.A., Kubrina E.D.

The First President of Russia B.N. Elstyn Ural Federal University
620002, Russian Federation, Ekaterinburg, Mira str., 19
tel: + 7 343 375-44-36 e-mail: lis-dg@yandex.ru

CRM set of 6 units of iridium with the establishment of metrological characteristics of calculation and the experimental procedure is developed and released in accordance with MI 1992-98. The number of certified elements in the CO-1 include Al, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, in the CO 2 - Ag, Au, Ba, Os, Si, Sn, and Ti, CO 3 - Co , Cr, Mg, Pb, in CO-4 - As, Bi, Cd and Zn. The set is intended for the calibration of the equipment in the atomic emission analysis of all brands of iridium in a compact and powder states, certification and control of accuracy of measurement techniques of iridium composition.

О РАЗРАБОТКЕ И ПРИМЕНЕНИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ В КОКСОХИМИИ

Мартынова А.Ю., Белянцева Л.А., Филатова Ю.А., Ларина А.И.

Государственное предприятие
«Украинский государственный научно-исследовательский углехимический институт»
61023, Украина, г. Харьков, ул. Веснина, 7
тел.: (+38-057) 704-13-18, факс: (+38-057) 700-69-06
www.ukhin.org.ua, e-mail: post@ukhin.org.ua

Обеспечение единства и точности измерений состава, свойств и количества веществ и материалов является одним из условий успешного развития всех отраслей народного хозяйства Украины.

Для реализации этой задачи Центр Государственной службы стандартных образцов и свойств веществ и материалов коксохимического производства Украины (действующий на базе Украинского государственного научно-исследовательского углехимического института) – Центр ГССО «УХИН», выпускает стандартные образцы состава и свойств жидких и твердых материалов, которые, ввиду специфики коксохимического производства, не выпускает ни один из центров стандартных образцов Украины.

Главная цель Центра ГССО «УХИН» - изготовление стандартных образцов ранее утвержденных типов и разработка и аттестация новых типов стандартных образцов по заявкам центральных заводских и санитарных лабораторий коксохимических предприятий, нуждающихся в проведении контроля качества своей продукции с использованием стандартных образцов.

Разработка и изготовление государственных стандартных образцов Украины (ДСЗУ) – длительный, трудоемкий и ответственный процесс, особенно при изготовлении СО твердых сыпучих материалов.

Центр ГССО «УХИН» выпускает пять типов таких образцов (таблица 1).

Таблица № 1.

Сведения о государственных стандартных образцах состава твердых материалов, выпускаемых УХИНОм

Номер ДСЗУ	Наименование СО	Аттестуемый показатель	Срок годности экз., лет
ДСЗУ 083.3-05	состава кокса	- массовая доля серы, %; - зольность, %; - массовая доля фосфора, % - выход летучих веществ, %.	15
ДСЗУ 083.4-06	состава кокса пекового электродного	- массовая доля серы, %; - зольность, %; - выход летучих веществ, %; - массовая доля ионов натрия (в пересчете на Na ₂ O), %.	10
ДСЗУ 083.6-01	состава кокса литейного	- массовая доля серы, %; - зольность, %;	10
ДСЗУ 083.10-04	состава кокса игольчатого	- массовая доля серы, %; - зольность, %; - выход летучих веществ, %;	10
ДСЗУ 023.5-02	состава сульфата аммония	- массовая доля азота, % - массовая доля свободной серной кислоты, % - массовая доля нерастворимых в воде веществ, %	7

Разработка и изготовление СО состава растворов менее трудоемка, в виду их однородности. Центр ГССО «УХИН» разработал и выпускает три типа ДСЗУ состава растворов (таблица 2).

Таблица № 2.

Сведения о государственных стандартных образцах состава растворов, выпускаемых УХИНОм

Номер ДСЗУ	Наименование СО состава раствора	Фон	Срок хранения экз., лет
ДСЗУ 022.72-97	тиофена (0,05 %)	бензол	2
ДСЗУ 022.73-97	циана (100 мкг/см ³)	дистиллированная вода	3
ДСЗУ 022.74-97	пиридина (100 мкг/см ³)	раствор серной кислоты (0,05 моль/дм ³)	4

В рамках программы Евроазиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (КООМЕТ) Центр ГССО «УХИН» неоднократно привлекался к участию в межлабораторном аттестационном анализе по отдельным позициям этой программы.

В результате участия в разработке стандартных образцов по «Программе создания и применения межгосударственных стандартных образцов состава и свойств материалов на 2004-2010 годы» четыре типа ДСЗУ (состава раствора тиофена в бензоле, состава кокса литейного, состава кокса пекового электродного и состава сульфата аммония) были признаны в качестве международных стандартных образцов (МСО).

Среди большого числа стандартных образцов, используемых для градуировки, калибровки средств измерений, контроля погрешности методик выполнения измерений наиболее многочисленную категорию представляют отраслевые стандартные образцы (ГСЗУ). Их используют на стадиях разработки, освоения, эксплуатации и совершенствования методик и приборов, для получения градуировочных характеристик и для контроля правильности результатов анализов (или др. испытаний). В последнем случае стандартные образцы периодически подвергают анализу (испытанию) в условиях, типичных для данной лаборатории; устойчивая, достаточно хорошая воспроизводимость значения величины (напр., содержания компонента), приведенного в свидетельстве, рассматривается как доказательство правильности результатов текущих анализов (испытаний). Перечень выпускаемых Центром ГССО «УХИН» ГСЗУ приведен в таблице 3.

Достаточно серьезной задачей является разработка и изготовление стандартных образцов, необходимых для проверки правильности выполнения измерений при анализе химической продукции коксования, контроле технологических процессов.

Большинство химических продуктов коксования являются сложными многокомпонентными системами, многие из которых недостаточно стабильны во времени. Поэтому возникает задача разработки СО на уровне стандартных образцов предприятий (СЗП) и проведения их метрологической аттестации. Как правило, срок годности таких стандартных образцов составляет 1-2 года. Стандартные образцы служат для установления требуемых режимов работы измерительного и испытательного оборудования, для их периодической поверки, для контроля правильности измерений и испытаний. К ним относятся как образцы, характеризующие состав отдельных продуктов по нормируемым составляющим их компонентам так и образцы, характеризующие их свойства. Центром ГССО «УХИН» выпускается 22 типа стандартных образца предприятия (таблица 4).

Таблица № 3

Сведения об отраслевых стандартных образцах, выпускаемых УХИНОм

Номер ГСЗУ	Наименование СО состава	Фон	Срок хранения экз., лет
ГСЗУ 3-79-2005	раствора сероуглерода (9 %)	бензол	5
ГСЗУ 3-80-2005	раствора роданид-иона (1мг/см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-81-2005	раствора мезитилена (3,5 %)	бензол	5
ГСЗУ 3-82-2005	раствора сульфат-иона (0,5 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-83-2005	раствора иона германия (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-84-2005	раствора иона мышьяка(100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-85-2005	раствора сернистого ангидрида (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-86-2005	раствора диоксида азота (100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-87-2005	раствора фенола (100 мкг / см ³)	раствор натрия карбоната (0,05 моль/дм ³)	5
ГСЗУ 3-88-2005	БТК (75:20:5) (бензол:толуол:ксилол)	-	5
ГСЗУ 3-89-2005	раствора аммиака (100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-90-2005	нафталин коксохимический (98,9 %)	-	5
ГСЗУ 3-91-2005	раствора сероуглерода (1,1 %)	толуол	5
ГСЗУ 3-92-2005	раствора тиофена (0,8 %)	толуол	5
ГСЗУ 3-93-2005	раствора тиофена (1,5 %)	бензол	5
ГСЗУ 3-005-2002	диоксида кремния (1 мг/ см ³)	раствор натрия углекислого	5
ГСЗУ 3-006-2002	сероуглерода (100 мкг/ см ³)	этиловый спирт	5
ГСЗУ 3-029-2003	нафталина (100 мкг/ см ³)	этиловый спирт	5
ГСЗУ 3-030-2003	иона железа (1мг/ см ³)	раствор серной кислоты	5
ГСЗУ 3-118-2006	диоксида серы (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-119-2006	циана (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-141-2007	сульфат-иона (10 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-142-2007	роданид-иона (10 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-218-2011	тионафтена (1,2 %)	гексан	5
ГСЗУ 3-219-2011	индена (4,4 %)	бензол	5
ГСЗУ 3-220-2011	фосфат-иона, в пересчете на фосфор (250 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-221-2011	смолистых веществ (1 мг/ см ³)	-	5
ГСЗУ 3-222-2011	иона свинца (100 мкг/ см ³)	ацетатный буферный раствор	5
ГСЗУ 3-223-2011	хлорид-иона (0,5 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-224-2011	иона железа (III) (1 мг/ см ³)	раствор азотной кислоты	5
ГСЗУ 3-225-2011	иона железа (III) (1 мг/ см ³)	раствор смеси азотной и соляной кислот	5
ГСЗУ 3-226-2011	нитрит-иона (1 мг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-227-2011	иона марганца (II) (100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-228-2011	нитрат-иона (100 мкг/ см ³)	вода	5
ГСЗУ 3-229-2011	1-метилнафталин (1 мг/ см ³)	уксусная кислота	5
ГСЗУ 3-230-2011	2-метилнафталин (1 мг/ см ³)	уксусная кислота	5

Таблица № 4

Сведения о стандартных образцах предприятия, выпускаемых УХИНОм

Наименование СЗП состава	Аттестуемые показатели	Срок годности экз., лет
Каменного угля	- зольность, %; - массовая доля серы, %; - выход летучих веществ, %.	2
Смолы каменноугольной	- плотность при 20 °С на б/с. , кг/м ³ - массовая доля веществ нераств. в толуоле, на б/с, %; - массовая доля веществ нераств. в хинолине, на б/с., %; - массовая доля нафталина на б/в сост., % - массовая доля золы на б/с % - массовая доля воды на б/с %	1
Серы газовой	- массовая доля серы, %; - массовая доля мышьяка, %; - массовая доля золы, %;	1
Масла каменноугольного поглотительного	- массовая доля фенолов, % - массовая доля нафталина, %	1
Пека каменноугольного	- массовая доля серы, %; - зольность, %; - выход летучих веществ, %;	1
Пека каменноугольного электродного гранулированного	- температура размягчения по ГОСТ 9950 – 88, °С - температура размягчения «Mettler» – 113,3 °С - массовая доля веществ нераств. в толуоле, на б/с %; - массовая доля веществ нераств. в хинолине, на б/с %; - зольность, %. - выход летучих веществ, % - коксовый остаток, % - массовая доля серы % - плотность при 20 °С, г/см ³ - дистилляция при температуре: (0-270) °С, % (270-360) °С, % - массовая доля оксида натрия, % - массовая доля оксида кальция, % - массовая доля воды, %	1
Фенолятов марки Б	- массовая доля 100 % фенолов, % - массовая доля свободной щелочи, %	1
Раствора моноэтаноламина	- массовая концентрация моноэтаноламина – 1 мг/см ³ .	1
Бензола для нитрации	- окраска серной кислоты; - массовая доля тиофена; - массовая доля сероуглерода; - температура кристаллизации .	1
Бензола в диметилацетамиде	- массовая доля бензола – 0,1 %	1
«Бензола для синтеза»	- пределы перегонки , °С - температура кристаллизации, °С - масса доля примесей: - н-гексан, % - н-гептан, % - метил циклопентан, % - метил циклогексан, % - масса доля основного вещества, % - окраска серной кислоты, ед. шкалы; - масса доля сероуглерода, %	1

Наименование СЗП состава	Аттестуемые показатели	Срок годности экз., лет
	- массовая доля тиофена, % - массовая доля общей серы, %	
Полимеров	- плотность при температуре 20 ⁰ С, кг/м ³ - зольность, % - массовая доля смол, % - массовая доля воды, %	1
Экстрагируемых веществ	- массовая конц. экстрагируемых веществ -20 мг/см ³	1
Бензола сырого каменноугольного БС	- массовая доля отгона до 180 °С, % - массовая доля бензола, °С, % - массовая доля толуола, °С, %	1
Германиевого концентрата	- массовая доля германия, % - массовая доля мышьяка, % - массовая доля сульфидной серы, % - массовая доля влаги, %	1

СЗП каменного угля с различными аттестуемыми показателями предназначены, в основном, для калибровки приборов фирмы «LECO».

