

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 II

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 II. г. Екатеринбург, Россия: ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», 2013.

Ist International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology». Conference proceedings. Part II, Ekaterinburg, Russia: FGUP «The Ural Sscientific 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.

Ist INTERNATIONAL
SCIENTIFIC CONFERENCE

**REFERENCE MATERIALS
IN MEASUREMENT AND TECHNOLOGY**

Conference proceedings
Part II

СОДЕРЖАНИЕ (Часть II)

CONTENT (Part II)

<i>Общие теоретические и практические вопросы разработки и создания стандартных образцов (продолжение)</i>	12
<i>General theoretical and practical questions of development and creation of reference materials (continue)</i>	12
Медведевских М.Ю., Шеметова Н.А., Медведевских С.В., Сергеева А.С. Оценка возможности применения теории сорбции воды твердыми и сыпучими веществами при разработке методик изготовления материала стандартных образцов	13
Medvedevskikh M.Y., Shemetova N.A., Medvedevskikh S.V., Sergeeva A.S. Evaluation of the possibility of application of the theory of water sorption on solid and granular substances for the development the reference material preparation procedure	17
Мигаль П.В., Горбунова Е.М., Собина Е.П. Разработка и испытания высокочистых стандартных образцов состава растворов ионов свинца и никеля	21
Migal P.V., Gorbunova E.M., Sobina E.P. Development and certification high-purity reference materials solutions of lead and nickel	25
Мошкова М.В., Лебедева М.И. Производство стандартных образцов твердых полезных ископаемых	28
Moshkova M., Lebedeva M. Production of the certified reference materials of solid minerals	29
Остапук Л.П. Стандартные образцы предприятий, отраслей. Общие требования	30
Ostapuk L.P. Reference materials of plants, branches. General requirements	32
Парадина Л.Ф., Сутурин А.Н., Ложкин В.И. Микроэлементы в стандартном образце воды озера Байкал	34
Paradina L.Ph., Suturin A.N., Lozhkin V.I. Trace elements in reference sample of lake Baikal water	37
Попкова Г.Н., Федорова С.Ф. Аттестация микропримесей в стандартных образцах сталей атомно-абсорбционным методом с генерацией гидридов	40
Popkova G.N., Fedorova S.F. Certification of trace substances in steel certified refernce materials by aas with the hydrides generation ...	42
Прокопьева С.В., Ступакова Е.В. Стандартные образцы для контроля технологических процессов и качества готовой продукции ООО «Новоангарский обогатительный комбинат»	43
Prokopieva S.V., Stupakova Y.V. Certified reference materials for the Novoangarsky mine mineral processing and product quality assurance	45

Рожнов М.С., Глебов А.Б., Гаврилкин В.Г. Стандартные образцы ГП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ», входящие в состав поверочных схем...	47
Rozhnov M.S., Glebov A.B., Gavrilkin V.G. Reference materials of «UKRMETRTESTSTANDARD» included in verification schemes.....	51
Русько Н.П., Россо Л.Н., Руденко Е.В., Шаповалов С.О., Ивков А.Г., Щур Е.Ю. Разработка стандартных образцов нативного (сырого) коровьего молока	52
Rusko N., Rosso L., Rudenko E., Shapovalov S., Ivkov A., Shchur E. The development of certified reference material of native (raw) cow's milk	56
Самарина Г.А., Игнатенко Т.И. Разработка новых комплектов стандартных образцов для спектрального анализа чугунов.....	60
Samarina G.A., Ignatenko T.I. The development of the new sets of CRMs for spectral analysis of cast irons	60
Собина Е.П. Обеспечение единства измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов.....	61
Sobina E.P. Upplying of unity of measurements of specifications of porosity of firm substances and materials.....	63
Соболев А.С., Малюк В.П., Плясунова С.В. Разработка комплектов универсальных ГСО для проверки магнитных дефектоскопов	65
Sobolev A.S., Malyuk V.P., Plyasunova S.V. Development of sets universal GSO for checking of magnetic defectoscopes.....	69
Стюф В.И. Научно-методическое и техническое обеспечение производства матричных стандартных образцов в геологической отрасли	73
Styuf V.I. Methodological and technical support of matrix certified reference material production in geological branch	74
Терентьев Г.И., Герасимова Н.Л., Скороход А.Г., Можаяева Е.В., Ким Н.А., Кузнецова М.Ф. Разработка стандартных образцов скоростей распространения продольных и сдвиговых ультразвуковых волн в твердых материалах	75
Terentev G.I., Gerasimova N.L., Scorohod A.G., Mozhayeva E.V., Kim N.A., Kuznetsova M.F. Development of certified reference materials of propagation velocity of ultrasonic waves in solid materials	77
Фадеекина О.В., Волкова Р.А., Борисевич И.В. Оценка неопределенности аттестованной характеристики стандартного образца мутности бактерийных взвесей	79
Fadeykina O.V., Volkova P.A., Borisevich I.V. Evaluation of uncertainty with regard to certified characteristic of reference material for bacterial suspensions opacity	81

Цуканова Е.Я., Шушунова С.Н. Особенности разработки и изготовления стандартных образцов состава и свойств угля	83
Tsukhanova E.Ya. and Shushunova S.N. Certification of coal ash reference materials	84
Черепица С.В., Едимечева И.П., Заяц Н.И., Кулевич Н.В., Сытова С.Н. Разработка стандартных образцов компонентного состава алкогольной продукции	85
Cherepitsa S.V., Edimecheva I.P., Zayats N.I., Kulevich N.V. , Sytova S.N. Development of reference materials for component composition of alcohol products	90
Чупахин Д.А., Орлова В.А. Разработка стандартного образца предприятия состава капусты пекинской с аттестованным содержанием селена	95
Chupakhin D.A., Orlova V.A. Development of internal reference materials of brassica rapa pekinensis with certified selenium content ...	97
Шабельникова Т.В., Яковлева Л.Е. Разработка системы государственных стандартных образцов для контроля качества кобальта, никеля, меди и промпродуктов, производимых ОАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»	98
Shabelnikova T.V., Yakovleva L.E. Development of the system of certified reference material development for quality control of cobalt, nickel, copper and middling products, produced by ojsc «NORILSK NICKEL»	99
<i>Система менеджмента качества изготовителей, поставщиков стандартных образцов</i>	100
<i>Quality management svstem of producers. sunpliers of reference materials</i>	100
Holcombe Gill Reference material production at lgc: accreditation and our international role	101
Атанов А.Н., Приписнова В.А. Первый опыт аккредитации отечественных производителей стандартных образцов в международной системе ИЛАС-MRA APLAC. Достижение или очередная проблема?	102
Atanov A.N., Pripisnova V.A. The first experience of accreditation of the domestic reference materials producers in the international SYSTEM ILAC-MRA APLAC. What is it: achievement or next problem?	115
Лебедева М.И., Мошкова М.В. Система менеджмента качества производителя стандартных образцов состава минерального сырья	118
Lebedeva M. I., Moshkova M.V. Quality management system of the producer of certified reference material of minerals	118
Осинцева Е.В. Система менеджмента качества изготовителей и поставщиков стандартных образцов	119
Osintseva E.V. Quality management system producers and suppliers of reference materials	121

Степановских В.В., Федорова С.Ф., Третьяков М.В. Аккредитация на соответствие требованиям ISO Guide 34-2009 – новый важный этап подтверждения компетентности института стандартных образцов	123
Stepanovskikh V.V., Fiodorova S.F., Tretyakov M.V. Accreditation for the compliance of ISO Guide 34-2009 - new important stage of confirmation competence of the institute of reference	125
<i>Применение стандартных образцов</i>	126
<i>The use of reference materials</i>	126
Борисова В.В., Кутвицкий В.А., Миронова Е.В. Возможность использования висмутсодержащих стекловидных образцов для анализа сложных оксидов	127
Borisova V.V., Kutvitsky V.A., Mironova E.V. The possibility of using bismuthiferous glassy samples for analysis of complex oxides	127
Белобородова Г.И., Пономарева О.Б., Канаева Ю.В., Кропанев А.Ю. Применение стандартных образцов для обеспечения качества аналитических измерений	132
Beloborodova G.I., Ponomareva O.B., Kanaeva Yu.V., Kropanev A.Yu. The use of reference materials for quality assurance of analytical measurements	133
Григорьева Т.Н., Плясунова С.В. Стандартные образцы как эффективное средство контроля при испытаниях и поверке средств измерений	134
Grigorieva T., Plyasunova S. Certified reference materials as an effective means of control for testing and verification of measuring instruments	136
Кабанов Д.В., Нестерова Ю.В. Нейтронно-активационный анализ редких и благородных металлов в углеродсодержащих объектах и стандартных образцах	138
Kabanov D.V., Nesterova Yu.V. Neutron-activation analysis of rare and precious metals in carbonaceous objects and reference materials	140
Крашенинина М.П., Медведевских М.Ю., Неудачина Л.К., Собина Е.П. Роль стандартных образцов при проведении сличений	141
Krasheninina M., Medvedevskih M., Neudachina L., Sobina E. Reference material role at comparisons holding	144
Маркова Ю.Н., Анчутина Е.А., Кербер Е.В., Максимовская В.В. Оценка пригодности методики измерений состава растительных материалов методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения	147
Markova Yu.N., Anchutina E.A., Kerber E.V., Maksimovskaya V.V. Varification of the measurement procedure of plant materials composition by x-ray fluorescent analysis with synkhrotron radiation	150
Парфенова Е.Г., Запорожец А.С., Гущина М.О., Илюк М.В. Применение СО массовой доли влаги в сухих молочных продуктах для метрологического обеспечения измерений влажности мороженого	152