Оборудование всемирно известного производителя в области аналитической химии «LECO» (США) повышает уровень доверия потребителей, представителей контролирующих и сертификационных органов к результатам анализа, полученным в лаборатории. В центральных заводских лабораториях коксохимических предприятий широко используются термогравиметрические анализаторы типа TGA – 701 и анализаторы серы - углерода типа SC-144DR.

Роль стандартных образцов в аналитической практике трудно переоценить. Эффективность метрологического контроля, а в итоге - достоверность получаемых результатов напрямую связаны с уровнем обеспечения лабораторий СО.

ABOUT DEVELOPMENT AND APPLICATION OF REFERENCE MATERIAL OF SUBSTANCES AND MATERIALS IN COKE-CHEMISTRY

Martynova A. Yu., Belyanceva L.A, Filatova Yu.A, Larina A.I

Ukrainian State Research Institute for Coalchemistry (UKHIN)
61023, Ukraine, Kharkov, Vesnin str., 7
tel.:(+38-057) 704-13-18, fax: (+38-057) 700-69-06
www.ukhin.org.ua, e-mail: post@ukhin.org.ua

Ensure of uniformity and accuracy of measurements substances and materials composition, properties and quantity is one of purpose for successful development of all Ukrainian economy sectors.

To achieve this Certified Reference Material State Service Center for Reference Materials of substances and materials of coke production in Ukraine (operated by the Ukrainian State Research Institute for Coalchemistry) — Center CRMSS "UKHIN" produces Reference Materials of liquid and solid materials that, because of coke production specificity, are not produced by any of the Ukraine Reference Materials Centers.

The main objective of the Center CRMSS "UKHIN" — is production of standard samples (SS) of previously approved types, development and certification of new types of standard samples at the request of central plant health laboratories and coke plants, which ought to carry out quality control of its products using standard samples.

Development and manufacturing of national Certified Reference Material of Ukraine (CRM DSZU) — is a long, labor-consuming and important process, especially in manufacturing of RM bulk solids.

Center CRMSS "UKHIN" produces five types of CRM (Table 1).

Table № 1.

Information about Certified Reference Material of solid materials produced by "UKHIN"

CRM DSZU Number	SS Name	Certifiable index	Expiration date of RM, years
CRM DSZU 083.3-05	Coke composition	- sulfur mass fraction, %; - ash content, %; - phosphorus mass fraction, % - volatile matters output, %.	15
CRM DSZU 083.4-06	Composition of electrode pitch coke	- sulfur mass fraction, %; - ash content, %; - volatile matters output, %. - sodium ions mass fraction (expressed as Na ₂ O), %.	10
CRM DSZU 083.6-01	Composition of foundry coke	- sulfur mass fraction, %; - ash content, %;	10
CRM DSZU 083.10-04	Composition of needle coke	- sulfur mass fraction, %; - ash content, %; - volatile matters output, %.	10
CRM DSZU 023.5-02	Ammonia sulphate composition	- mass fraction of nitrogen, % - mass fraction of free sulphuric acid % - mass fraction of water — insoluble substances, %	7

Development and manufacturing CRM composition of solutions is less labor-consuming due to its homogeneity. Center CRMSS "UKHIN" produces three types CRM DSZU of solutions compositions (table 2)

Table № 2.

Information about Certified Reference Material of solutions compositions produced by "UKHIN"

CRM DSZU Number	Name of SS of solutions composition	Background	Expiration date of RM, years
CRM DSZU 022.72-97	thiophen (0,05 %)	Benzene	2
CRM DSZU 022.73-97	cyanide (100 mkg/cm ³)	distilled water	3
CRM DSZU 022.74-97	pyridine (100 mkg/cm ³)	Solution of sulfuric acid (0,05 mole/dm ³)	4

In the framework of the Euro-Asian Cooperation of National Metrological Institutions (KOOMET), Center CRMSS "UKHIN" repeatedly took part in interlaboratory CRM certification analysis on individual items of the program.

As a result of participation in development of Reference Material under the "Program of development and application of Intergovernmental Certified Reference Material of materials composition and properties for 2004-2010" of Euro-Asian Council for Standardization, Metrology and Certification (EASC) four types CRM (composition of thiophene solution in benzene, foundry coke composition, coke electrode composition and composition of ammonium sulfate) were recognized as Intergovernmental Certified Reference Material (IgCRM).

Among large amount of Reference Materials which used for graduation, calibration of measuring instruments and control error of measurement techniques, the most numerous category is represented as the Industry Certified Reference Material (ICRM). They are used during design, development, operation and improvement of methods and equipment, for calibration parameters and for monitoring accuracy of test results (or other tests). In the latter case, Reference Material are periodically analyzed (test) under typical conditions for the laboratory. Stable, good reproducibility values of quantity (for example, content component) that are given in the certificate, was considering as a proof of the correctness of current tests results. The produced ICRM list by the Center ICRM is presented in the table 3.

Table № 3

Information about Industry Certified Reference Material produced by "UKHIN"

ICRM number	Name of Reference Material composition	Background	Expiration date of RM, years
ICRM 3-79-2005	carbon disulfide solution (9 %)	Benzene	5
ICRM 3-80-2005	Thiocyanate ion solution (mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-81-2005	mesitylene solution (3,5 %)	Benzene	5
ICRM 3-82-2005	Sulphate ion solution (0,5 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-83-2005	germanium ion solution (1 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-84-2005	arsenic ion solution (100 mkg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-85-2005	sulfurous anhydride solution (1 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-86-2005	nitrogen dioxide solution (100 mkg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-87-2005	Phenol solution(100 mkg/cm ³)	sodium carbonate (0,05 mole/dm ³)	5
ICRM 3-88-2005	BTX(75:20:5) (benzene, toluene, xylene)	-	5
ICRM 3-89-2005	ammonia solution(100 mkg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-90-2005	naphthalene coke — chemical(98,9 %)	-	5
ICRM 3-91-2005	carbon disulfide solution(1,1 %)	Toluene	5
ICRM 3-92-2005	thiophene solution(0,8 %)	Toluene	5
ICRM 3-93-2005	thiophene solution (1,5 %)	Benzene	5
ICRM 3-005-2002	silicon dioxide (1 mg/cm ³)	sodium carbonate	5

ICRM number	Name of Reference Material composition	Background	Expiration date of RM, years
		solution	
ICRM 3-006-2002	carbon disulfide (100 mkg/cm ³)	Ethanol	5
ICRM 3-029-2003	Naphthalene (100 mkg/cm ³)	Ethanol	5
ICRM 3-030-2003	Iron ion(1mg/cm ³)	Sulphuric acid solution	5
ICRM 3-118-2006	sulfur dioxide (1 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-119-2006	cyanide(1 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-141-2007	sulfate ion (10 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-142-2007	rhodanate ion (10 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-218-2011	thionaphthene(1,2 %)	Hexane	5
ICRM 219-2011	indene(4,4 %)	Benzene	5
ICRM 3-220-2011	Phosphate ion, expressed as phosphorus (250 mkg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-221-2011	tarry matter (1 mg/cm ³)	-	5
ICRM 3-222-2011	lead ion(100 mkg/cm ³)	acetate buffer solution	5
ICRM 3-223-2011	chloride ion (0,5 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-224-2011	Iron ion (III) (1 mg/cm ³)	Nitric acid solution	5
ICRM 3-225-2011	Iron ion (III) (1 mg/cm ³)	aqua regia solution	5
ICRM 3-226-2011	nitrite ion (1 mg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-227-2011	manganese ion (II) (100 mkg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-228-2011	nitrate ion (100 mkg/cm ³)	Water	5
ICRM 3-229-2011	1-methylnaphthalene(1 mkg/cm ³)	acetic acid	5
ICRM 3-230-2011	2- methylnaphthalene(1 mkg/cm ³)	acetic acid	5

One of the important task – is development and production of standard samples that are needed for validation of measurement in analysis of chemical products of coking process and technological processes control.

Most of chemical products of coking are complex multicomponent systems, some of them are not stable over time. Therefore, the objective of RM development at the level of Enterprises Reference Material (EnRM) and carrying out of their metrological certification is occurred. Generally, the term of such Reference Material is 1-2 years. Reference Material are used to establish required operating mode and to test equipment for their periodic checking for measurements and tests correctness. They include samples, that characterize composition of separate products on their normalized components and samples that characterize their properties. Center ICRM produced 22 types Enterprises Reference Materials (Table 4).

Table № 4

Information about Reference Materials which are produced by "UKHIN"

Name of EnRM composition	Certifiable index	Term of material, years
Coal	- Ash content, %; - sulfur mass fraction, %; - volatile matters output, %.	2
Coal tar	- density at 20 °C, d,kg/m ³ - mass fraction of toluene insolubles, dry, %; - mass fraction of quinolone insolubles, dry, %; - mass fraction of naphthalene, dry, % - ash mass fraction, dry, % - water mass fraction, dry, %	1

Name of EnRM composition	Certifiable index	Term of material, years
Sculpture	- sulphur mass fraction, %; - arsenic mass fraction, %; - ash mass fraction, %;	1
Benzene washing oil	- phenol mass fraction, % - naphthalene mass fraction, %	1
Coal pitch	- sulphur mass fraction, %; - Ash content, %; - volatile matters output, %;	1
Coal electrode granular pitch	- softening point according to GOST 9950 – 88, °C - softening point «Mettler» – 113,3 °C - mass fraction of toluene insolubles, d, %; - mass fraction of quinolineinsolubles, d, %; - Ash content, %. - volatile matters output, % - carbon residue, % - sulphur mass fraction % - density at 20 °C, g/cm ³ - mass fraction of distillate, at temperature: (0-270) °C, % (270-360) °C, % - sodium oxide mass fraction, % - calcium oxide mass fraction, % - water mass fraction, %	1
Phenolate sort B	- phenol mass fraction, % - free alkali mass fraction, %	1
Monoethanol amine solution	- monoethanol amine mass concentration – 1 mg/cm ³ .	1
Benzene for nitration	- sulphuric acid color; - thiophen mass fraction; - carbon disulfide mass fraction; - crystallization temperature.	1
Benzene in dimethyl acetamide	- benzene mass fraction – 0,1 %	1
«Benzene for synthesis»	-distillation limit, °C - crystallization temperature, °C - impurities mass fraction: - n-hexane, % - n-heptane, % - methyl cyclopentane, % - methyl cyclohexane, % - base substance mass fraction, % - color sulfuric acid, scale unit; - carbon disulfide mass fraction, % - thiophen mass fraction, % - total sulfur mass fraction, %	1
Polymer (benzene wash oil pitch)	- density at temperature 20 ⁰ C, kg/m ³ – ash content, % - tar mass fraction, % - water mass fraction, %	1
Extractable substance	- extractable substance mass concentration -20 mg/cm ³	1
Coal crude benzene (CB)	- distillation products mass fraction upto 180 °C, % - benzene mass fraction, °C, % - toluene mass fraction, °C, %	1

Name of EnRM composition	Certifiable index	Term of material, years
Germanium concentrates	- germanium mass fraction, % - arsenic mass fraction, % - sulfide (as sulfur) mass fraction, % - moisture mass fraction, %	1

Coal EnRM with various certified indexes are designed, primarily, for calibration of equipment of the company «LECO».

Equipment of world-known producer in Analytical Chemistry area «LECO» (USA) raises the level of consumer confidence, representatives of regulatory and certification bodies to the results of analysis obtained in laboratory. Thermogravimetric analyzers of the type TGA-701 and sulfur – carbon type SC-144DR are widely used in central factory laboratories of coke plants.

The role of Reference Materials in analytical practice is difficult to overestimate. The effectiveness of metrological control, and in the finally — the results reliability is directly related to supply of RMs for laboratories-users.

СТАНДАРТИЗАЦИЯ СУБСТАНЦИИ 5,7-БИС-(МЕТАНИТРОФЕНИЛАМИНО) -4,6-ДИНИТРОБЕНЗОФУРОКСАНА

Мархабуллина Р.Ш., Юсупова Л.М.

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет им. С.М. Кирова
420015, Российская Федерация, г Казань, ул. К.Маркса, 68
e-mail: remarkh@bk.ru

На кафедре Химии и технологии органических соединений азота Казанского национального исследовательского технологического университета синтезирован 5,7-бис-(метанитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксан, который представляет собой биологически-активное вещество с ярко выраженной антигельминтной активностью [1].

5,7-Бис-(м-нитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксан - компонент, генерирующий NO in vivo и вызывающий спастические судороги нематод и в итоге парализующий их мышечную ткань, что подтверждается высокой клинической эффективностью [2].

В результате синтеза эффективной субстанции 5,7-бис-(метанитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксана весьма актуальной задачей является ее стандартизация. Разработка новых лекарственных средств является весьма актуальной и сложной задачей. Качество, безопасность и эффективность готового лекарственного препарата напрямую зависит от качества субстанции активного и вспомогательных веществ. Обеспечение качества фармацевтических продуктов является комплексной задачей, решение которой требует реализации всех мер, направленных на достижение установленных требований к качеству лекарственных средств. Контроль качества лекарственных средств обеспечивает их безопасность и эффективность и имеет самое серьезное значение. Стандарты качества лекарственных средств должны обеспечивать разработку качественного, эффективного и безопасного лекарственного средства, и должны своевременно пересматриваться с учётом новых достижений медицинской, фармацевтической и других наук и требований ведущих зарубежных фармакопей. [3]. Для разработки стандартного образца лекарственной субстанции необходимо изучить ее физические свойства, разработать показатели и нормы качества согласно современным физико-химическим методам анализа.

Для достижения высокого качества субстанции 5,7-бис-(метанитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксана на каждой стадии его синтеза проводился аналитический контроль полученных веществ. В качестве методов контроля качества использовалась тонкослойная и высокоэффективная хроматография, ИК-спектроскопия. В синтезированной субстанции 5,7-бис-(метанитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксана выявлены две основные примеси – м-нитроанилин и трихлординитробензол. Эти примеси были изучены и анализированы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Хроматограммы побочных продуктов синтеза и основного вещества 5,7-бис-(метанитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксана сняты на жидкостном хроматографе LC-20 фирмы "Schimadzu" (Япония) с диодно-матричным детектором. Проведен анализ влияния состава подвижной фазы на времена удерживания анализируемых компонентов, а также подобраны оптимальные условия разделения действующего вещества и его примесей.

Были разработаны основные показатели качества субстанции 5,7-бис-(метанитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксана, регламентированные требованиями Государственной Фармакопеи 12. Изучена растворимость субстанции в широком ряде растворителей, разработаны качественные реакции, исследованы спектры ЯМР ¹H, ИК-спектры, УФ-спектры, определена температура плавления субстанции. Были исследованы кислотно-основные свойства субстанции 5,7-бис-(метанитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксана методом электронной спектrophотометрии. ИК-спектры были сняты на ИК-спектрометре Bruker ALPNA с приставкой НПВО Alpha-E, УФ-спектры сняты на спектрофотометре СФ-56. Была изучена микробиологическая чистота субстанции 5,7-бис-(метанитрофениламино)-4,6-динитробензофуороксана.

Разработаны методики количественного определения активного вещества в субстанции методами спектрофотометрии, потенциометрического титрования в неводной среде, высокоэффективной жидкостной хроматографии и проведена оценка эффективности каждого метода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Юсупова Л.М., Средства биологической защиты многоцелевого назначения на основе хлорпроизводных нитробензофуросана/Л.М. Юсупова, С.Ю. Гармонов, И.М. Захаров, А.Р. Быков, Т.В. Гарипов, И.Ф. Фаляхов//Вестник Казанского технологического университета. -2004. -№1. -С.103-111.
- [2] И.В. Галкина, С.Н. Егорова, Л.М. Юсупова, Р.Ф. Мавлиханов, Н.А. Лутфуллина, Н.В. Воробьева, Е.В. Тудрий, Л.В. Спатлова, Ю.Г.Штырлин, В.И. Галкин, М.Х. Лутфуллин, Патент РФ 2009112924/15(017596).
- [3] Арзамасцев А.П. Стандартные образцы лекарственных веществ/А.П. Арзамасцев, П.Л. Сенов. - М.: Медицина, 1978. -247 с.

METHODS OF QUALITY STANDARDIZATION FOR 5,7-BIS-METANITROPHENYLAMINO-4,6-DINITROBENZOFUROXAN

Markhabullina R.Sh., Usupova L.M.

Kazan National Research Technological University
420015, Russian Federation, Kazan, K.Marks str., 68
e-mail: remarkh@bk.ru

5,7-Bis-metanitrophenylamino-4,6-dinitrobenzofuroxan is a substance with anthelmintic activity. The results of the development of methods for the standardization of the 5,7-bis-metanitrophenylamino-4,6-dinitrobenzofuroxan substance are presented. The structure of the 5,7-bis-metanitrophenylamino-4,6-dinitrobenzofuroxan were confirmed by IR spectroscopy and ¹H NMR spectrometry techniques. The techniques of quantitative definition of 5,7-bis-metanitrophenylamino-4,6-dinitrobenzofuroxan using by spectrophotometric, high-performance liquid chromatography methods are developed. The electronic spectra of 5,7-bis-metanitrophenylamino-4,6-dinitrobenzofuroxan solutions in acetonitrile, dimethylformamide, dimethylsulfoxid and in acetone has been investigated. The analysis of experimental data has proved the possibility of this methods using for quality control of 5,7-bis-metanitrophenylamino-4,6-dinitrobenzofuroxan and medical form based on it. Proceeding from the received experimental data parameters «Authenticity», «Extraneous impurity» and «Quantitative definition» are normalized.

ПРОБЛЕМА ЗАВИСИМОСТИ АТТЕСТОВАННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ОТ МЕТОДА ХАРАКТЕРИЗАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЛАГИ

Медведевских М.Ю., Сергеева А.С., Крашенинина М.П., Шеметова Н.А.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 350-60-63 e-mail: lab241@uniim.ru

Одним из основных средств обеспечения единства измерений являются стандартные образцы (СО), предназначенные для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ (материалов). Известно, что метрологические характеристики некоторых СО зависят от метода измерений (испытаний). Поэтому в соответствии с [1] в паспорте СО приводят сведения об использованном методе измерений (испытаний) или дают ссылку на документ, в котором этот метод полностью описывается, так как применение СО возможно только в рамках указанного метода. Рассмотрим справедливость данного требования для случаев измерения массовой доли влаги (влажности) как одного из основных показателей, характеризующих качество сырья и готовой продукции.

Высокоточные методы измерения влажности можно разделить на две основные группы: термогравиметрические (сушка в токе инертного газа, воздушно-тепловая и вакуумная сушка) и химические (титрование по методу Фишера, метод высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора и др.).

Анализ публикаций по проблеме измерений влажности выявил проблему несогласованности между собой результатов измерений в материалах со сложной матрицей, получаемых разными методами [2-7]. Различия результатов обусловлено тем, что методы кулонометрии и титрования по Фишеру обладают высокой селективностью к воде, при этом результат измерения влажности гравиметрическим методом рассчитывается по потере массы пробы анализируемого материала, выдержанной при определенных условиях, и изменение массы может быть обусловлено не только удалением воды, но и аддитивным выходом ряда летучих соединений и (или) окислением кислородом воздуха.

Объектом исследования в работе был выбран какао-порошок, рассматриваемый в качестве материала-кандидата для создания СО для контроля измерений влажности в пищевой промышленности благодаря хорошим показателям стабильности и однородности. Определение содержания влаги в пробах какао-порошка было проведено с использованием следующих эталонных установок, входящих в состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации твердых и сыпучих веществ и материалов ГЭТ 173-2008: воздушно-тепловой сушки, волюмометрического и кулонометрического титрования по Фишеру, высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора.

В таблице 1 и на рис. 1 представлены сводные результаты определения массовой доли влаги в какао-порошке.

Таблица № 1

Результаты воспроизведения единицы массовой доли в пробах какао-порошка разными методами

Метод измерения	Массовая доля влаги, %	Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), %
Воздушно-тепловая сушка	5,37	1,16
Волюмометрическое титрование по Фишеру	4,82	3,49
Кулонометрическое титрование по Фишеру	4,73	1,26
Высокотемпературная кулонометрия в тонкой пленке пентоксида фосфора	4,79	0,88