Parfenova E.G., Zaporozhets A.S., Guschina M.O., Piyuk M.V. The use of CRMs of moisture mass fraction in dried dairy products for metrological assurance of ice-cream moisture measurements	155
Сумкин П.С., Моисеев Ю.Н. Контрольные образцы, применяемые в процессе течеискания на опасных производственных объектах и анализ их использования для калибровки акустического метода контроля герметичности	156
Sumkin P., Moiseev U. Control leaks applied in the process of leak detection on dangerous industrial objects and analysis of their use for the calibration of the ultrasound techniques for leak detection	160
Шахова Ю.Н., Эндебера Т.С., Федорова С.Ф. Применение стандартных растворов для градуировки анализаторов при определении азота и кислорода в стандартных образцах стали	161
Shahova J.N., Endeberya T.S., Fedorova S.F. Application of standard solutions for analyzers calibration in determining nitrogen and oxygen in steel standard samples	164
<i>Оценка квалификации лабораторий</i>	165
<i>Estimation of qualification of laboratories</i>	165
Gonzaga C.L., Bacchi M.A., De Nadai Fernandes E.A., Sarriés G.A. Long term participation in a proficiency test scheme for radionuclides determination in water	166
Portugal, T.R., Parcon, M.R.V., Soriano, M.G.C. Infant formula milk test material for proficiency testing on proximates	167
Занозин И.Ю., Тыщенко В.А., Бабинцева М.В., Спиридонова И.В., Занозина И.И. Корпоративный провайдер НК «РОСНЕФТЬ»	168
Zanozin I.Yu., Tyshchenko V.A., Babintseva M.V., Spiridonova I.V., Zanozina I.I. Corporate provider «NK «ROSNEFT»	172
Колпакова Е.К., Степановских В.В., Новикова Р.К. ЗАО «ИСО» - провайдер проверок квалификации лабораторий посредством межлабораторных сравнительных испытаний	176
Kolpakova E., Stepanovskikh V., Novikova R. ICRM - proficiency testing provider through interlaboratory comparison	181
Мурашова Е.Л., Левунин С.Л., Антушевский А.С., Афанасенко Д.В. Сличение результатов измерений контрольных проб среди лабораторий радиационного контроля ФГУП «ПО «МАЯК»	182
Murashova E.L., Levunin S.L., Antushevskij A.S., Afanasenko D.V. Comparison of reference sample measurement results between radiation monitoring laboratories at FSUE MAYAK PA	186
Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю. Опыт применения стандартных образцов нефти в ходе проведения межлабораторных сравнительных испытаний в Удмурдской республике	190

Trubacheva L.V., Lohanina S.Yu. The experience in the use of petroleum reference materials in the course of interlaboratory comparison tests In Udmurt republic	190
Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Трубачев А.В. Применение специально созданных нативных образцов почв при проведении внутреннего аудита результатов измерений	192
Trubacheva L.V., Lohanina S.Yu., Trubachev A.V. The use of specially created native reference materials of soil in conducting internal audit of measurement results	192
Шпаков С.В. Применение стандартных образцов для межлабораторных сравнительных испытаний	194
Shpakov S.V. The use of reference materials for interlaboratory comparison tests	195
<i>Новые средства измерений, методы, методики измерений</i>	196
<i>New measurement instruments. measurement methods. measurement procedures</i>	196
Kotzeva B.G., Karadjova I.B. Metrological characterization of analytical methods for speciation analysis of HG	197
Баскин З.Л. Динамические методы и средства непрерывного метрологического обеспечения газоаналитических измерений	200
Baskin Z.L. Dynamic methods and means for providing continuous metrological gas analytical measurements.....	201
Баскин З.Л. Стабильные источники микропотоков газов и паров Симгп «МИКРОГАЗ»	202
Baskin Z.L. Stable source mikroflows gases and vapors simgp «MIKROGAZ»	203
Игнатенко Т.И., Котляревская Э.Н. Вопросы стандартизации методов измерений количественного химического анализа металлургических материалов	204
Ignatenko T.I., Kotlyarevskaya E.N. The problems of standardization of measuring methods of quantitative chemical analysis of metallurgical materials	206
Казанцев В.В., Васильев А.С. Исследование методов и средств создания многопараметрических стандартных образцов состава и свойств покрытий	207
Kazantsev V.V., Vasilyev A.S. The methods and tools study for producing multi-parameter reference materials of composition and properties of the coatings	209

Лещенко Ю.И., Лещенко А.Ю., Кушнир Ю.А., Романовский В.С. Методика измерения распределения массы тяжелого элемента в мишени	210
Leshchenko Yu.I., Leshchenko A.Yu., Kushnir Yu.A., Romanovsky V.S. Technique for the heavy element mass distribution measurement in the target	213
Павлова Л.А. Возможности метода электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа для оценки качества стандартных образцов	216
Pavlova L.A. X-ray electron probe microanalysis for evaluating the quality of reference materials	218
Селезнев Р.В., Кантор Г.Я. Повышение точности потенциометрического определения ионного состава поверхностных вод..	220
Selezenev R.V., Kantor G.Ya. Accuracy improving of potentiometric determination of ionic composition in surface water	225
Тиунова С.В., Ласточкина А.Н., Попкова Г.Н. Применение вольтамперометрического анализатора ТА-4 при анализе стандартных образцов материалов металлургического производства	230
Tiunova S.V., Lastochkina A.N., Popkova G.N. Application voltammetric analyzer TA-4 in the analysis of reference materials ferrous metallurgy.....	233
<i>Информационное обеспечение в области стандартных образцов</i>	234
<i>Information support in the area of reference materials</i>	234
Агишева С.Т. Информационное обеспечение по стандартным образцам в России	235
Agisheva S.T. Providing information on reference materials in Russia	236
Анфилатова О.В. Базы данных межгосударственных аттестованных стандартных образцов и аттестованных стандартных образцов КОOMET	237
Anfilatova O.V. Database of international certified reference materials and certified reference materials of COOMET...	239
Тараева Н.С. Журнал «Стандартные образцы» - источник информационного обеспечения в области разработки, создания и применения стандартных образцов	241
Taraeva N.S. Magazine «Reference materials» - a source of information support in the field of development, creation and application of reference materials	243
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	245
ALPHABETICAL INDEX	247

**ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ
И ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ РАЗРАБОТКИ И СОЗДАНИЯ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
(продолжение)**

**GENERAL THEORETICAL AND PRACTICAL QUESTIONS
OF DEVELOPMENT AND CREATION OF REFERENCE
MATERIALS
(continued)**

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕОРИИ СОРБЦИИ ВОДЫ ТВЕРДЫМИ И СЫПУЧИМИ ВЕЩЕСТВАМИ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИК ИЗГОТОВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Медведевских М.Ю., Шеметова Н.А., Медведевских С.В., Сергеева А.С.

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

Данные изотерм абсорбции / десорбции традиционно используют для расчета характеристик дисперсных и пористых материалов, в том числе интегральной удельной поверхностной площади по методам Лэнгмюра и БЭТ, объема и размера пор, распределения объема и площади поверхности пор по их размерам и др. [1-6].

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования изотерм сорбции воды твердыми пористыми веществами и материалами для создания материалов заданной влажности. Предполагается, что на основании полученных результатов будут сформированы общие подходы, которые в дальнейшем можно будет использовать для подготовки материала стандартных образцов и исследования метрологических характеристик методик измерений. Возможность изучения сорбции воды, принимая во внимание основы теории сорбции газов, была рассмотрена в работе [7].

Изотерма сорбции воды (менее распространенное название – кривая равновесной влажности) представляет собой зависимость равновесной влажности материала от относительной влажности воздуха при определенной температуре. При этом начальная точка изотермы соответствует состоянию абсолютно сухого вещества, а конечная точка представляет собой гигроскопическую влажность.

Капиллярно-пористые вещества и материалы, выступающие объектами изучения влагометрии, являются мезопористыми (по классификации IUPAC) и, реже, макропористыми [1]. Для мезопористых веществ по классификации изотерм сорбции [7, 8] характерны изотермы типов IV и V, имеющие гистерезис между изотермами адсорбции и десорбции.

Анализ свойств пористых тел, их строения и происходящих в них процессов осуществляется с привлечением и разработкой модельных, часто априорных представлений о пористой структуре. Развитие экспериментальных методов и создание технологий синтеза новых материалов также сопровождается постоянным совершенствованием моделей пористых тел. Представления о поведении сорбата в адсорбционном слое на поверхности и в поровом пространстве играют значительную роль при описании изотерм сорбции.

На сегодняшний день для описания процесса адсорбции используют несколько теорий: теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и теория Браннауэра-Эммета-Теллера, отличающихся применимостью к различным системам [2]. Кроме того, существует много эмпирических и полуэмпирических моделей описания изотерм адсорбции на однородных и неоднородных поверхностях: модели Lewicki (Льюики), Halsey (Хелси), GAB (Гугенгейма — Андерсона — Де Бура), GDW (объединенная модель Дарси и Ватта) [9-16].

Исследование изотерм сорбции воды включает следующие этапы:

- исследование кинетики сорбции паров воды с целью определения необходимого количества времени для установления в системе равновесия;
- проведение измерений и построение изотерм паров воды в условиях возможной сорбции при сохранении структуры и свойств вещества;
- проверка соответствия полученных изотерм сорбции воды известным теориям сорбции;
- математическое описание изотерм сорбции паров воды для расчета условий получения твердых веществ и материалов заданной влажности.

При исследовании кинетики сорбции паров пробу абсолютно сухого материала выдерживали в климатической камере при максимальном значении относительной влажности воздуха 90 % и температуре 30 °С. Для определения времени установления равновесия ежедневно проводили измерения

влажности материала. Для построения изотерм сорбции пробу материала выдерживали в камере в течение установленного при изучении кинетики времени поочередно для каждой из точек равновесного давления: 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 60 %, 80 %, 90 % при температуре 30 °С.

В качестве примера на рис. 1 представлены полученные изотермы адсорбции / десорбции для угля активированного.

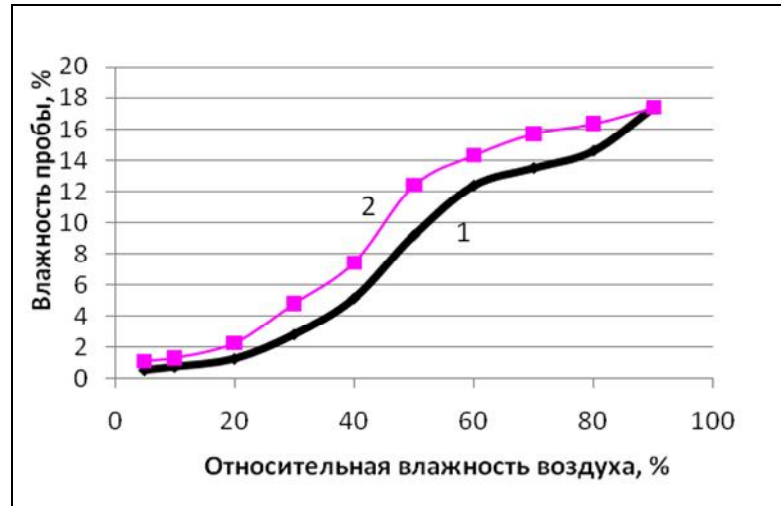


Рис.1 Изотерма адсорбции (1) и десорбции (2) паров воды на угле активированном при температуре 303,15 К

Активированный уголь представляет собой пористое вещество, получаемое из различных углеродсодержащих материалов органического происхождения, таких как древесный уголь, каменноугольный кокс, нефтяной кокс и др. Из-за наличия огромного количества пор уголь активированный обладает очень большой удельной поверхностью (от 500 до 1500 м²/г), что обуславливает его высокую адсорбирующую способность [6]. По своему поведению изотермы, представленные на рис.1, больше всего соответствуют изотермам IV типа [7, 8].