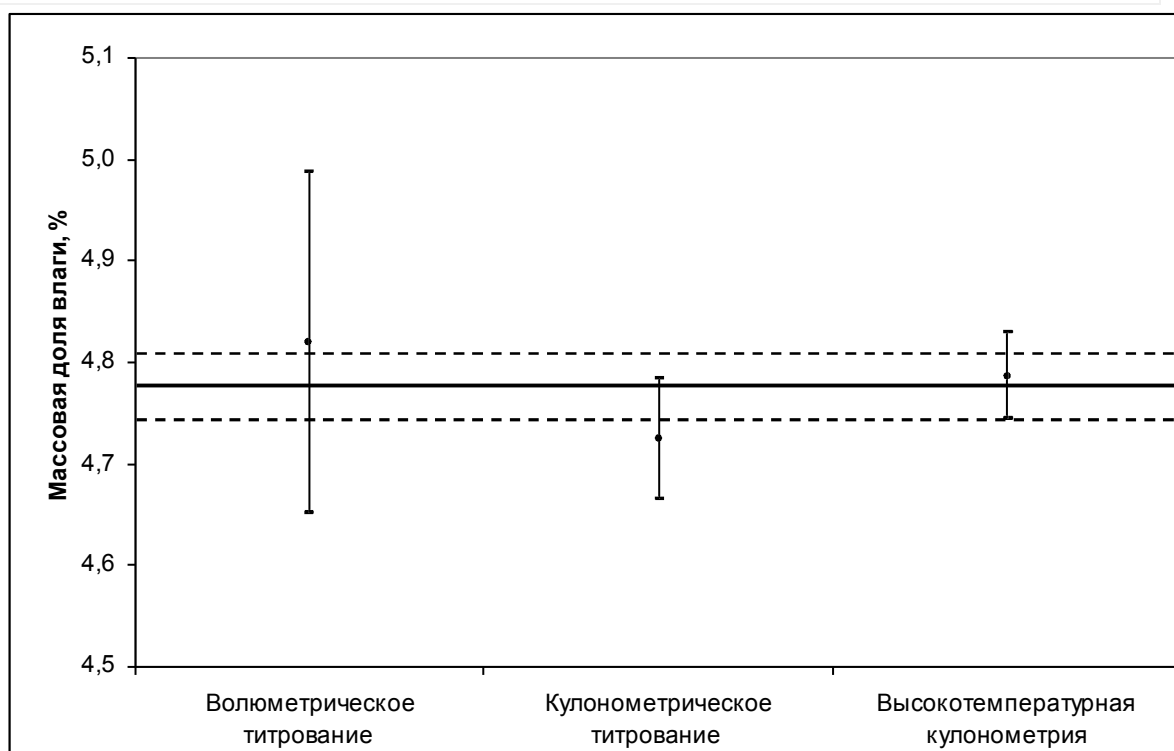


Рис. 1 Результаты измерения массовой доли влаги в пробах какао-порошка разными методами за исключением метода воздушно-тепловой сушки

Как видно из рисунка 1 и данных таблицы 1, результаты измерения массовой доли влаги, полученные методом волюмометрического титрования, высокотемпературной кулонометрии и кулонометрического титрования согласуются между собой с учетом рассчитанных неопределенностей, а результаты, полученные методом воздушно-тепловой сушки находятся выше общего среднего, вероятно, вследствие выхода при нагревании других летучих компонентов помимо воды.

В связи с этим, можно предположить, что титриметрические методы определения содержания воды в материалах со сложными матрицами (порошки сушеных плодов и овощей, молочные продукты, мука рисовая и др.) являются более перспективными, т.к. являются селективными по отношению к воде, что подтверждается результатами исследования работ [6, 8]. При этом, учитывая, что в Российской Федерации для пищевых продуктов и продовольственного сырья в подавляющем большинстве случаев стандартизованы методы воздушно-тепловой сушки, поэтому в качестве метода аттестации (при установлении аттестованного значения стандартного образца) необходимо выбирать методы и режимы измерений, установленные в соответствующих стандартах, а в качестве

дополнительной информации приводить значения массовой доли влаги, полученные химическими методами.

Примечательно, что в международных стандартах на определение массовой доли влаги гравиметрическим методом чаще встречаются формулировки «потеря массы при 103 °С», например [9], «потери массы при 70 °С и пониженном давлении» [10], или «Метод с применением сушильного шкафа» [11, 12]. Хотя, по контексту формулировок нетрудно понять, что используется физическая величина, характеризующая количество воды в единице массы вещества, а далее по физико-химическим свойствам вещества – либо сухой остаток, либо не только вода, но и летучие компоненты; либо величины, требующиеся по специфике производства и т.д.

Таким образом, представленные результаты подтверждают наличия зависимости результатов измерений от применяемого метода аттестации. При пересмотре стандартов на методы анализа в области влагометрии (большинство из которых разработано в период 1970 – 1990 г.г.) желательным представлять информацию о смещениях одного метода относительно другого, а при разработке СО необходимо обязательное указание метода измерений в паспорте на СО (при наличии дополнительных исследований в качестве информационного параметра может быть указана массовая доля влаги, полученная химическим методом).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ Р 8.691-2010 (Руководство ИСО 31:2000) ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток
- [2] Heinz-Dieter Isengard. Water determination – Scientific and economic dimensions // Food Chemistry. 2008. V. 106. P. 1393–1398.
- [3] Martin Adam, Petr Dobiáš, Petra Bajerová, Karel Ventura. Comparison of various methods for determination of water in white yoghurts // Food Chemistry 2009. V.115. P. 1069–1073.
- [4] Stephan Rückold, Karl Heinz Grobecker, Heinz-Dieter Isengard. Determination of the contents of water and moisture in milk powder // Fresenius J Anal Chem. 2000. V. 368. P. 522–527
- [5] Dirk Christian Hinz. Evaluation of methods for the determination of water in substances with unknown chemical and thermal behaviour // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 2007. Vol. 43. P. 779–783.
- [6] S. Yazgan, A. Bernreuter, F. Ulberth, H.-d. Isengard. Water an important parameter for the preparation and proper use of certified reference materials // Food Chemistry 2006. Vol. 96. P. 411-417.
- [7] H.-D. Isengard, R. Kling, C.T. Reh. Proposal of a new reference method to determine the water content of dried dairy products // Food Chemistry 2006. Vol. 95. P. 418-422
- [8] V. Kestens, P. Conneely. A. Bernreuther. Vaporization coulometric Karl Fischer titration: A perfect tool for water content determination of difficult matrix reference materials // Food Chemistry. 2008. Vol. 106. P. 1454-1459.
- [9] ИСО 7513:1990 «Чай быстрорастворимый в твердой форме. Определение содержания влаги (потеря массы при 103 град.С)»
- [10] ИСО 3726:1983 «Кофе растворимый. Определение потери массы при 70 град. С и пониженном давлении»
- [11] ИСО 1666:1996 «Крахмал. Определение содержания влаги. Метод с применением сушильного шкафа»
- [12] ИСО 1741:1980 «Декстоза. Определение потери массы при высушивании. Метод с применением сушильного вакуумного шкафа».

PROBLEM OF DEPENDENCE OF CERTIFIED VALUES ON CHARACTERIZATION METHOD FOR REFERENCE MATERIALS OF MOISTURE MASS FRACTION

Medvedevskikh M.Y., Sergeeva A.S., Krasheninina M.P., Shemetova N.A.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
4, Krasnoarmeyskaya Str., Ekaterinburg, Russian Federation, 620000
tel.:+ 7 343 350-60-63 e-mail: lab241@uniim.ru

Reference materials (RM) are one of the main means of the measurements uniformity ensuring, intended for reproduction, storage and transmission of the characteristics of composition or properties of substances (materials). It is known that the metrological characteristics of some RM depend on the measurement (test) method. Therefore, in accordance with [1] the RM passport includes the information on measurement (test) method used or a link to the document in which this method is fully described, as the use of RM is only possible within the specified method. Let's consider the validity of this requirement for the cases of measuring of the mass fraction of moisture (moisture content) as one of the key parameters of the quality of raw materials and finished products.

Highly accurate moisture measurement methods can be divided into two main groups: the thermogravimetric (drying in a stream of inert gas, air-thermal and vacuum drying) and chemical (Karl Fischer titration, method of high-temperature coulometry into phosphorus pentoxide thin film, etc.).

Analysis of the publications on the problem moisture measurements identified the problem of the inconsistency between the measurement results obtained by different methods in materials with complex matrix [2-7]. The results are different because of the fact that the methods of coulometry and Karl Fischer titration have high selectivity for water, while the moisture measurement result obtained by thermogravimetric method is calculated by loss in mass of analyte sample kept at the certain conditions, and the changes in mass may be caused by not only water removal but some additive yield of volatile compounds and (or) by air oxidation.

Cocoa powder, which is considered as a candidate material for the creation of RM for controlling moisture measurements in the food industry because of good stability and uniformity, was selected the object of this study.

Determination of moisture content in the samples of cocoa powder was carried out using the following reference installations included in the The State primary measurement standard of mass fraction and mass concentration of moisture in solid substances and materials GET 173-2008: air-thermal drying, volumetric and coulometric titration Karl Fischer titration, high-temperature coulometry into phosphorus pentoxide thin film.

The summary results for determination of moisture content of cocoa powder are presented in Table 1 and Fig. 1

Table №1

Results of reproduction moisture mass fraction unit in the samples of cocoa powder by different methods

Measurement method	Moisture mass fraction, %	Relative expanded measurement uncertainty ($k=2$), %
Air-thermal drying	5,37	1,16
Volumetric Karl Fischer Titration	4,82	3,49
Coulometric Karl Fischer Titration	4,73	1,26
High-temperature coulometry into phosphorus pentoxide thin film	4,79	0,88

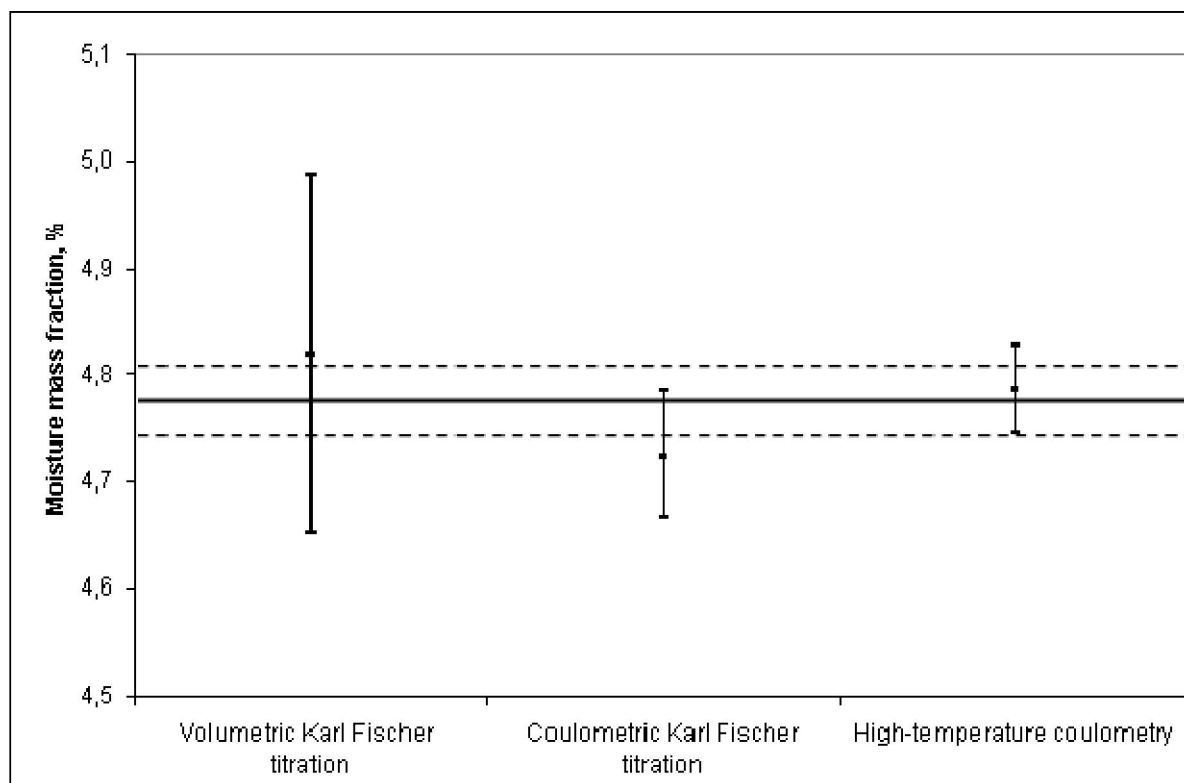


Fig. 1 The results of measuring of the moisture mass fraction in the samples of cocoa powder by different methods

As seen in Figure 1 and Table 1, the results of measuring the moisture mass fraction, obtained by volumetric titration, high-temperature coulometry and coulometric titration are consistent among themselves, taking into account the calculated uncertainties, and the results obtained by air-thermal drying are above the overall mean probably due to the fact that under heating other volatiles besides water yield.

In this connection, we can assume that the titrimetric methods for determination of the water content in the materials with complex matrices (powders of dried fruits and vegetables, dairy products, rice flour, etc.) are more promising, since they are selective towards water, as evidenced by the results of studies [6, 8].

However, taking into account that in Russian Federation for the food and food raw materials in the vast majority of cases the method of air-thermal drying are standardized, so it is necessary to choose the measurement methods and modes which are regulated by the relevant standards as a certification method (in the establishment of certified values of RM) and values of the moisture mass fraction obtained by chemical methods give as additional information.

Remarkable that in the international standards for the determination of moisture mass fraction by gravimetric method phrases « loss in mass at 103 °C», for example in [9], « loss in mass at 70 °C under reduced pressure» [10] or «method by oven» [11, 12] are often used. Although, in the context of the wordings it is easy

to understand that a physical quantity which characterizes amount of water per unit mass of material is used, and then on the physicochemical properties of the substance - either dry matter, or not only water but also the volatile components, or the parameter required by the production specific, etc.

Thus, these results confirm that there is dependence between measurement results and certification method. In revising the standards for methods of analysis in the field of moisture measurements (most of which were developed in the period 1970 - 1990) it is desirable to provide information about the bias of one method relative to another, and in the development of RM it is necessary to specify the measurement method in the certificate of RM (If there are additional research moisture mass fraction obtained by the chemical method can be indicated as a parameter of the information).

REFERENCES

- [1] GOST R 8.691-2010 (ISO Guide 31:2000) GSI. Reference materials - Contents of certificates and labels.
- [2] Heinz-Dieter Isengard. Water determination – Scientific and economic dimensions // Food Chemistry. 2008. V. 106. P. 1393–1398.
- [3] Martin Adam, Petr Dobiáš, Petra Bajerová, Karel Ventura. Comparison of various methods for determination of water in white yoghurts // Food Chemistry 2009. V.115. P. 1069–1073.
- [4] Stephan Rückold, Karl Heinz Grobecker, Heinz-Dieter Isengard. Determination of the contents of water and moisture in milk powder // Fresenius J Anal Chem. 2000. V. 368. P. 522–527
- [5] Dirk Christian Hinz. Evaluation of methods for the determination of water in substances with unknown chemical and thermal behaviour // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis 2007. Vol. 43. P. 779–783.
- [6] S. Yazgan, A. Bernreuter, F. Ulberth, H.-d. Isengaed. Water an important parameter for the preparation and proper use of certified reference materials // Food Chemistry 2006. Vol. 96. P. 411-417.
- [7] H.-D. Isengard, R. Kling, C.T. Reh. Proposal of a new reference method to determine the water content of dried dairy products // Food Chemistry 2006. Vol. 95. P. 418-422
- [8] V. Kestens, P. Conneely. A. Bernreuther. Vaporization coulometric Karl Fischer titration: A perfect tool for water content determination of difficult matrix reference materials // Food Chemistry. 2008. Vol. 106. P. 1454-1459.
- [9] ISO 7513:1990 Instant tea in solid form -- Determination of moisture content (loss in mass at 103 degrees C)
- [10] ISO 3726:1983 Instant coffee -- Determination of loss in mass at 70 degrees C under reduced pressure
- [11] ISO 1666:1996 Starch - Determination of moisture content - Oven-drying method
- [12] ISO 1741:1980 Dextrose – Determination of loss in mass on drying . Vacuum oven method

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ УДЕЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ ПОТЕРЬ ДЛЯ ПОВЕРКИ МАГНИТОИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ АППАРАТУРЫ

Малюк В.П.¹, Катаев В.А.²

¹ ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, тел: + 7 343 217-87-49
e-mail: maluk@uniim.ru

² Уральский федеральный университет «УрФУ»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48-а
тел: + 7 343 261-68-23

К промышленным магнитомягким материалам (МММ) относится прежде всего электротехническая сталь. Как отмечено в научной литературе, объем производства электротехнической стали практически пропорционален количеству вырабатываемой электроэнергии.

Одной из важнейших динамических характеристик МММ являются магнитные потери (мощность магнитных потерь) [1-7].

Электротехнические устройства – трансформаторы, электрические машины и другие технические средства, используют в своих конструкциях МММ. Свойства МММ, в свою очередь, необходимо измерять с применением рабочих средств измерений (СИ). В настоящее время в государственный реестр СИ внесено около 10 типов СИ, предназначенных для измерения удельных магнитных потерь в образцах МММ [7].

Поверка рабочих СИ осуществляется с помощью стандартных образцов (СО). В государственный реестр утвержденных типов СО ФГУП «УНИИМ» разработано и внесено девять типов СО удельных магнитных потерь. СО можно разделить на три группы: СО в виде полос для аппарата Эпштейна (ГСО 859-76, ГСО 2002-80, ГСО 5356-89), листовые (ГСО 2129-89, ГСО 5357-90) и кольцевые (ГСО 3134-85, ГСО3135-85, ГСО3136-85, 1382-89). В табл. 1 приведены краткие характеристики вышеперечисленных СО.

Установление метрологических характеристик стандартных образцов удельных магнитных потерь и оценивание неопределенности аттестованных значений стандартных образцов удельных магнитных потерь МММ осуществляется с помощью государственного первичного эталона единиц мощности магнитных потерь ГЭТ 198-2011. Эталон ГЭТ 198-2011 предназначен для воспроизведения и хранения единиц мощности магнитных потерь и удельной мощности магнитных потерь и передачи единиц при помощи эталонов 1-го и 2-го разряда рабочим средствам измерений [7].

Эталон позволяет воспроизводить мощность магнитных потерь и удельную мощность магнитных потерь в стандартных образцах МММ в виде полос для аппарата Эпштейна, листов для листовых аппаратов и колец при синусоидальном изменении индукции во времени в диапазоне частот перемagnичивания от 50 до $2 \cdot 10^5$ Гц.

В ГЭТ 198-2011 реализован индукционный метод измерения с аналого-цифровым преобразованием мгновенных значений напряжения на измерительной обмотке СО и напряжения на катушке сопротивления в намагничивающей цепи в цифровые коды, записываемые в память и используемые компьютером для вычисления магнитных характеристик [7].

Технические и метрологические характеристики, блок-схема и принцип действия ГЭТ 198-2011 описаны в [7].

Таблица 1 – ГСО удельных магнитных потерь

Обозначение СО	Наименование СО	Диапазон аттестованных значений	Расширенная неопределенность аттестованного значения, %
ГСО 859-76	ГСО удельных магнитных потерь (сталь электротехническая холоднокатаная анизотропная) СОТЭС-1	$P_{уд}$ (0,3-30,0) Вт/кг при B_{max} (0,1-1,8) Тл и f (50-1000) Гц	0,5
ГСО 2002-80	ГСО удельных магнитных потерь (сталь электротехническая холоднокатаная изотропная) ИНЭС-1	$P_{уд}$ (1,2-10,0) Вт/кг при B_{max} (0,1-1,5) Тл $f = 50$ Гц	0,5
ГСО 5356-90	ГСО динамических магнитных свойств (сталь электротехническая холоднокатаная анизотропная) СОТЭС-5	$P_{уд}$ (0,3-1,8) Вт/кг H_c (18-50) А/м при B_{max} (0,1-1,5) Тл $f = 50$ Гц	1,0
ГСО 2129-89	ГСО удельных магнитных потерь (сталь электротехническая холоднокатаная анизотропная) комплект СОТЭСЛ	$P_{уд}$ (0,3-10,0) Вт/кг при B_{max} (0,5-1,7) Тл и $f = 50$ Гц	1,0
ГСО 5357-90	ГСО удельных магнитных потерь (сталь электротехническая холоднокатаная изотропная) комплект СОНЭСЛ-1	$P_{уд}$ (0,3-20,0) Вт/кг при B_{max} (0,5-1,5) Тл и $f = 50$ Гц	1,0
ГСО 3134-85	ГСО удельных магнитных потерь (сталь электротехническая марки 3422) СО ДМС-Э1	$P_{уд}$ (5,0-45,0) Вт/кг при $B_{max} = 0,3; 0,5; 1,0; 1,5$ Тл и $f = 400; 1000; 3000$ Гц	2,0
ГСО 3135-85	ГСО удельных магнитных потерь (сплав прецизионный магнитомягкий марки 79НЗМ) СО ДМС-П1	$P_{уд}$ (5,0-65,0) Вт/кг при $B_{max} = 0,3; 0,5; 0,75$ Тл и $f = 5; 10$ кГц	2,0
ГСО 3136-85	ГСО удельных магнитных потерь (сплав прецизионный магнитомягкий марки 79НЗМ) СО ДМС-П2	$P_{уд}$ (5,0-125,0) Вт/кг при $B_{max} = 0,1; 0,3$ Тл и $f = 30; 100$ кГц	2,0
ГСО 1382-89	ГСО динамических магнитных свойств (железо-никелевый сплав)	$P_{уд}$ (0,1-100,0) Вт/кг при B_{max} от 0,1; до 1,5 Тл и f от 0,05 до 100 кГц	2,0

Вычисление магнитных характеристик по измеренным мгновенным значениям напряжения в каналах поля и индукции измерительного блока эталона осуществляется с помощью специально разработанной в системе программирования Delphi 6 измерительной программы [7].

Удельные магнитные потери в СО рассчитывают в измерительной программе по измеренным значениям площади петли гистерезиса по формуле [7]:

$$P_{уд} = \frac{f}{\gamma} \cdot A, \quad (1)$$

где $P_{уд}$ – удельные магнитные потери, Вт/кг;

f – частота перемагничивания, Гц;

γ – плотность материала, кг/м³;

$A = \oint HdB$ – площадь петли гистерезиса, Дж/м³.

Метрологические характеристики СО

Результат измерений удельных магнитных потерь считают аттестованным значением СО и указывают в Паспорте на СО.

При установлении метрологических характеристик СО рассчитывали суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО.

Суммарную стандартную неопределенность определяли как композицию стандартной неопределенности оцененной по типу А – $\tilde{u}_{A,CO}$, стандартной неопределенности, оцененной по типу В – $\tilde{u}_{B,CO}$, стандартной неопределенности от нестабильности, стандартной неопределенности от неоднородности материала.

При исследовании материала СО неопределенности от нестабильности аттестуемой характеристики и от неоднородности признаны незначимыми. Поэтому при расчете суммарной стандартной неопределенности аттестованного значения неопределенности от нестабильности и от неоднородности принимались равными нулю.

За стандартную неопределенность по типу А воспроизведения единиц мощности магнитных потерь первичным государственным эталоном принималось среднее квадратическое отклонение результатов десятикратных измерений удельной мощности магнитных потерь стандартных образцов $\tilde{u}_{A,CO}$, которая не превышала $5 \cdot 10^{-4}$.

При оценке стандартной неопределенности по типу В учитывались составляющие неопределенности, обусловленные уравнением измерения, и влияющими величинами.