Для описания изотермы адсорбции были опробованы различные модели (БЭТ, модифицированное уравнение БЭТ, а также полиномы до 5 порядка). Уравнение БЭТ и модифицированное уравнение БЭТ являются непригодными для описания изотерм адсорбции угля активированного, т.к. имеют низкие значения коэффициента корреляции, равные 0,4. Уравнение Лэнгмюра не использовалось, т.к. форма полученной изотермы адсорбции не соответствует характерной для однослойной абсорбции. Полученные результаты обработки данных изотермы сорбции угля активированного показали, что наилучшим для описания адсорбционной ветви изотермы является полином 4-го порядка:

$$\varphi = - 0,005 \cdot W^4 + 0,232 \cdot W^3 - 3,070 \cdot W^2 + 18,47 \cdot W - 1,718 \quad (1)$$

На рисунке 2 представлена модель изотермы адсорбции паров воды на угле активированном при температуре 303,15 К.

Полученная зависимость (1) позволяет рассчитывать параметры климатической камеры и время выдерживания для подготовки образцов угля активированного с заданной влажностью. Неопределенность задания влажности обусловлена несколькими источниками: неидеальностью выбранной модели (остаточная дисперсия) и характеристиками применяемого оборудования (неопределенность, возникающая вследствие непостоянства условий в климатической камере и неопределенность воспроизведения единицы массовой доли влаги на Государственном первичном эталоне массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах ГЭТ 173-2008 [17]). По результатам расчета расширенная неопределенность задания влажности в камере для угля активированного составляет около 3 % (при коэффициенте охвата $k=2$). Аналогичные результаты были

получены для магнезии (калийно-магниевого минеральное удобрение), зерна пшеницы, порошка стирального.

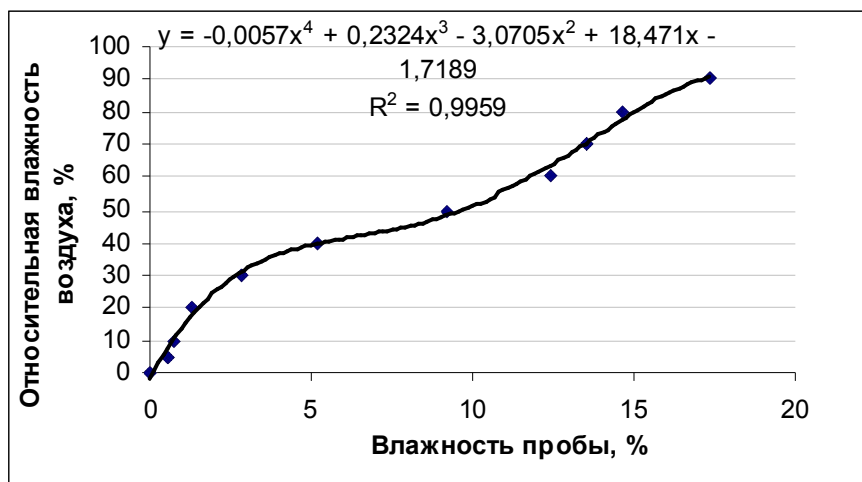


Рис. 2 Модель изотермы адсорбции паров воды на угле активированном при температуре 303,15 К

Таким образом, предложенный способ подготовки материала путем применения изотерм сорбции может быть использован при создании стандартных образцов следующим образом:

- горизонтальные участки на кривой адсорбции могут быть использованы для выбора условий увлажнения материала стандартных образцов для получения заданной влажности,

- горизонтальные участки на кривой десорбции могут быть использованы для выбора условий хранения влажных веществ, в том числе стандартных образцов.

Исходя из проведенных исследований и построенных математических моделей изотерм показано, что возможно эффективно управлять значениями влажности образцов в диапазоне от 0,5 до 30 %, варьируя значения относительной влажности в камере от 5 % до 90 %. Расширенная неопределенность задания в середине диапазона составляет 3-4 %. Предложенный способ позволяет получать материал с высокой однородностью. При этом стандартная неопределенность, характеризующая однородность материала по показателю влажности, сохраняется на уровне среднеквадратического отклонения (СКО) реального (исходного) материала, в то время как в случае увеличения влажности путем добавления в материал рассчитанного объема воды СКО резко возрастает, поскольку не удается добиться равномерности введения воды и достаточного перемешивания.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972. 126 с.
- [2] Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Москва: Мир, 1984.
- [3] De Bore J.H., Linsen B.G., Osinga The J, J. Catalysis, 4, 1965, p. 643.
- [4] De Boer J. H., in: «Surface Area Determination», Proc. Int. Symp., 1968 (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), Butterworths, London, 1970.
- [5] Гаврилов В.Ю., Фенелонов В.Б., Жейвот В.И., Шалаева М.Е., Кинетика и катализ, – Издательство МГУ, 1987, 959 с.
- [6] Фенелонов В.Б., Пористый углерод, – Издательство Новосибирск-95, 1995, с. 514.
- [7] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J. and Siemieniowska, T. IUPAC Recommendations 1984.
- [8] Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure & Appl. Chem., 1985, 603.
- [9] Furmaniak S., Terzyk A, Gauden P., Rychlicki G. Applicability of the generalised D'Arcy and Watt model to description of water sorption on pineapple and other foodstuffs // J. of Food Engineering. – 2007. – V 79, № 2. – P. 718 – 723.

- [10] Furmaniak S., Terzyk A., Goiembiewski R., Gauden P., Czepirski L. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity // J. of Food Engineering. - 2009. – V 42. - P 1203–1214.
- [11] Furmaniak S., Terzyk A., Gauden P. The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models // J. of Food Engineering. – 2007. – V. 82. – P. 528–535.
- [12] Debangana Choudhurya, Jatindra K. Sahub, G.D. Sharmaa. Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispathus*) shoots // J. Industrial Crops and Products. – 2011. – V. 33. – P. 211–216.
- [13] Panchev I.N., Slavov A., Nikolova Kr. On the water-sorption properties of pectin // J. Food Hydrocolloids. – 2010. – V. 24. –P. 763 - 769.
- [14] Enke D., Ruckriem M. Water vapour sorption on hydrophilic and hydrophobic nanoporous materials // J. Applied Surface Science. – 2010. – V. 256. – P. 5482–5485.
- [15] Stefanidou M. Methods for porosity measurement in lime-based mortars //J. Construction and Building Materials. – 2010. – V. 24. – P. 2572–2578.
- [16] Igathinathane C., Tumuluru J. S., Sokhansanj S., Bi X., Melin S., Mohammad E.. Simple and inexpensive method of wood pellets macro-porosity measurement // J. Bioresource Technology. - 2010. – V. 101. – P. 6528–6537.
- [17] Горшков В.В., Коряков В.И., Медведевских М.Ю., Медведевских С.В. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах / Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24–27.

EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF THE THEORY OF WATER SORPTION ON SOLID AND GRANULAR SUBSTANCES FOR THE DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIAL PREPARATION PROCEDURE

Medvedevskikh M.Y., Shemetova N.A., Medvedevskikh S.V., Sergeeva A.S.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel.:+ 7 343 350-60-63 e-mail: lab241@uniim.ru

Date of absorption / desorption isotherms are traditionally used to calculate the characteristics of the dispersed and porous materials, including integrated specific surface area by BET and Langmuir's methods, volume and size of pore, distribution volume and surface area of the pore on their size, etc. [1-6].

This paper is devoted to study the possibility of application of water sorption isotherms on solid porous substances and materials for the creation of materials with predetermined moisture content. It is assumed that on the basis of the results we will formulate general approaches which in the future can be used for material preparation of reference materials and study of the metrological characteristics of measurement procedure. The opportunity of the water sorption study of taking into account the principles of the theory of the gas sorption was considered in [7].

Water sorption isotherm (less common name - curve equilibrium moisture) represents the equilibrium moisture content dependent on the relative humidity at the specific temperature. Wherein the first point of the isotherm corresponds to absolutely dry substance and the end point is hygroscopic moisture.

The capillary-porous substances and materials, which are studied by science about moisture measurements, are mesoporous (according to IUPAC classification) and rarely macroporous [1]. In accordance with the sorption isotherms classification IV and V type isotherm having a hysteresis between adsorption and desorption isotherms are characteristic for mesoporous substances.

The analysis of porous materials properties, their structure and processes occurring in them is carried out with model using and developing, often priori notions about the porous structure. Development of experimental methods and the creation of technologies for the synthesis of new materials lead to the constant improvement of models of porous bodies. The knowledge the sorbate behavior in the adsorbed layer on the surface and in the pore space plays a significant role in the description of the sorption isotherms.

For today Langmuir's monolayer adsorption theory and Brunauer-Emmett-Teller (BET) theory are used to describe the adsorption process. They have different applicability to various systems [2]. In addition, there is a lot of empirical and semi-empirical models used to describe the adsorption isotherms on homogeneous and heterogeneous surfaces: Lewicki, Helsey, GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer), GDW (generalized D'Arcy and Watt) [9-16].

Study of the water sorption isotherms includes the following stages:

- study of water vapor sorption kinetics to determine the required amount of time to establish the equilibrium in the system;
- carrying out the measurements and the construction of the water vapor sorption isotherms under conditions of possible sorption while retaining the structure and properties of the substance;
- verification of conformity received water sorption isotherms to the known sorption theories;
- mathematical description of water vapor sorption isotherm to calculate the conditions for obtaining solid materials with predetermined moisture.

During the study of the vapor sorption kinetics the sample of absolutely dry material was kept in the climatic chamber at maximum relative humidity 90 % and a temperature 30 °C. To determine the time required to establish the equilibrium the material moisture content measurements were performed daily. To construct the sorption isotherms the material sample was kept in the chamber during the time found in the study of kinetics alternately for each point of the equilibrium pressure: 5 %, 10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 60 %, 80 %, 90 % at 30 °C.

As an example, Fig. 1 shows the obtained adsorption / desorption isotherms of activated carbon.

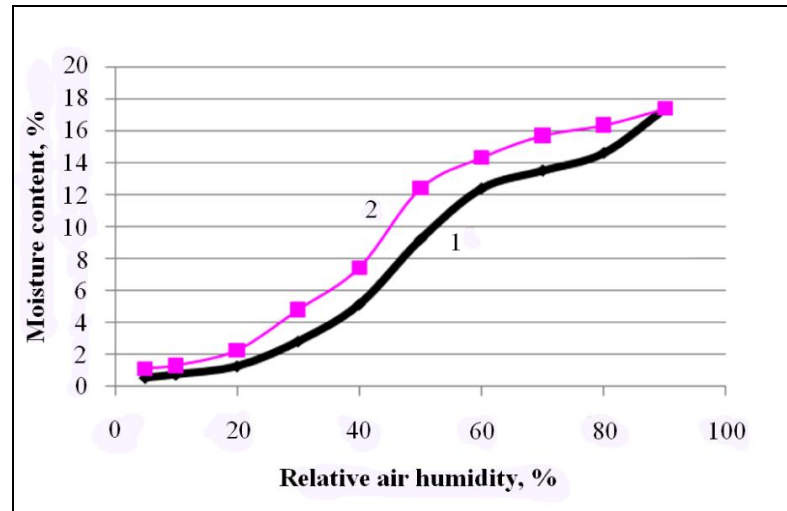


Fig. 1 The water vapor adsorption (1) and desorption (2) isotherm on activated carbon at a temperature of 303,15 K

Activated carbon is a porous material obtained from a variety of carbon-containing organic material, such as charcoal, coal coke, petroleum coke, etc. Because of the huge number of pore activated carbon has a very high specific surface area (from 500 to 1500 m²/g), which is responsible for its high absorption capacity [6]. According to the behavior the isotherm shown in Figure 1 are most suited to the IV type isotherms [7, 8].