Стандартную неопределенность по типу В определяли, исходя из уравнения измерения удельной мощности магнитных потерь в СО, которое можно записать с учетом (1) в виде:

$$P_{уд.} = A \cdot f \cdot S \cdot l_{cp.} / m, \quad (2)$$

где $P_{уд.}$ – удельная мощность магнитных потерь, Вт/кг;

A – площадь петли гистерезиса, Дж/м³;

f – частота перемагничивания, Гц;

S – сечение образца, м²;

$l_{cp.}$ – средняя длина магнитного пути в образце, м;

m – масса образца, кг.

В формуле (2) среднюю длину магнитного пути $l_{cp.}$ и сечение образца S определяли согласно ГОСТ 12119.4 один раз при установлении метрологических характеристик конкретного экземпляра СО

После установления значений средней длины магнитного пути $l_{cp.}$ и сечения образца S эти величины, а также плотность материала СО считались неизменными. Эти величины записывались в паспорт на СО и их запрещено было менять при установлении метрологических характеристик СО и применении СО для поверки и калибровки рабочих средств измерений. Поэтому неопределенности по типу В измерения эффективной длины магнитного пути $l_{cp.}$, сечения образца S и плотности материала γ считали равными 0.

При установлении метрологических характеристик СО удельных магнитных потерь стандартная неопределенность по типу В $\tilde{u}_{B,CO}$ определялась композицией составляющих неопределенностей, обусловленных измерением площади петли гистерезиса на ГЭТ, измерением частоты перемагничивания образца, взвешиванием образца, заданием амплитуды магнитной индукции, отклонением режима перемагничивания образца от режима синусоидальной магнитной индукции, температурой образца,

вычислительной обработкой результатов измерений и сопротивлением шунта, включенного в намагничивающую цепь эталона.

Вышеперечисленные составляющие неопределенности по типу В и их оценки, установленные при аттестации ГЭТ, сведены в таблицу 2.

Таблица 2 Бюджет неопределенности по типу В при измерении $P_{уд}$ в СО.

Составляющие неопределенности	Обозначение	Стандартная неопределенность
1 Измерение площади петли гистерезиса	\tilde{u}_1	$5,8 \cdot 10^{-4}$
2 Измерение массы образца	\tilde{u}_2	$5,8 \cdot 10^{-5}$
3 Задание амплитуды магнитной индукции	\tilde{u}_3	$2,9 \cdot 10^{-4}$
4 Измерение частоты перемагничивания	\tilde{u}_4	$5,8 \cdot 10^{-5}$
5 Отклонение режима перемагничивания СО от режима синусоидальной магнитной индукции	\tilde{u}_5	$5,8 \cdot 10^{-4}$
6 Измерение температуры образца	\tilde{u}_6	$5,8 \cdot 10^{-4}$
7 Вычислительная обработка результатов измерения	\tilde{u}_7	$5,8 \cdot 10^{-6}$
8 Сопротивление шунта	\tilde{u}_8	$3,7 \cdot 10^{-4}$ 0,05-10 кГц $3,7 \cdot 10^{-3}$ 10-100 кГц $7,4 \cdot 10^{-3}$ 100-200кГц
9 Результат	$u_{B,CO}$	В диапазоне частот от 0,05 до 10 кГц не превышает $1,1 \cdot 10^{-3}$, в диапазоне частот от 10 до 100 кГц не превышает $3,9 \cdot 10^{-3}$, а в диапазоне частот от 100 до 200 кГц – $7,5 \cdot 10^{-3}$.

Стандартную неопределенность $\tilde{u}_{B,CO}$ по типу В определяли по формуле:

$$\tilde{u}_{B,CO} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \tilde{u}_i^2}, \quad (3)$$

где \tilde{u}_i – составляющие стандартной неопределенности, $m = 8$.

Суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО удельной мощности магнитных потерь \tilde{u}_c рассчитывали по формуле:

$$\tilde{u}_c = \sqrt{\tilde{u}_{A,CO}^2 + \tilde{u}_{B,CO}^2}. \quad (4)$$

Расширенную неопределенность $U(P)$ вычисляли исходя из суммарной стандартной неопределенности \tilde{u}_c и коэффициента охвата k по формуле:

$$U(P) = k \cdot \tilde{u}_c. \quad (5)$$

При уровне доверительной вероятности $P = 0,95$; k принимали равным 2.

Как показали расчеты, в диапазоне частот от 50 Гц до 10 кГц \tilde{u}_c не превышала– $1,2 \cdot 10^{-3}$; в диапазоне частот от 10 до 100 кГц не превышала $3,9 \cdot 10^{-3}$; а в диапазоне частот от 100 до 200 кГц не превышала $7,5 \cdot 10^{-3}$.

Расширенная стандартная неопределенность $U(P_{уд})$ при $P=0,95$ и коэффициенте 2 в диапазоне частот от 50 Гц до 10 кГц не превышала $2,4 \cdot 10^{-3}$, в диапазоне частот от 10 до 100 кГц не превышала $7,8 \cdot 10^{-3}$ и в диапазоне частот от 100 до 200 кГц не превышала $1,5 \cdot 10^{-2}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 12119.0-98...ГОСТ 12119.8-98. Сталь электротехническая. Методы определения магнитных и электрических свойств.
- [2] ГОСТ 21427.1-83. Сталь электротехническая холоднокатаная анизотропная тонколистовая. Технические условия.
- [3] ГОСТ 21427.2-83. Сталь электротехническая холоднокатаная изотропная тонколистовая. Технические условия.
- [4] ГОСТ 21427.4-83. Лента стальная электротехническая холоднокатаная анизотропная. Технические условия.
- [5] ГОСТ Р 53934–2010. Прокат тонколистовой холоднокатаный из электротехнической анизотропной стали. Технические условия.
- [6] ГОСТ 10160-75. Сплавы прецизионные магнитно-мягкие. Технические условия.
- [7] В.П.Малюк, И.В.Люхина, Г.С.Корзунин. Влияние не синусоидальности режима перемагничивания на удельные магнитные потери в электротехнической стали. – Дефектоскопия, 2012, № 9, с. 24–31.

WORK OUT REFERENCE MATERIALS OF MAGNETIC POWER LOSS FOR CALIBRATION APPARATUS FOR MAGNETIC MEASUREMENTS

Malyuk V.P.*, Kataev V.A.**

*Ural Research Institute for Metrology, ul. Krasnoarmeiskaya 4, Yekaterinburg, 620000 Russia
e-mail: maluk@uniim.ru

**Ural Federal University, ul. Kuybysheva, 48-a, Yekaterinburg, 620000 Russia
e-mail: Vasilij.Kataev@usu.ru

Electrical steel is the main industrial soft magnetic material (SMM). As noted in the scientific literature, the amount of electrical steel is almost proportional to the amount of generated electricity.

One of the most important dynamic characteristics of the SMM is magnetic power loss [1-7].

Electrical devices - transformers, electrical machines and other technical means used in their designs SMM. Properties SMM, in turn, should be measured with the use of work equipment measuring instruments (MI). Currently, the state register of MI made about 10 different types of MI for measuring the specific magnetic losses in samples of SMM [7].

The calibration of MI is made by using certified reference materials (CRM). Federal State Unitary Enterprise "Ural Scientific Research Institute of Metrology" FSUE "UNIIM" designed and made nine types CRM of specific magnetic losses, which are included in the State Register of CRM. CRM can be divided into three groups: CRM in the form of strips for the Epstein frame (GSO 859-76, GSO 2002-80, GSO 5356-89), CRM in the form of single sheet for single sheet tester (GSO 2129-89, 5357-90 GSO) and CRM in the form of ring specimen (GSO 3134-85, GSO3135-85, GSO3136-85, 1382-89). Table. 1 summarizes the characteristics of the. The metrological characteristics of the above mentioned CRM are listed in table 1.

The establishment of the metrological characteristics of CRM specific magnetic losses and the uncertainty of certified values of CRM specific magnetic losses SMM carried out by the state primary standard power units of magnetic losses GET 198-2011. Standard GET 198-2011 is designed for reproduction and storage units of magnetic power losses and specific magnetic losses and the transfer of units by means of the standards of the 1st and 2nd class to working MI [7].

Standard allows reproduce of power magnetic losses and specific power magnetic losses in CRM of SMM for the Epstein frame, sheets for single sheet tester and rings with sinusoidal induction in the frequency range of the magnetization reversal from 50 to $2 \cdot 10^5$ Hz.

In the GET 198-2011 is based on inductive measurement of analog-to-digital conversion of the instantaneous values of voltage at the measuring winding, and voltage in coil of resistance in the magnetizing circuit to the digital codes stored in memory and used by a computer to calculate the magnetic characteristics. [7]

Technical and metrological characteristics, the block diagram and function GET 198-2011 described in [7].

The calculation of the magnetic characteristics of the measured instantaneous values of voltage in the channels of the magnetic field and the magnetic induction measurement block of the GET 198-2011 by using a specially developed in Delphi 6 programming system measurement program [7].

Table 1 - SRM specific magnetic losses

Type SRM	Designation SRM	Range of certified values	Expanded uncertainty of certified value, %
GSO 859-76	CRM specific magnetic losses (cold-rolled anisotropic electrical-sheet steel) SOTES-1	P_s (0.3-30.0) W/kg at B_{max} (0.1-1,8) T and f (50-1000) Hz	0.5
GSO 2002-80	CRM specific magnetic losses (cold-rolled isotropic electrical-sheet steel) INEC-1	P_s (1,2-10.0) W/kg at B_{max} (0.1-1.5) T and $f=50$ Hz	0.5
GSO 5356-90	CRM specific magnetic losses (cold-rolled anisotropic electrical-sheet steel) SOTES-5	P_{yo} (0.3-1.8) W/kg H_c (18-50) A/m at B_{max} (0.1-1.5) T and $f=50$ Hz	1.0
GSO 2129-89	CRM specific magnetic losses (cold-rolled anisotropic electrical-sheet steel) set SOTESL	P_s (0,3-10,0) W/kg at B_{max} (0,5-1,7) T and $f=50$ Hz	1.0
GSO 5357-90	CRM specific magnetic losses (cold-rolled isotropic electrical-sheet steel) set SONESL-1	P_s (0,3-20,0) W/kg at B_{max} (0,5-1,5) T and $f=50$ Hz	1.0
GSO 3134-85	CRM specific magnetic losses (cold-rolled steel anisotropic strip type 3422) SODMS-E1	P_s (5,0-45,0) W/kg at $B_{max}=0,3; 0,5; 1,0; 1,5$ T and $f=400; 1000; 3000$ Hz	2.0
GSO 3135-85	CRM specific magnetic losses (magnetically soft precision alloy 79H3M) RM DMS-P1	P_s (5,0-65,0) W/kg at $B_{max}=0,3; 0,5; 0,75$ T and $f=5; 10$ kHz	2.0
GSO 3136-85	CRM specific magnetic losses (magnetically soft precision alloy 79H3M) RM DMS-P2	P_s (5,0-125,0) W/kg at $B_{max}=0,1; 0,3$ T and $f=30; 100$ kHz	2.0
GSO 1382-89	CRM specific magnetic losses (magnetically soft precision alloys) RM DMS	P_s (0,1-100,0) W/kg at B_{max} from 0,1; to 1,5 T and f from 0,05 to 100 kHz	2.0

The magnetic power loss in CRM was calculated from the measured values of the area of the hysteresis loop by the formula [7]:

$$P_s = \frac{f}{\gamma} \cdot A, \quad (1)$$

where P_s – magnetic power loss, W/kg;

f – frequency of magnetization, Hz;

γ – density of material, kg/m³;

$A = \oint HdB$ – area of the hysteresis loop, J/m³.

The metrological characteristics of CRM

The result of measurement of magnetic power loss considered attested value and indicate in the Passport for the CRM.

The extended standard uncertainty of the certified value of CRM calculated with establishing metrological characteristics

The extended standard uncertainty is defined as the standard uncertainty of the estimated composition of type A – $\tilde{u}_{A,CO}$, the standard uncertainty estimated by type B – $\tilde{u}_{B,CO}$, standard uncertainty of the instability, the standard uncertainty of the heterogeneity of the material.

In the investigation of material CRM the uncertainties of instability and heterogeneity of the certified characteristics are considered insignificant. Therefore, when calculating the extended standard uncertainty of the certified value of CRM the uncertainty of instability and of heterogeneity assumed to be equal to zero.

For the standard uncertainty of type A reproduction unit of magnetic losses assumed primary standard deviation of the results of tenfold of specific power measurements of the magnetic losses of CRM $\tilde{u}_{A,CO}$, which did not exceed $5 \cdot 10^{-4}$.

In evaluating the standard uncertainty of the type B of the respective components of uncertainty arising from the measurement equation, and the influence quantities.

Standard uncertainty type B was determined from the measurement equation magnetic power loss in CRM, which can be written using (1) as follows:

$$P_s = A \cdot f \cdot S \cdot l_{av} / m \quad (2)$$

where P_s - magnetic power loss, W / kg;

A - the area of the hysteresis loop, J/m³;

f - magnetization reversal frequency, Hz;

S - cross section area of the sample, m²;

l_{av} - average length of the magnetic path in the sample, m;

m - mass of the CRM, kg.

In the formula (2) the average length of the magnetic path l_{av} and the cross section S of the sample was determined according to GOST 12119.4 once in establishing metrological characteristics of CRM.

After setting the values of the average length of the magnetic path l_{av} , cross section area of the CRM S and density of the material γ are considered as constants of CRM. These values were recorded in the passport on CRM and it was forbidden to change in establishing metrological characteristics of CRM and application CRM for verification and calibration of working MI. Therefore, the uncertainty of type B in the measurement of the average length of the magnetic path l_{av} , cross section area of the sample S and the density of the material γ were considered to be 0.

In establishing the metrological parameters of magnetic power loss standard uncertainty type B composition is determined by the uncertainty caused by measuring the area of the hysteresis loop on the GET 198-2011, by measuring the frequency of the magnetization reversal of the sample, determining the mass of the CRM, setting the amplitude of the magnetic induction, the deviation of the sample magnetization reversal mode from the mode of sinusoidal magnetic flux density, temperature of the CRM, computation processing measurement results, shunt resistor included in the reference magnetizing circuit.

The above-mentioned components of uncertainty Type B and estimates established for certification of GET 198-2011 are summarized in Table 2.

The standard uncertainty CRM of type B $\tilde{u}_{B,CO}$ was determined by the formula:

$$\tilde{u}_{B,CO} = \sqrt{\sum_{i=1}^m \tilde{u}_i^2} \quad (3)$$

where \tilde{u}_i - components of standard uncertainty, $m = 8$.

Extended standard uncertainty attested value of magnetic power loss is calculated by:

$$\tilde{u}_c = \sqrt{\tilde{u}_{A,CO}^2 + \tilde{u}_{B,CO}^2} \quad (4)$$

The expanded uncertainty U (R) was calculated on the basis of the extended standard uncertainty and coverage factor $k=2$ as follows:

$$U(P) = k \cdot \tilde{u}_c. \quad (5)$$

Table 2: Budget of uncertainty by type B at the measurement of P_s in CRM.

Components of uncertainty	Designation	The standard uncertainty
1 Measure the area of the hysteresis loop	\tilde{u}_1	$5,8 \cdot 10^{-4}$
2 Measurement of the mass of the CRM	\tilde{u}_2	$5,8 \cdot 10^{-5}$
3 Set of the amplitude of the magnetic induction	\tilde{u}_3	$2,9 \cdot 10^{-4}$
4 Measuring the frequency of a Magnetization reversal Regime	\tilde{u}_4	$5,8 \cdot 10^{-5}$
5 The deviation of the magnetization reversal mode on the mode of CRM sinusoidal magnetic induction	\tilde{u}_5	$5,8 \cdot 10^{-4}$
6 Measuring the temperature of the CRM	\tilde{u}_6	$5,8 \cdot 10^{-4}$
7 Computational processing of the measurement results	\tilde{u}_7	$5,8 \cdot 10^{-6}$
8 Shunt resistance	\tilde{u}_8	$3,7 \cdot 10^{-4}$ 0,05-10 кГц $3,7 \cdot 10^{-3}$ 10-100 кГц $7,4 \cdot 10^{-3}$ 100-200кГц
9 Result	$\tilde{u}_{B,CO}$	In the frequency range from 0.05 to 10 kHz does not exceed $1,1 \cdot 10^{-3}$, at frequencies from 10 to 100 kHz – $3,9 \cdot 10^{-3}$, and in the frequency range from 100 to 200 kHz – $7,5 \cdot 10^{-3}$.

Calculations have shown that in the frequency range from 50 Hz to 10 KHz \tilde{u}_c did not exceed $1,2 \cdot 10^{-3}$; at frequencies from 10 to 100 kHz did not exceed $3,9 \cdot 10^{-3}$; at frequency range from 100 to 200 kHz did not exceed $7,5 \cdot 10^{-3}$.

Extended standard uncertainty $U(P_s)$ at $P = 0.95$ and the coefficient 2 in the frequency range from 50 Hz to 10 kHz did not exceed $2,4 \cdot 10^{-3}$, in the frequency range from 10 to 100 kHz did not exceed $7,8 \cdot 10^{-3}$ and at frequencies from 100 to 200 kHz did not exceed $1,5 \cdot 10^{-2}$.

REFERENCES

- [1] GOST (Soviet State Standards) 12119.0-98–12119.8-98: Electrical Steel. Methods for Testing Magnetic and Electrical Properties, 1998.
- [2] GOST (Soviet State Standard) 21427.1-83: Cold-Rolled Anisotropic Electrical Steel. Specifications, 1983.
- [3] GOST (Soviet State Standard) 21427.2-83: Cold-Rolled Isotropic Electrical Steel. Specifications, 1983.
- [4] GOST (Soviet State Standard) 21427.4-83: Cold-Rolled Electrical Steel Anisotropic Strip. Specifications, 1983.
- [5] GOST R (Russian State Standard) 53934-2010: Cold-Rolled Grain_Oriented Electrical Steel Sheet and Strip. Specifications, 2010.
- [6] GOST (Soviet State Standard) 10160-75. Alloys of precision soft magnetic materials. Specifications.
- [7] V.P.Malyuk, I.V.Lyuhina, G.S.Korzunin. The Effect of the Nonsinusoidality of a Magnetization Reversal Regime on the Specific Magnetic Losses in Electrical Steel. – Russian Journal of Nondestructive Testing, 2012, vol. 48, № 9, pp. 522-527

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

В

Bacchi M. A. ч.1, с.146, с.147, с.148, с.149
Bievre Paul De ч.1, с.48
Binert R. ч.1, с.131
Bremser W. ч.1, с.14, с.25, с.28,
с.49, с.131

С

Chipanova R.V. ч.1, с.132

Д

Dimitrova L. P. ч.1, с.132
Dybczyński ч.1, с.138
Rajmund S.
son of Stefan

Е

Emmerling F. ч.1, с.131, с.152
Elias C. ч.1, с.146, с.149

Ф

De Nadai Fernandes ч.1, с.146, с.147, с.148, с.149
E. A.

Г

Gemeinert M. ч.1, с.144
Girod M. ч.1, с.131
Gowik P. ч.1, с.150
Gonzaga C.L. ч.1, с.146, с.149

Н

Holcombe Gill ч.1, с.145

А

Алейникова Т.Л. ч.1, с.124
Андропова Л.М. ч.1, с.38
Анфилатова О.В. ч.1, с.17, с.21
Анчутина Е.А. ч.1, с.25
Атанов А.Н. ч.1, с.50

Б

Барановская В.Б. ч.1, с.57
Белянцева Л.А. ч.1, с.221
Болдина О.В. ч.1, с.50
Бородин Я.В. ч.1, с.78
Бурькина Э.Г. ч.1, с.15, с.17, с.21

В

Ваганов И. Н. ч.1, с.153
Варганов В.П. ч.1, с.94
Василенко В.В. ч.1, с.102
Васильева И.Е. ч.1, с.86
Волков И.А. ч.1, с.215
Волкова Р.А. ч.1, с.88

Г

Гайдерова Л.А. ч.1, с.115
Горбунова Е.М. ч.1, с.158
Горяева Л.И. ч.1, с.162
Громов И.Ю. ч.1, с.166

К

Kato L.S. ч.1, с.146, с.147, с.149
Kotzeva B.G. ч.1, с.132
Küchenbecker P. ч.1, с.144

М

Martínez M.I.V. ч.1, с.146, с.148, с.149
Menzel M. ч.1, с.131

Р

Polkowska-
Motrenko H. ч.1, с.138
Polzer J. ч.1, с.150
Pradel R. ч.1, с.25, с.28
Prinz C. ч.1, с.152

Р

Rabe T. ч.1, с.144
Radeck W. ч.1, с.150
Rolf S. ч.1, с.131

С

Sarriés G. A. ч.1, с.146, с.147, с.148, с.149
Sarriés S.R.V. ч.1, с.146, с.149
Samczyński Z. ч.1, с.138
Stoyke M.K.R. ч.1, с.150

Т

Thomas S. ч.1, с.25
Thunemann A.F. ч.1, с.131

З

Zimathies A. ч.1, с.152

Д

Домбровская М.А. ч.1, с.169, с.219
Донбаева В.А. ч.1, с.38, с.171

Е

Ермакова Е.В. ч.1, с.94
Ерхова О.В. ч.1, с.99
Ефимов А.А. ч.1, с.215

Ж

Живцова В.В. ч.1, с.124

З

Забанов Ю.А. ч.1, с.86
Зыскин В.М. ч.1, с.71, с.175
Зюзикова М.А. ч.1, с.38

И

Иванов В.В. ч.1, с.215

К

Казанцев В.В. ч.1, с.181
Казарцев Я.В. ч.1, с.94
Калиниченко А.Н. ч.1, с.178
Калиниченко Н.П. ч.1, с.178
Карачевцев Ф.Н. ч.1, с.208
Карпов Ю.А. ч.1, с.57
Карпюк Л.А. ч.1, с.108

Катаев В.А. ч.І, с.239
Кобелева С.П. ч.І, с.190, с.195
Ковальчук Т.Н. ч.І, с.184
Козьмин В.А. ч.І, с.201
Козьмин М.В. ч.І, с.201
Колобова А.В. ч.І, с.59
Конопелько Л.А. ч.І, с.59
Королева Н.И. ч.І, с.15, с.17
Корчагина Е.Н. ч.І, с.94
Котляревская Э.Н. ч.І, с.99
Кочеткова Д.Л. ч.І, с.102
Крашенинина М.П. ч.І, с.233
Кремлёва О.Н. ч.І, с.204, с.206
Кубрина Е.Д. ч.І, с.219
Курченко Л.Г. ч.І, с.124