To describe the adsorption isotherms the various models were tested (BET, modified BET equation and polynomials up to 5 order). BET equation and the modified BET equation are not suitable to describe the adsorption isotherms of activated carbon, as they have low correlation coefficient equal to 0.4. Langmuir's equation was not used because the shape of the obtained adsorption isotherm does not meet to typical shape for the single-layer absorption. Полученные результаты обработки данных изотермы сорбции угля активированного показали, что наилучшим для описания адсорбционной ветви изотермы является полином 4-го порядка:

The results of data processing of the sorption isotherms of activated carbon showed that 4 order polynomial is the most appropriate equation suited to describe the adsorption branch of the isotherm

$$\varphi = - 0,005 \cdot W^4 + 0,232 \cdot W^3 - 3,070 \cdot W^2 + 18,47 \cdot W - 1,718 \quad (1)$$

Figure 2 shows the model of the water vapor adsorption isotherms on activated carbon at a temperature of 303,15 K.

This dependence (1) allows to calculate the parameters of the climate chamber and the holding time to prepare the sample of activated carbon with a predetermined moisture content.

Uncertainty of the moisture content setting is caused by the several sources: the nonideality of the model chosen (residual dispersion) and the characteristics of the equipment used (the uncertainty that arises due to the conditions variability in the climate chamber and the uncertainty of reproducing the unit of moisture mass fraction on The State primary measurement standard of mass fraction and mass concentration of moisture in solid substances and materials GET 173-2008 [17]). According to the results expanded uncertainty of the moisture content setting in the chamber for activated carbon is about 3 % (coverage factor $k=2$). Similar results were obtained for magnesium (potassium-magnesium fertilizer), wheat grain, soap-powder.

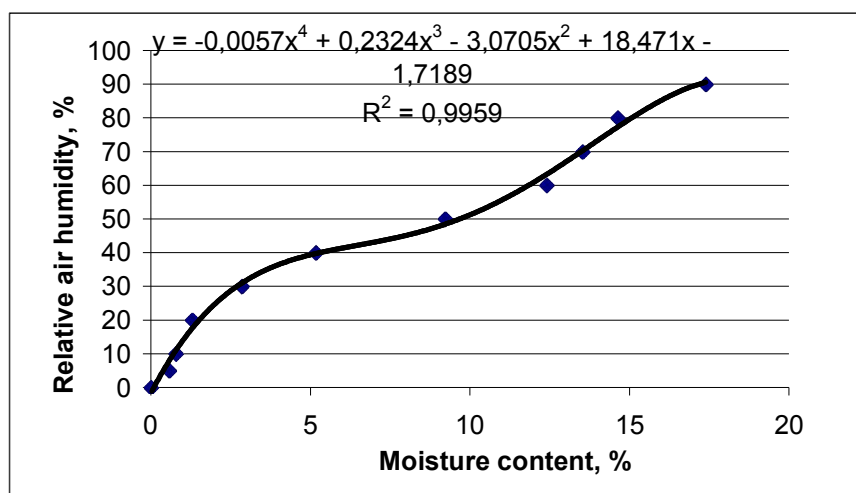


Fig. 2 The model of the water vapor adsorption isotherms on activated carbon at a temperature of 303,15 K

Thus, the suggested preparation method by the application of the sorption isotherms can be used to create the reference materials as follows:

- horizontal sections of the adsorption curve can be used to select the conditions of moistening the material to obtain the reference materials with desired moisture content,
- horizontal sections of the desorption curve can be used to select the storage conditions of wet substances, including reference materials.

Based on the researches carried out and the mathematical isotherms models constructed it was shown that it is possible to effectively manage the moisture content values of the samples in the range from 0.5 to 30 % by varying the relative humidity in the chamber from 5 % to 90 %. Expanded uncertainty the moisture content setting in the middle of the range is equal to 3-4 %. In this case standard uncertainty characterizing the uniformity of the material in moisture content remains at the level of standard deviation (SD) of a real (initial) material, while in case of increasing the moisture content in the material by adding the calculated amount of water SD increases dramatically because the uniform of the water introduction and sufficient stirring can not be achieved.

REFERENCES

- [1] Dubinin M.M. Adsorption and porosity. M.: VAHZ, 1972. 126 p.
- [2] Greg S., Sing K. Adsorption, surface area, porosity. Moscow: Mir, 1984.
- [3] De Bore J.H., Linsen B.G., Osinga The J, J. Catalysis, 4, 1965, p. 643.
- [4] De Boer J. H., in: «Surface Area Determination», Proc. Int. Symp., 1968 (eds. D. H. Everett and R. H. Ottewill), Butterworths, London, 1970.
- [5] Gavrilov V.Y., Fenelonov V.B., Zheyvot V.I., Shalaev M.E., Kinetics and Catalysis. Moscow State University Press, 1987, 959 p.
- [6] Fenelonov V.B. Porous carbon - Publishing Novosibirsk 95, 1995, p. 514.
- [7] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J. and Siemieniewska, T. IUPAC Recommendations 1984.
- [8] Reporting Physisorption Data for Gas Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure & Appl. Chem., 1985, 603.
- [9] Furmaniak S., Terzyk A, Gauden P., Rychlicki G. Applicability of the generalised D'Arcy and Watt model to description of water sorption on pineapple and other foodstuffs // J. of Food Engineering. – 2007. – V 79, № 2. – P. 718 – 723.
- [10] Furmaniak S., Terzyk A., Goiembiewski R., Gauden P., Czepirski L. Searching the most optimal model of water sorption on foodstuffs in the whole range of relative humidity // J. of Food Engineering. - 2009. – V 42. - P 1203–1214.
- [11] Furmaniak S., Terzyk A., Gauden P. The general mechanism of water sorption on foodstuffs – Importance of the multitemperature fitting of data and the hierarchy of models // J. of Food Engineering. – 2007. – V. 82. – P. 528–535.

- [12] Debangana Choudhurya, Jatindra K. Sahub, G.D. Sharmaa. Moisture sorption isotherms, heat of sorption and properties of sorbed water of raw bamboo (*Dendrocalamus longispatus*) shoots // *J. Industrial Crops and Products*. – 2011. – V. 33. – P. 211–216.
- [13] Panchev I.N., Slavov A., Nikolova Kr. On the water-sorption properties of pectin // *J. Food Hydrocolloids*. – 2010. – V. 24. –P. 763 - 769.
- [14] Enke D., Ruckriem M. Water vapour sorption on hydrophilic and hydrophobic nanoporous materials // *J. Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 5482–5485.
- [15] Stefanidou M. Methods for porosity measurement in lime-based mortars // *J. Construction and Building Materials*. – 2010. – V. 24. – P. 2572–2578.
- [16] Igathinathane C., Tumuluru J. S., Sokhansanj S., Bi X., Melin S., Mohammad E.. Simple and inexpensive method of wood pellets macro-porosity measurement // *J. Bioresource Technology*. - 2010. – V. 101. – P. 6528–6537.
- [17] Gorshkov V.V., Koryakov V.I., Medvedevskikh M.Y., Medvedevskikh S.V. The State primary measurement standard of mass fraction and mass concentration of moisture in solid substances and materials / *Measurement Technique*. 2010. No. 4. P. 24–27.

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА РАСТВОРОВ ИОНОВ СВИНЦА И НИКЕЛЯ

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

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 217-29-25

В настоящее время существует множество методов анализа химического состава веществ и материалов. Для измерений содержания металлов в научных и практических задачах, наибольшее распространение получили методы атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии ввиду очевидных преимуществ.

По мимо прочего все перечисленные методы так или иначе предполагают использование стандартных образцов (СО) состава веществ для установления градуировочной зависимости выходного сигнала соответствующих средств измерений от содержания определяемого компонента. Среди утвержденных типов СО растворов ионов металлов большую часть занимают СО выпускаемые в стеклянных ампулах с номинальной массовой концентрацией металла 1 г/дм³ и относительной погрешностью 1 %.

Такие характеристики этих СО указывают на несколько проблем связанных с их применением:

- относительная погрешность измерений массовой концентрации металлов в растворах веществ и материалах не может быть лучше 1 %;
- невозможно использовать гравиметрический метод приготовления градуировочных растворов без определения плотности СО;
- для оценки стандартной неопределенности аттестованного значения СО необходимо дополнительно использовать трансформирование распределений методом Монте-Карло;
- при хранении материал стандартного образца накапливает из стекла значительные для масс-спектрометрии примеси;
- при приготовлении градуировочных растворов для масс-спектрометрии нужно делать три и более разбавлений раствора СО;
- затруднено приготовление многоэлементных градуировочных растворов.

Актуальность решения обозначенных проблем обусловлена потребностью науки и промышленности в высокоточных измерениях содержания металлов в различных веществах и материалах. Одним из наиболее ярких примеров может служить производство и исследования состава высокочистых металлов и их сплавов для микроэлектроники, энергетического комплекса, микроэлектроники и аэрокосмической отрасли.

В одной из последних публикаций на эту тему [1] описана разработка СО состава растворов ионов редкоземельных металлов. Авторы предлагают некоторые решения обозначенных проблем:

- аттестованное значение содержания металла в материале СО выражается в виде массовой доли с указанием в паспорте плотности материала СО;
- в паспорте СО приведены ориентировочные значения массовой доли примесей в материале СО.

Такой подход к изготовлению СО состава растворов ионов металлов позволяет повысить точность приготовления градуировочных растворов применяя гравиметрический метод (по сравнению с волюмометрическим) и учитывать влияние возможных примесей в материале стандартного образца на результаты измерений. Помимо прочего известная плотность раствора предоставляет выбор потребителю СО между скоростью волюмометрического и точностью гравиметрического приготовления градуировочных растворов.

В 2013 г. силами специалистов лаборатории 251 ФГУП «УНИИМ» запланирована разработка и испытания высокочистых стандартных образцов состава растворов ионов свинца и никеля. Среди общих проблем на решение которых будет направлена текущая работа являются:

- выбор и испытания различных исходных соединений указанных металлов для производства СО;

- выбор и испытания растворителя (массовая доля основного вещества);
- выбор и испытания упаковки материала СО;
- выбор и опробование метода установления аттестованного значения СО.