Л

Лазебная М.Е. ч.І, с.78
Ларина А.И. ч.І, с.221
Летов А.Ф. ч.І, с.208
Лизунова А.А. ч.І, с.215
Лисиенко Д.Г. ч.І, с.169, с.219
Лобанова И.С. ч.І, с.178
Лошкарев А.А. ч.І, с.215
Лунев М.И. ч.І, с.102
Лысенко Т.Л. ч.І, с.124
Ляхова Н.Д. ч.І, с.35

М

Маковская С.П. ч.І, с.124
Максимова И.М. ч.І, с.108
Малюк В.П. ч.І, с.239
Манохина С.Н. ч.І, с.86
Мартынова А.Ю. ч.І, с.221
Мархабуллина Р.Ш. ч.І, с.231
Медведевских М.Ю. ч.І, с.233
Медведевских С.В. ч.І, с.17, с.21
Мигаль П.В. ч.І, с.158
Миронов А.Н. ч.І, с.109
Михалченко В.Н. ч.І, с.38, с.171

Н

Никитина Т.Н. ч.І, с.115

О

Осинцева Е.В. ч.І, с.15, с.17, с.21, с.30, с.41,
с.204, с.206

П

Персикова Л.А. ч.І, с.86
Пономарева О.Б. ч.І, с.63
Пряхина В.М. ч.І, с.124

С

Сакаева И.В. ч.І, с.109
Саканян Е.И. ч.І, с.109
Сенникова В.Н. ч.І, с.181
Сергеева А.С. ч.І, с.233
Скидин Д.О. ч.І, с.215
Собина Е.П. ч.І, с.158
Степановских В.В. ч.І, с.120
Суслопарова В.Е. ч.І, с.86
Сущинский А.Д. ч.І, с.124

Т

Табатчикова Т.Н. ч.І, с.204, с.206
Терентьев Г.И. ч.І, с.65, с.71, с.175, с.190

Ф

Фадейкина О.В. ч.І, с.115
Фаткулина Э.К. ч.І, с.162
Филатова Ю.А. ч.І, с.221
Фирсова Е.Б. ч.І, с.171
Фунтиков Б.В. ч.І, с.153

Х

Хайрова Н.В. ч.І, с.35
Холодный Л.П. ч.І, с.190

Ч

Черепанов В.И. ч.І, с.181
Чиканцева Е.И. ч.І, с.99
Чиликина Л.Ю. ч.І, с.102
Чугунов Б.М. ч.І, с.184

Ш

Шабанов М.В. ч.І, с.35
Шабанова Е.В. ч.І, с.86
Шемерянкина Т.Б. ч.І, с.109
Шеметова Н.А. ч.І, с.233
Шибанов В.А. ч.І, с.86
Шимолин А.Ю. ч.І, с.65, с.71
Шпаков С.В. ч.І, с.63

Щ

Щемеров И.В. ч.І, с.195
Щукина М.Ю. ч.І, с.201

Ю

Юсупова Л.М. ч.І, с.231

ALPHABETICAL INDEX

- A**
Aleinikova T.L. p.I, p.127
Andropova L.M. p.I, p.40
Anfilatova O.V. p.I, p.19, p.23
Anchutina E. p.I, p.28
Atanov A. p.I, p.54
- B**
Bacchi M. A. p.I, p.146, p.147, p.148, p.149
Bievre Paul De p.I, p.48
Binert R. p.I, p.131
Bremser W. p.I, p.14, p.25, p.28, p.49, p.131
Baranovskaya V.B. p.I, p.58
Belyanceva L. p.I, p.226
Boldina O. p.I, p.54
Borodina Y. p.I, p.82
Burykina E.G. p.I, p.16, p.19, p.23
- C**
Chipanova R.V. p.I, p.132
Cherepanov V.I. p.I, p.183
Chikantseva E.I. p.I, p.101
Chilikina L.Yu. p.I, p.105
Chugunov B.M. p.I, p.187
- D**
Dimitrova L. P. p.I, p.132
Dybczyński p.I, p.138
Rajmund S.
son of Stefan
Dombrovskaya M.A. p.I, p.170, p.220
Donbaeva V.A. p.I, p.40, p.174
- E**
Emmerling F. p.I, p.131, p.152
Elias C. p.I, p.146, p.149
Efimov A. A. p.I, p.217
Erkhova O.V. p.I, p.101
Ermakova E. V. p.I, p.97
- F**
De Nadai Fernandes E.A. p.I, p.146, p.147, p.148, p.149
Fadeykina O.V. p.I, p.118
Fatkulina E.K. p.I, p.164
Filatova Yu. p.I, p.226
Firsova E.B. p.I, p.174
Funtikov B.V. p.I, p.153
- G**
Gemeinert M. p.I, p.144
Girod M. p.I, p.131
Gowik P. p.I, p.150
Gonzaga C.L. p.I, p.146, p.149
Gayderova L.A. p.I, p.118
Gorbunova E.M. p.I, p.160
Gorieva L.I. p.I, p.164
Gromov I. p.I, p.168
- H**
- Holcombe Gill p.I, p.145
Hairova N.V. p.I, p.37
- I**
Ivanov V.V. p.I, p.217
- K**
Kato L.S. p.I, p.146, p.147, p.149
Kotzeva B.G. p.I, p.132
Küchenbecker P. p.I, p.144
Kalinichenko N.P. p.I, p.180
Kalinichenko A.N. p.I, p.180
Karachevtsev F.N. p.I, p.212
Karpov Yu.A. p.I, p.58
Karpuyuk L.A. p.I, p.108
Kataev V.A. p.I, p.244
Kazantsev V.V. p.I, p.183
Kazartsev Y.V. p.I, p.97
Kholodniy L.P. p.I, p.193
Kobeleva S.P. p.I, p.193, p.195
Kochetkova D.L. p.I, p.105
Kolobova A.V. p.I, p.61
Konopelko L.A. p.I, p.61
Korchagina E.N. p.I, p.97
Koroleva N.I. p.I, p.16, p.19
Kotlyarevskaya E.N. p.I, p.101
Kovalchuk T.N. p.I, p.187
Kozmin M.V. p.I, p.203
Kozmin V.A. p.I, p.203
Krasheninina M.P. p.I, p.236
Kremleva O.N. p.I, p.205, p.207
Kubrina E.D. p.I, p.220
Kurchenko L.G. p.I, p.127
- L**
Larina A. p.I, p.226
Lazebnaya M. p.I, p.82
Letov A.F. p.I, p.212
Lisienko D.G. p.I, p.170, p.220
Lizunova A.A. p.I, p.217
Lobanova I.S. p.I, p.180
Loshkarev A.A. p.I, p.217
Lyahova N.D. p.I, p.37
Lysenko T.L. p.I, p.127
Lunev M.I. p.I, p.105
- M**
Martínez M.I.V. p.I, p.146, p.148, p.149
Menzel M. p.I, p.131
Makovskaya S.P. p.I, p.127
Maksimova I.M. p.I, p.108
Malyuk V.P. p.I, p.244
Manokhina S.N. p.I, p.87
Markhabullina R.Sh. p.I, p.232
Martynova A. p.I, p.226
Medvedevskikh S.V. p.I, p.19, p.23
Medvedevskikh M.Y. p.I, p.236
Migal P.V. p.I, p.160
Mikhalchenko V.N. p.I, p.40, p.174
Mironov A.N. p.I, p.112

N			
Nikitina T.N.	p.I, p.118	Shemeryankina T.B.	p.I, p.112
		Shemetova N.A.	p.I, p.236
O		Shibanov V.A.	p.I, p.87
Osintseva E.V.	p.I, p.16, p.19, p.23, p.32, p.44, p.205, p.207	Shimolin. A.	p.I, p.68, p.74
		Shpakov S.V.	p.I, p.64
P		Skidin D.O.	p.I, p.217
Polkowska-Motrenko H.	p.I, p.138	Sobina E.P.	p.I, p.160
Polzer J.	p.I, p.150	Stepanovskikh V.V.	p.I, p.123
Pradel R.	p.I, p.25, p.28	Suschinsky A.D.	p.I, p.127
Prinz C.	p.I, p.152	Susloparova V.E.	p.I, p.87
Persikova L.A.	p.I, p.87		
Ponomareva O.B.	p.I, p.64	T	
Pryakhina V.M.	p.I, p.127	Thomas S.	p.I, p.25, p.28
		Thunemann A.F.	p.I, p.131
R		Tabatchikova T.N.	p.I, p.205, 207
Rabe T.	p.I, p.144	Terentev G.I.	p.I, p.68, p.74, p.177, p.193
Radeck W.	p.I, p.150		
Rolf S.	p.I, p.131	U	
		Usupova L.M.	p.I, p.232
S			
Sarriés G.A.	p.I, p.146, p.147, p.148, p.149	V	
Sarriés S.R.V.	p.I, p.146, p.149	Vaganov I.N.	p.I, p.153
Samczyński Z.	p.I, p.138	Varganov V.P.	p.I, p.97
Stoyke M.K.R.	p.I, p.150	Vasilenko V.V.	p.I, p.105
Sakaeva I.V.	p.I, p.112	Vasileva I.E.	p.I, p.87
Sakanian E.I.	p.I, p.112	Volkov I.A.	p.I, p.217
Schemerov I.V.	p.I, p.195	Volkova R.A.	p.I, p.91
Sennikova V.N.	p.I, p.183		
Sergeeva A.S.	p.I, p.236	Z	
Shabanov M.V.	p.I, p.37	Zimathies A.	p.I, p.152
Shabanova E.V.	p.I, p.87	Zabanov Yu.A.	p.I, p.87
Shchukina M.U.	p.I, p.203	Zhivtsova V.V.	p.I, p.127
		Zuzikova M.A.	p.I, p.40
		Zyskin V.M.	p.I, p.74, p.177

Сборник трудов
Часть I

I Международной
научной конференции

**«СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ»**

Российская Федерация
Екатеринбург
10-14 сентября 2013г.

Доклады публикуются в авторском
варианте без редактирования

Ответственный за выпуск: Н.С. Тараева, Е.В. Дубинина

Отпечатано в ЗАО «АТ-групп» г. Екатеринбург, ул. Сибирский тракт д.12, корп.3, оф. 102
Тел./факс: + 7 343 379-36-73
Подписано в печать 15.08.2013г. Формат бумаги А4.
Бумага ВХИ 80 гр/м².
Тираж 200 шт.

ул. Красноармейская, 4, г. Екатеринбург, ГСП-824, 620000
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

Conference proceedings
Part I

1st International
Scientific Conference

**«REFERENCE MATERIALS IN
MEASUREMENT AND TECHNOLOGY»**

Russian Federation
Ekaterinburg
10-14 September 2013

Reports are published in authors'
variant without editing

Responsible for release: N.S. Taraeva, E.V. Dubinina

Printed by CJSC «AT-group», Ekaterinburg, Bazhov Str., 74, of. 134
Phone/fax: + 7 343 350-50-10
Signed to print 26.08.2011 Paper size A4.
Paper BXH 80 g/m².
Number of copies 200

Krasnoarmeyskaya Str., 4, Ekaterinburg, Russian Federation, 620000
FGUP "The Ural Scientific Research Institute of Metrology"