Таким образом, планируется разработать образцы с низким содержанием сторонних примесей пригодные для градуировки атомно-абсорбционных, атомно-эмиссионных и масс-спектрометров с характеристиками точности (границы относительной погрешности; расширенная неопределенность) не превышающими 0,5 % отн.

Значительный вклад в погрешность и/или неопределенность СО состава растворов ионов металлов вносит стабильность их состава, которая в большей степени зависит не только от типа упаковки СО и от способа фасовки. Так при пламенной запайке стеклянных ампул испарение даже небольшого количества раствора оставшегося на стенках ампулы может привести к значимому изменению состава материала СО [1], а для полимерной тары характерна эмиссия растворителя через стенки и резьбовое соединение с крышкой. Обзор существующих в продаже видов упаковки жидких веществ, который показал широкое распространение стеклянной тары «под запайку» и полимерной тары с завинчивающимися крышками. Кроме этого на территории Российской Федерации представлен один из производителей полимерных ампул типа Strip Monodose (рисунок 1), которые представляют собой полые цилиндры с системой контроля вскрытия с одной стороны и запаиваемой второй стороной. Такая конструкция должна значительно снизить эмиссию растворителя.

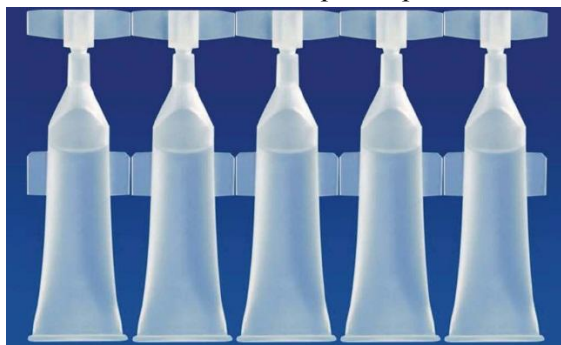


Рис. 1 Внешний вид ампул Strip Monodose

Предварительные исследования показали, что наиболее предпочтительным полимерным материалом для хранения кислотных растворов ионов металлов является полипропилен (PP) с толщиной стенок более 0,5 мм. Учитывая особенности применения СО растворов ионов металлов, рассмотренные характеристики различных типов упаковки и опыт применения стеклянных ампул, для дальнейших исследований выбраны ампулы Strip Monodose номинальным объемом 10 см³.

Считаю важным отметить, что в конструкции ампул предусмотрена укупорка после вскрытия с помощью специальных колпачков. Этот факт позволяет провести дополнительные исследования стабильности СО после вскрытия ампулы и оценить срок хранения после вскрытия. Такие данные улучшат потребительские качества СО.

Если тип упаковки влияет на сохранность СО, то исходные материалы для приготовления растворов ионов металлов напрямую определяет качество раствора на предмет наличия примесей и как следствие возможность его применения для приготовления многоэлементных градуировочных растворов. Собственно, это и послужило одним из импульсов к проведению такой работы, т.к. преимущества одновременного измерения содержания большого количества элементов сложно реализовать применяя одноэлементные градуировочные растворы. Применительно к измерениям массовой доли основного вещества в чистых металлах по схеме 100 % минус примеси, можно отметить значительное сокращение затрачиваемого времени на измерения при использовании многоэлементной градуировки.

Принимая во внимание возможные загрязнения от растворителя выбор исходного материала для приготовления СО склоняется в сторону чистого металла с массовой долей основного вещества 99,99 %. Однако для исследований выбраны также соли свинца и никеля высокой чистоты для оценки экономической составляющей производства СО и более детального сравнения качественных характеристик их растворов.

Окончательный выбор исходного вещества планируется сделать после анализа примесей методом масс-спектрометрии и при опробовании метода установления аттестованного значения СО основанного на сличении разработанных образцов с высокоточными СО НИСТ (NIST SRM) [2].

В конце 2012 г. силами специалистов лаборатории 251 была завершена работа по созданию государственного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196-1-2012. Эталон представляет собой комплекс технических средств позволяющих воспроизводить единицу массовой доли металлов в твердых материалах с относительной погрешностью (расширенной неопределенностью) от 0,05 % и в жидких материалах – от 1,0 %. Такие характеристики ориентированы на воспроизведение единицы массовой доли в матричных образцах, где значительное влияние на точность оказывают процедуры подготовки образцов и случайная составляющая погрешности измерений (стандартная неопределенность по типу А) при использовании градуировочной зависимости. Очевидно, что такое положение вещей не исключает недостатков описанных выше. Однако, возможности методов применяемых в эталоне значительно шире.

В общем случае к поставленной задаче лучше всего применим метод совместных (компаративных) измерений массовой доли определяемого компонента в растворе испытуемого образца и референтном растворе. В этом случае атомно-эмиссионный спектрометр из состава ГВЭТ 196-1-2012 можно использовать в качестве компаратора. Пример бюджета неопределенности, представленный в таблице 1, взят из эксперимента суть которого заключается в установлении отношения интенсивности эмиссии железа к интенсивности внутреннего стандарта (скандий) в референтном и анализируемом растворах.

Расчет массовой доли железа в анализируемом растворе произведен по формуле:

$$W = W_r \cdot \frac{I_a \cdot K_r}{I_r \cdot K_a}, \quad (1)$$

где I_r и I_a – относительные интенсивности эмиссии железа и внутреннего стандарта в референтном и анализируемом растворах соответственно;

K_r и K_a – коэффициенты гравиметрического разбавления референтного и анализируемого растворов соответственно;

w_r – массовая доля железа в референтном растворе, мг/г.

В описанном эксперименте проведены сличения NIST SRM 3126a (ГСО 9947-2011) с раствором ГСО 9497-2009, т.е. в качестве аналита был использован раствор с известной массовой долей железа. Полученные результаты показали пригодность выбранного метода ввиду незначимого отклонения полученного результата от известного по процедуре приготовления

На основании проведенных экспериментальных работ известно, что значения характеристик точности мало зависят от случайных изменений выходного сигнала, а матричные эффекты и процедура подготовки образца нивелируются при использовании чистых веществ в качестве исходных материалов СО. Из таблицы 1 видно, что основной вклад в суммарную стандартную неопределенность таких измерений вносит суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения массовой доли определяемого металла в референтном растворе.

Таблица № 1

Характерный бюджет неопределенности компаративных измерений

Тип	Источник	(мг/г)	%	df	k, P=0,95	Вклад, %
A	СКО результатов измерений массовой доли металла в референтном растворе	0,001	0,01	3	-	10
A	СКО результатов измерений массовой доли металла в анализируемом образце	0,001	0,01	3	-	10
B	Аттестованное значение массовой доли металла в референтном растворе	0,006	0,06	14	-	70
B	Приготовление растворов гравиметрическим методом	0,001	0,01	7	-	10
Суммарная стандартная неопределенность, u_c		0,006	0,06	20	-	-
$k, P=0,95$		-	-	-	2,09	-
Расширенная неопределенность		0,013	0,13	-	-	-

Накопленный опыт показывает, что обеспечить прослеживаемость аттестованного значения разрабатываемых СО можно в 2 стадии:

- на первой стадии единица массовой доли передается либо непосредственно референтному раствору при помощи использования одного из первичных методов либо путем гравиметрического приготовления раствора определяемого компонента из исходных веществ аттестованных этими методами;

- на второй стадии единица массовой доли передается от референтного раствора разрабатываемому СО процедурой компарирования на ГВЭТ 196-1-2012.

На первой стадии наиболее всего подходят методы кулонометрического титрования (титранты ГЭТ 176-2010), прямой кулонометрии и масспектрометрии с изотопным разбавлением по схеме 100 % минус примеси. Исходя из сроков и особенностей поставленной задачи выбран первый метод с ориентировочными значениями относительной погрешности (расширенной неопределенности) 0,2 – 0,3 %.

Итак, при дальнейших исследованиях необходимо добиться стабильности СО не превышающей 0,2 % для обеспечения заявленных характеристик точности и выяснить влияние процедуры приготовления материала СО на качественные характеристики получаемых растворов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лисиенко Д.Г. Стандартные образцы состава растворов ионов металлов для градуировки приборов с индуктивно-связанной плазмой / Д.Г. Лисиенко, М.А. Домбровская, М.Д. Лисиенко // Стандартные образцы. – 2010 – № 3 – С. 45-55.
- [2] Salit M.L. Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method / Marc L. Salit, Gregory C. Turk, Abigail P. Lindstrom, Therese A. Butler, Charles M. Beck II, Bruce Norman // Anal. Chem. – 2001. – 73. – 4821-4829

DEVELOPMENT AND CERTIFICATION OF HIGH-PURITY REFERENCE MATERIAL SOLUTIONS OF LEAD AND NICKEL

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

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 217 -29 -25

Currently, there are many methods of analysis of the chemical composition of substances and materials. For measurements of metals in scientific and practical tasks, the most widely used methods of atomic absorption, Atomic emission and mass spectrometry because of the obvious benefits.

Apart from other things, all these methods in one way or another involve the use of reference materials (RM) to set up according to the relevant output signal measuring of the content defined by the component. Among the approved types of solutions of metal ions occupy the most part manufactured in glass ampoules, nominal mass of metal concentration 1 g/dm³ and a relative error % 1.

These characteristics indicate some problems with their application:

-the relative accuracy of measurement of mass concentration of metals in solutions of substances and materials may not be better than 1%;

-You can't use the gravimetric method to make solutions without gauging the density determination;

-to evaluate the standard uncertainty of the certified value, you must use the transform of distributions of Monte Carlo;

-When storing the material standard sample accumulates significant glass for mass spectrometry impurities;

-When making gauging solutions for mass spectrometry have to do three or more dilutions with the solution;

-difficult making multi-element gauging solutions.

Relevance of decision identified problems due to the need of science and industry in high-precision measurements of metals in different substances and materials. One of the best examples of the production and study of high-purity metals and alloys for nanotechnology, microelectronics, energy and aerospace.

In one of the most recent publications on this topic [1] describes the development of CRM for composition of solutions of ions of rare-earth metals. The authors offer some solutions to the identified problems:

-certified value metal content in the material with is expressed as mass fraction, indicating the material density in the Passport;

-Passport with reference values are the mass fraction of impurities in the material.

This approach to the production of CRMs for composition of solutions of metal ions to increase the accuracy of the calibration solutions of making using the gravimetric method (compared to volumetric) and take into account the impact of possible impurities in the material standard of measurement results. Among other known density of the solution provides the user with volumetric and between speed precision gravimetric preparation of calibration solutions.

In 2013, 251 laboratory specialists of UNIIM planned development and testing of high-purity of reference materials of composition of solutions of lead and nickel. Among the common problems current work are:

-selection and test of different source of metals for the production of compounds;

-selection and test of solvent (fraction of total main substance);

-selection and testing of packaging material;

-selecting and testing method of the certified value.

Thus, it is planned to develop designs with low content of impurities, suitable for calibrating non-atomic-absorption, Atomic emission and mass spectrometers with characteristics of accuracy (relative error bounds; expanded uncertainty) not exceeding 0.5% RH.

A significant contribution to the accuracy and/or uncertainty with the solutions of metal ions introduced their stability, which increasingly depends not only on the type of packaging and packing method. So when the fiery glass ampoules programs evaporation of even small amounts of mortar on the walls of the remaining ampoules can lead to meaningful change in the composition of the material [1], and for polymer packaging is characterized by the emission of solvent through the wall and fitting the lid. A review of the existing sales types of packing liquids, which revealed widespread sealable glass containers «and» plastic containers with lids screwed up. In addition to the territory of the Russian Federation is one of the producers of polymeric Strip Monodose ampoules (Figure 1), which are hollow cylinders with opening control system on the one hand and weldable second party. This design should significantly reduce the emission of solvent.

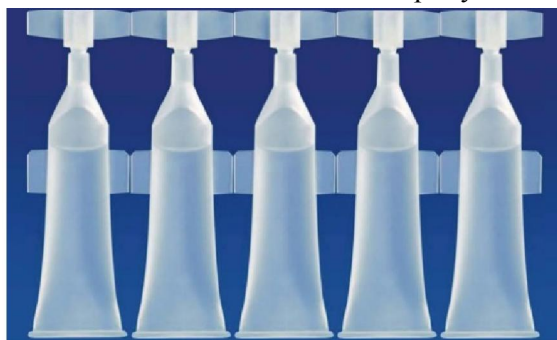


Figure 1 Strip Monodose ampoules

Preliminary investigations showed that the preferred storage polymer material for acid solutions of metal ions is polypropylene (PP) with a wall thickness of more than 0.5 mm. Given the characteristics of this RMs considered by the characteristics of the different types of packaging and glass vials, ampoules are selected for further research of Strip Monodose nominal volume 10 cm³.

I believe it is important to note that the design of the Strip Monodose is closing after opening with special caps. This fact allows to conduct further studies with stability once opened, vials and assess shelf life once opened. Such data will improve consumer qualities with.

If the type of packaging affects the safety of the starting materials for the preparation solutions of metal ions directly determines the quality of the solution for the presence of impurities and consequently the possibility of their use for making multiple gauging solutions. Actually, this was one of the pulses for such work because the advantages of simultaneous measurement of a large number of items are difficult to implement using Single element calibration solutions. In relation to the main substance mass fraction measurements in pure metals by 100% minus the impurities, significantly reducing the time it takes to measure when using multi-element calibrating.

Taking into account the possible contamination of the solvent selection of source material for making with leaning in the direction of pure metal with 99.99% basic substance. However, studies also are selected for lead and nickel salts of high purity to assess the economic component of production and a more detailed comparison of qualitative characteristics of their solutions.

The final choice of the parent is to be done after analysis of impurities by mass spectrometry and testing method of the certified value based on the matching of samples with high precision NIST SRM [2].

At the end of 2012, 251 laboratory specialists completed National standard instrument of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in liquid and solid substances and materials GVET -1-196-2012. The standard is a set of technical means to measure a mass fraction of metals in solid materials with a relative error (an expanded uncertainty) of 0.05% and liquid materials – from 1.0%. Such characteristics are focused on playing the unit mass fraction in matrix samples, which have a significant impact on the accuracy of sample preparation procedures and the random component of the measurement accuracy (standard uncertainty type A) using up dependencies. It is obvious that this situation precludes the deficiencies described above. However, the methods used in the standard is much wider.

In general, it is best to the task at hand is a joint technique (compare) measurements of mass fraction of component defined in the solution of the test sample and referent solution. In this case the Atomic emission spectrometer from the GVET 196-1-2012 can be used as a comparator. An example of the uncertainty budget, presented in table 1, taken from the experiment, the essence of which is to establish relations of iron emissions intensity to the intensity of the internal standard (scandium) in referent and analyzed solutions.

Table № 1

Typical uncertainty budget the comparative measurements

Type	Source	(mg/g)	%	df	k, P=0,95	Contribution%
(A)	RMS measurements of metal mass fraction in referent solution	0.001	0.01	3	-	10
(A)	RMS measurements of metal mass fraction in the analyzed sample	0.001	0.01	3	-	10
(B)	The certified value of the mass fraction of metal in solution referent	0.006	0.06	14	-	70
(B)	Preparation of solutions of a gravimetric method	0.001	0.01	7	-	10
The combined standard uncertainty u_c		0.006	0.06	20	-	-
$k, P=0,95$		-	-	-	2.09	-
Expanded uncertainty		0.013	0.13	-	-	-

Calculation of the mass fraction of iron analyzed solution have been calculated according to the formula:

$$W = W_r \cdot \frac{I_a \cdot K_r}{I_r \cdot K_a} \quad (1)$$

where I_r and I_a – relative intensity of emission of iron and internal standard in referent and analyzed solutions accordingly;

K_r and K_a – the reference gravimetric dilution factors referent and analyzed solutions accordingly;

w_r – is the mass fraction of iron in referent solution, mg/g.

In the experiment conducted comparisons of NIST SRM 3126a (GSO-9947-2011) with a solution of GSO 9497-2009, i.e. the analyte solution was used with a known mass of iron. The results showed the suitability of the method chosen, in view of the insignificant deviations result from the preparation procedure

On the basis of the carried out experimental works that attributes values depend on accuracy, little accidental changes of the output signal, and matrix effects and sample preparation procedures are leveled when using pure substances as raw materials. From table 1 we see that the main contribution to total standard uncertainty of such measurements is the combined standard uncertainty certified value mass fraction determined metal referent solution.

Experience has shown that to ensure traceability of certified value can be developed with in 2 stages:

-on the first stage mass fraction is transferred either directly through referent solution one of the primary methods by either gravimetric preparation of solution determined by ingredient from source materials certified by these methods;

-in a second stage unit mass fraction is transferred from the reference solution designed with the comparison procedure.

In the first stage, the most appropriate coulometric methods t and IDMS. Based on the timing and nature of this work, the first method to approximate values of relative error (an expanded uncertainty) of 0.2 – 0.3%.

So, if further research is necessary to achieve stability with no more than 0.2% of the claimed accuracy characteristics and determine the influence of making process material with the quality characteristics of solutions.

REFERENCES

- [1] D. Lisienko CRMs for composition of solutions of metal ions for calibrating devices with inductively coupled plasma/D.G. Lisienko, M.A. Dombrovskaya, M.D.Lisienko/Standard samples. – 2010 – No. 3 – s. 45-55.
[2] Salit M.L. Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method / Marc L. Salit, Gregory C. Turk, Abigail P. Lindstrom, Therese A. Butler, Charles M. Beck II, Bruce Norman // Anal. Chem. – 2001. – 73. – 4821-4829.

ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

Мошкова М.В., Лебедева М.И.

ФГУП «ВИМС»

119017, Российская Федерация, г. Москва, Старомонетный пер., д.31

тел: +7 495 950-33-85; e-mail: ncam_vims@mail.ru

Лабораторно-аналитические исследования являются необходимой составной частью процесса геологоразведочных работ (ГРР), их роль в решении различных геологических задач трудно переоценить. В результате выполнения работ по теме «Методическое обеспечение и совершенствование системы управления качеством аналитических работ с целью повышения достоверности результатов ГРР» был проведен анализ современного состояния лабораторно-аналитических исследований твердых полезных ископаемых (ТПИ) в геологической отрасли, в том числе: подготовки проб (измельчение и сокращение), химической подготовки проб, процедуры анализа, внутреннего и внешнего лабораторного контроля, наличие компетентного персонала, наличие современного оборудования и т.п. Что позволило получить реальную картину состояния лабораторно-аналитических исследований ТПИ и их метрологического обеспечения. Были выявлены и систематизированы основные недостатки в этой сфере. Одним из основных недостатков является отсутствие необходимой номенклатуры стандартных образцов ТПИ.

Существовавшая до середины 90-х годов XX века система обеспечения качества лабораторных исследований при ГРР, опиравшаяся на государственные предприятия в условиях полностью централизованного государственного финансирования, претерпела радикальные изменения при переходе к рыночным отношениям. Финансирование производства стандартных образцов (СО) ТПИ государством почти полностью прекратилось, коммерческих организаций, планомерно занимающихся производством образцов, не появилось. В настоящее время в отрасли производством СО ТПИ занимаются ФГУП «ВИМС», Бронницкая геолого-геохимическая экспедиция ФГУП «ИМГРЭ», ИГХ СО РАН, ОАО «ЗСИЦ», ОАО «Иргиредмет» и др. организации. Однако, обеспечить потребности отрасли в СО отечественными СО ТПИ, особенно СО руд благородных металлов и продуктов их переработки, удастся не более чем на четверть.

Недавно создана специализированная коммерческая организация по производству СО ТПИ – ООО «НТЦ «МинСтандарт», располагающая большими производственными мощностями. Насколько она сможет обеспечить отрасль покажет время.

Широко применяются СО зарубежного производства таких фирм как: Rocklabs, Geostat, Oreas и др. К сожалению, в силу различных причин, такие СО не всегда позволяют обеспечить качество выполнения лабораторных исследований ТПИ на необходимом уровне.

В последнее время значительно повысилась точность лабораторных исследований ТПИ за счет широкого внедрения в практику работы лабораторий современных методов и аппаратуры для анализа такими методами как: масс-спектральный (МС-ИСП) и атомно-эмиссионный с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), рентгенофлюоресцентный (РФА), инфракрасная спектрометрия и др. На сегодняшний день практически полностью отсутствуют современные многоэлементные СО руд для методов МС-ИСП, АЭС-ИСП и РФА. При реализации некоторых методов точность анализа достигает 1-2 %. В связи с этим возникает задача снижения погрешности аттестованного значения СО.

ФГУП «ВИМС» в качестве отраслевой службы СО регулярно проводит анализ данных по состоянию базы СО ТПИ. По результатам анализа оформляются отчеты для ГССО и формируются предложения по разработке СО ТПИ. Кроме того, ФГУП «ВИМС» на протяжении многих лет ведет Отраслевой реестр СО ТПИ. Включение информации по разработанному СО в отраслевой реестр совершенно бесплатное и проводится по результатам экспертизы на соответствие отраслевым требованиям.

PRODUCTION OF THE CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF SOLID MINERALS

Moshkova M., Lebedeva M.

FGUP «VIMS»

31, Staromonetny per., Moscow, 109017 Russia
tel:+7 (495) 950-33-85; e-mail: ncam_vims@mail.ru

Laboratory tests are necessary part of the process of geological exploration (GE) and their role for solving the GE problems is very high. The research work «The methodical maintenance and improvement of the quality management system of analytical work for improving the reliability of the results of exploration works» has been done. As a result, the analysis of the current state of laboratory and analytical investigations of solid minerals (SM) in geology was conducted. That analysis include: sample preparation (crushing and reduction), chemical sample preparation, analytical procedures, internal and external laboratory testing, the availability of qualified personnel, the availability of modern equipment, etc. This is one the ways to get a real picture of the laboratory and analytical investigations of SM and their metrological assurance. The major nonconformities in this area have been identified and systematize. Absence of the necessary number of the Certified Reference Materials (CRMs) of Solid minerals is one of the major nonconformity.

Quality assurance of laboratory investigations of EW has undergone radical changes during the transition to the market economy. This system was based on the state-owned enterprises which had fully centralized government funding and existed until the middle of 90's of the 20th century. State funding of the production of certified reference materials of solid minerals is almost completely stopped. Such organizations as the FSUE «VIMS», the Bronnitskaya geological and geochemical expedition FSUE «IMGRE», the Open Joint Stock Company «ZSITS», the Open Joint Stock Company «Irgiredmet» and other organizations are engaged in the development of geological branch CRMs for today. However, it is impossible to fully ensure the geology branch by domestic CRMs, especially by samples of precious metals ores and their products.

The special commercial enterprise for the CRMs of solid minerals production was recently created. Its name is the Limited Liability Company « Scientific and Technical Centre «Mineral Standards» and it has large production facilities. As far as it can to ensure the branch remains to be seen.

Widely used CRMs of foreign production such companies as: Rocklabs, Geostat, Oreas etc. Unfortunately, such examples do not always allow to provide the quality of the laboratory testing of solid minerals at the appropriate level.

Nowadays, the accuracy of laboratory investigations of solid minerals has considerably increased due to the widespread introduction into the practice of modern laboratory methods and equipment for analysis, for example, mass spectrometry (ICP-MS) and atomic emission with inductively coupled plasma (ICP-AES), X-ray fluorescence (XRF), infrared spectrometry, etc. Modern multi-element CRMs of ores almost entirely absent for ICP-MS, ICP-AES and XRF methods. An accuracy analysis reaches 1 – 2 % for some methods. As a result, there arises the problem of reducing the error of CRM certified value.

The FSUE «VIMS» is regularly analyze the data of the CRMs of solid minerals. According to the analysis, reports for public service of CRMs are issued and proposals for the development are generated. In addition, the FSUE «VIMS» keeps the database of geological branch CRMs for many years. The information about the newly developed CRMs is include to the database on the basis of an examination for compliance with geological branch requirements for free.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ПРЕДПРИЯТИЙ, ОТРАСЛЕЙ. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

Остапук Л.П.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 350-24-68

Стандартные образцы категорий «отраслевой стандартный образец» (далее - ОСО) и «стандартный образец предприятия» (далее - СОП) по ГОСТ 8.315 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения» являются наиболее многочисленной группой стандартных образцов, применяемых в Российской Федерации. При проведении работ, не относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, ОСО и СОП применяются для градуировки, калибровки средств измерений, оценки пригодности (валидации) методик измерений, аттестации методик измерений, контроля точности измерений, периодической аттестации испытательного оборудования, в качестве образцов для контроля при проведении внутрилабораторного контроля результатов испытаний продукции и др.

Учитывая многочисленные работы, проводимые специалистами испытательных, аналитических лабораторий с применением ОСО и СОП, а также необходимость формирования условий обеспечения единства, сопоставимости результатов измерений, обеспечения метрологической прослеживаемости, необходимо формирование современных требований к ОСО и СОП, используемых для воспроизведения, хранения и передачи единицы величины, характеризующей состав или свойство вещества (материала).

В соответствии с планом национальной стандартизации взамен документа МИ 2608-2000 «ГСИ. Содержание и оформление технической документации на отраслевые стандартные образцы и стандартные образцы предприятий. Общие требования», ряд положений которого требовали пересмотра и дополнений для приведения их в соответствие с современными требованиями к стандартным образцам и компетентности их изготовителей, разработан ГОСТ Р «Стандартные образцы предприятий, отраслей. Общие требования».

Целью разработки вышеназванного стандарта является:

- установление общих требований к стандартным образцам материалов (веществ) категорий ОСО и СОП при их производстве, утверждении, применении и надзоре за их выпуском и применением;

- гармонизация требований к стандартным образцам, изготовленным на предприятиях и в отраслях Российской Федерации, применяемым вне сфер государственного регулирования обеспечения единства измерений, с международными требованиями к стандартным образцам, установленными Руководством ИСО 34, а также необходимость метрологической прослеживаемости СОП и ОСО в целях обеспечения единства измерений.

Стандарт связан с международными документами:

-Руководство ИСО 34:2009 «Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов» (ISO Guide 34:2009);

- Руководство ИСО 35:2006 «Стандартные образцы. Общие и статистические принципы аттестации» (ISO Guide 35:2006);

- Руководство ИСО 31:2000 «Стандартные образцы. Содержание сертификатов и этикеток» (ISO Guide 31:2000).

В стандарте применены термины и определения «стандартный образец» и «аттестованный стандартный образец» в соответствии с Международным словарем по метрологии «Основные и общие понятия и соответствующие термины» (VIM 3) , (Руководство ИСО/МЭК 99:2007) и Руководством ИСО 30:1992 (ISO Guide 30:1992) / Изменение 1:2008 к Руководству ИСО 30:1992.

Документ предназначен для специалистов, занимающихся разработкой, выпуском из производства и применением стандартных образцов категорий ОСО и СОП, для специалистов метрологических служб ведомств, юридических лиц и объединения юридических лиц и экспертов по аккредитации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон Российской Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»
- [2] Положение о Государственной службе стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (Постановление Правительства Российской Федерации от 2 ноября 2009 г. № 884)
- [3] ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения
- [4] ГОСТ Р 8.810-2012 ГСИ. Стандартные образцы. Программа и методики определения метрологических характеристик стандартных образцов. Основные положения
- [5] ГОСТ Р 8.691-2010 (ISO Guide 31:2000, MOD) ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток
- [6] ГОСТ Р 8.694-2010 (ISO Guide 35:2006, MOD) ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие и статистические принципы определения метрологических характеристик стандартных образцов
- [7] ГОСТ Р XXX (ISO Guide 34:2009, MOD) ГСИ. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов
- [8] Р 50.2.005-2000 Рекомендации по метрологии ГСИ. Метрологический надзор за выпуском и применением стандартных образцов. Содержание работ при проверках

REFERENCE MATERIALS OF PLANTS, BRANCHES. GENERAL REQUIREMENTS

Ostapuk L.P.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 350-24-68

Reference materials of the categories «branch reference material» and (hereinafter referred to as «BRM») and «in-plant reference material» (hereinafter referred to as «PRM») according to GOST 8.315 «GSI. Reference materials for composition and properties of substances and materials. Basic concepts» are the most numerous group of reference materials, used in the Russian Federation. When carrying out the works outside the scope of state regulation of ensuring the uniformity of measurements, BRMs and PRMs are used for graduation of measurement instruments, validation of measurement procedures, certification of measurement procedures, control of measurement accuracy, periodic certification of testing equipment, as test samples for interlaboratory control of product test results, etc.

Taking into consideration numerous works, carried out by specialists from testing, analytical laboratories using BRMs and PRMs, as well as the need to provide conditions of ensuring the uniformity and compatibility of measurement results, establishing metrological traceability, it is necessary to form modern requirements for BRMs and PRMs, used for the reproducibility, storage and transfer the units of the quantity, characterizing composition or property of substance (material).

In accordance with the plan of national standardization in lieu of the document MI 2608-2000 «GSI. The content and drawing up technical documentation for branch and in-plant reference materials. General requirements», which needed revision and supplement to bring it in line with modern requirements for reference materials and the competence of their producers, GOST R «Branch and in-plant reference materials. General requirements» was developed.

The development of the above-mentioned standard is aimed at:

- the establishment of general requirements for reference materials of BRM and PRM categories during their production, approval, use and supervision over their release and use;
- harmonization of requirements for reference materials, produced by plants and branches of the Russian Federation and used outside the scope of state regulation of ensuring the uniformity of measurements with international requirements for reference materials, specified in ISO Guide 34;
- the need for metrological traceability of BRMs and PRMs to ensure the uniformity of measurements:

The standard is related to international documents:

- ISO Guide 34:2009 «General requirements for the competence of reference material producers»;
- ISO Guide 35:2006 «Reference materials – General and statistical principles for certification»;
- ISO Guide 31:2000 «Reference materials – Contents of certificates and labels», this Guide uses the terms and definitions «reference material» and «certified reference material» in compliance with International vocabulary of general and basic terms in metrology (VIM), 1993 and ISO Guide 30:1992.

The document is intended for specialists, engaged in the development, release and use of reference materials of BRM and PRM categories, for specialists of metrological services of executive departments, legal entities and associations of legal entities and experts on accreditation.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Federal Law of the Russian Federation of 26 June 2008 № 102-ФЗ «On ensuring the uniformity of measurements»
- [2] The Regulations on State service of reference materials for composition and properties of substances and materials (Decree of the Government of the Russian Federation of 2 November 2009 № 884)
- [3] GOST 8.315-97 GSI. Reference materials for composition and properties of substances and materials. Basic concepts
- [4] GOST R 8.810-2012 GSI. Reference materials. Programme and procedure for the determination of metrological characteristics of reference materials. Basic concepts
- [5] GOST R 8.691-2010 (ISO Guide 31:2000, MOD) GSI. Reference materials (substances). Contents of passports and labels
- [6] GOST R 8.694-2010 (ISO Guide 35:2006, MOD) GSI. Reference materials (substances). General and statistical principles for the determination of metrological characteristics of reference materials

[7] GOST R XXX (ISO Guide 34:2009, MOD) GSI. General requirements for the competence of reference material producers

[8] R 50.2.005-2000 Recommendations of metrology GSI. Metrological supervision over the release and use of reference materials. Content of inspection works

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В СТАНДАРТНОМ ОБРАЗЦЕ ВОДЫ ОЗЕРА БАЙКАЛ

Парадина Л.Ф.¹, Сутурин А.Н.¹, Ложкин В.И.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Лимнологический институт СО РАН
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Улан-Баторская, д. 3
тел.: +7 3952 42-64-09 e-mail: paradina@lin.irk.ru

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии СО РАН
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А, тел: +7 3952 42-68-23

Системы научного управления состоянием окружающей среды, формирующиеся в современном мире, включают как важнейшее начальное звено наблюдение и оценку водных экосистем. Получение информации о химическом составе воды имеет определяющее значение при химическом и экологическом мониторинге водоемов и прогнозе качества источников питьевого водоснабжения. Однако широко используемые синтетические стандартные образцы (СО) не могут полностью отразить специфику матричного состава вод, что вносит погрешности в результаты анализа. Создание стандартного образца состава байкальской воды в соответствии с международными требованиями к стандартным образцам объектов окружающей среды было инициировано директором ЛИИ СО РАН академиком РАН Грачевым М.А.

При разработке стандартного образца использованы многолетние гидрофизические, гидрохимические и гидробиологические исследования Лимнологического института СО РАН [1-3], методики создания стандартных образцов, систематизированные в монографии [4], а также схемы, предложенные в публикациях [5-11]. В результате проведенных работ обоснована возможность создания СО природной воды с сохранением матричного состава, выполнены научно-исследовательские и экспериментальные работы по разработке и изготовлению стандартного образца [12-14].

В данном сообщении представлены новые данные по содержанию Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, P3, Hf, W, Re, Tl, Pb, U в разрабатываемом стандартном образце, оценены однородность материала СО для этих компонентов и их сертификационные характеристики.

В качестве экспериментального экспрессного метода для оценки характеристик однородности СО использован метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Измерения выполнены на масс-спектрометре высокого разрешения с магнитным сектором ELEMENT2 (Finnigan MAT, Bremen, Germany), который позволяет регистрировать сигнал при трех различных разрешениях: низком (LR)-300, среднем (MR)-4000 и высоком (HR)-10000 М/ΔМ. Изотопы элементов выбраны таким образом, чтобы учесть возможные эффекты от изобарных и молекулярных ионов других элементов. LR and/or MR режимы были использованы для различных изотопов. В случае, когда применялись оба разрешения одновременно, в качестве результата брали среднюю величину.

Сопоставление параметра неоднородности с допустимой погрешностью аттестации СО (Δ_D), рассчитанной по данным [8], приведено в табл. Из таблицы видно, что выбранные элементы находятся в зоне надежных величин $\sigma_{\text{НО,г}}/\Delta_D$ т.е. погрешность неоднородности меньше $1/3 \Delta_D$. Следовательно, согласно [7], материал СОП можно считать однородным по данным элементам.

Таблица.

Оценка однородности стандартного образца состава воды оз. Байкал (k=10, n=2, P=0.95)

Элемент	F _{exp}	σ _{НО,r} , %	σ _{НО,r} / Δ _D	Элемент	F _{exp}	σ _{НО,r} , %	σ _{НО,r} / Δ _D
Be	14.19	10.75	0.22	Gd	24.69	12.62	0.25
Ga	2.12	7.45	0.15	Tb	0.46	32.82	0.32
Ge	1.92	11.01	0.22	Dy	1.40	16.59	0.32
Y	1.67	5.41	0.11	Ho	1.20	24.82	0.32
Nb	3.86	15.95	0.32	Er	0.40	15.32	0.31
Cs	3.75	7.15	0.14	Tm	1.57	26.23	0.32
La	10.55	16.25	0.32	Yb	2.85	11.28	0.23
Ce	13.63	9.80	0.20	Lu	0.03	34.26	0.32
Pr	4.12	11.12	0.22	W	1.25	7.87	0.16
Nd	8.91	9.16	0.18	Re	7.49	7.33	0.15
Sm	6.23	10.79	0.22	Tl	3.15	11.19	0.22
Eu	0.93	18.48	0.32				

Примечание. Табличное значение коэффициента Фишера $F_{9,10,0.95} = 3.0$.

Для получения сертификационных характеристик микроэлементов были проведены межлабораторные испытания, в которых приняли участие 11 лабораторий (6 - России и 5 - зарубежья). В качестве аналитических использованы следующие методы: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, пламенная атомно-абсорбционная спектроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией. По данным межлабораторного эксперимента образец байкальской воды по 9 выбранным компонентам (V, Cr, Mn, Co, Ni, Y, Sb, Pb, U) был аттестован как стандартный образец института, а концентрации 7 компонентов (Be, Sc, Ti, Zr, Cd, Sn, Cs, Hf) были определены приближенно, как информационные величины. Если учесть результаты, опубликованные в [13, 14], то общее число сертифицированных компонентов в стандартном образце байкальской воды равно 24 (pH, HCO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻, Cl⁻, Li, Na, Mg, K, Ca, V, Cr, Mn, Co, Ni, As, Rb, Sr, Y, Mo, Sb, Ba, Pb, U).

Предлагаемый стандартный образец воды озера Байкал отражает специфику матричного состава гидрокарбонатнокальциевых вод, к которым относятся воды многих рек и озер мира, а также дождевые воды. Это новый тип стандартного образца природных вод, сбалансированный по широкому спектру макро- и микроэлементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К.К. Вотинцев, Гидрохимия озера Байкал. М.: Из-во АН СССР, 1961. 311 с.
- [2] К.К. Вотинцев, И. Б. Мизандронцев, О проекте стандарта показателей качества вод озера Байкал, в «Круговорот вещества и энергии в водоемах. Геохимия и донные отложения», 5 (1981), Иркутск, с. 26-28.
- [3] М.А. Грачев, А.Н. Сугурин, В.В. Авдеев и др. Пат. 2045478. Россия, 1995.
- [4] С.В. Лончих, Л.Л. Петров, Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. 1988. 277 с.
- [5] ГОСТ 8.315-97. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. Минск, 1998.
- [6] ГОСТ 8.531-85. Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов. Москва, 1986.
- [7] ОСТ 41-08-252-85. Стандартные образцы предприятия. Разработка, аттестация и утверждение. Москва, 1986.
- [8] ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. Москва, 1988.
- [9] ГОСТ 8.532-85. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Порядок межлабораторной аттестации. Москва, 1987.

- [10] The certification of the contents of Cd, Cu, Pb, Mo, Ni and Zn in sea water CRM 403, Commission of the European Communities Community Bureau of Reference, Directorate-General Science, Research and Development, 1992.
- [11] P. Quevauviller, K. Andersen, J. Merry, H. van der Jagt, // *Sci. Total Environ.* 1998, V. 200, № 2-3. P. 223-234.
- [12] А.Н. Сутурин, Л.Ф. Парадина, В.Н. Эпов, А.Р. Семенов, В.И. Ложкин. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2002. Т 10, № 4. С. 475-484.
- [13] A.N. Suturin, L.F. Paradina, V.N. Epov, A.R. Semenov, V.I. Lozhkin., L.L. Petrov. // *Spectrochimica Acta Part B.* 2003. V. 58, № 2. P. 277-288.
- [14] М.А. Грачев, В.М. Домышева, Т.В. Ходжер, И.В. Коровякова и др. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2004. Т. 12, № 4. С. 417-429.

TRACE ELEMENTS IN REFERENCE SAMPLE OF LAKE BAIKAL WATER

Paradina L.Ph.¹, Suturin A.N.¹, Lozhkin V.I.²

¹Limnological Institute SB RAS
664033, Russia, Irkutsk, Ulan-Batorskaya St, 3
Tel.: +7 3952 42-64-09 e-mail: paradina@lin.irk.ru

²Institute of Geochemistry SB RAS
664033, Russia, Irkutsk, Favorsky St., 1A, Tel.: +7 3952 42-68-23

Systems of scientific management of environment state, which are formed in contemporary world, include both observation and assessment of the water ecosystems as an important initial factor. Information on the chemical composition of water is of great importance for chemical and ecological monitoring of reservoirs and for predicting the quality of drinking water sources. Commonly used synthetic reference samples (RS) cannot completely reflect the specific character of matrix water composition, which causes errors in the results of analysis. The creation of reference samples of Lake Baikal water composition according to international requirements to reference samples of environment objects was initiated by M.A. Grachev, Director of Limnological Institute of Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (SB, RAS).

During the development of this reference material, long-term hydrophysical, hydrochemical and hydrobiological measurements were made by the Limnological Institute SB of RAS [1-3], and procedures were employed similar to those used for the preparation of other reference materials [4-11]. As a result of the work performed, there appeared a possibility for the formation of RS of natural water with the preservation of its matrix composition, and there were fulfilled scientific research and experimental surveys on elaboration and preparation of a reference sample [12-14].

In this report the new data for Be, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, TR, Hf, W, Re, Tl, Pb, U in RS are presented, and certified characteristics and homogeneity for these components are estimated.

Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) was chosen as the experimental proximate technique to estimate homogeneity of the RS. Samples were analyzed by highly sensitive analytical technique with magnetic sector: ELEMENT2 (Finnigan MAT, Bremen, Germany), which allows to register the signal in three different resolution: low (LR)-300, average (MR)-4000 and high (HR)-10000 M/ Δ M. The isotopes of elements were selected regarding possible effects on their analytical signal of isobar and molecular ions of other elements. LR and/or MR modes were used for different isotopes. In case when both modes were applied the average was taken as a result.

The resulting inhomogeneity uncertainties are given in Table. For all the elements to be certified, estimated relative value of inhomogeneity parameter $\sigma_{HO,r}$ was less than third of the maximum permissible uncertainty, Δ_D , for the certified value. The value of Δ_D was calculated from the uncertainty standards of indices measurements of the composition of natural waters [8]. Hence, according to [7], RS material can be considered as homogeneous in these components, and it is possible to ignore σ_{HO} in establishing the overall uncertainty Δ_{RS} of the certified value.

Table.

**Results of inhomogeneity error estimates of elements of Baikal water reference sample
(k=10, n=2, P=0.95)**

Element	F _{exp}	σ _{НО,r} , %	σ _{НО,r} / Δ _D	Element	F _{exp}	σ _{НО,r} , %	σ _{НО,r} / Δ _D
Be	14.19	10.75	0.22	Gd	24.69	12.62	0.25
Ga	2.12	7.45	0.15	Tb	0.46	32.82	0.32
Ge	1.92	11.01	0.22	Dy	1.40	16.59	0.32
Y	1.67	5.41	0.11	Ho	1.20	24.82	0.32
Nb	3.86	15.95	0.32	Er	0.40	15.32	0.31
Cs	3.75	7.15	0.14	Tm	1.57	26.23	0.32
La	10.55	16.25	0.32	Yb	2.85	11.28	0.23
Ce	13.63	9.80	0.20	Lu	0.03	34.26	0.32
Pr	4.12	11.12	0.22	W	1.25	7.87	0.16
Nd	8.91	9.16	0.18	Re	7.49	7.33	0.15
Sm	6.23	10.79	0.22	Tl	3.15	11.19	0.22
Eu	0.93	18.48	0.32				

Note. The table value of Fisher's coefficient $F_{9,10,0.95} = 3.0$.

Compositional data for Baikal water were obtained from an interlaboratory analytical program (IAP). A total of 11 laboratories (6 Russian and 5 foreign) were involved in this IAP. Analytical data were obtained for 39 components by inductively coupled plasma mass-spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, and atomic absorption spectrometry. The IAP data allowed for the certification of 9 these components (V, Cr, Mn, Co, Ni, Y, Sb, Pb, U), to be used as an institutional standard, and 7 components (Be, Sc, Ti, Zr, Cd, Sn, Cs, Hf) were determined more approximately as information values. If take into account the data provided in [13, 14], that the reference sample of Lake Baikal deep water has been certified for 24 components (pH, HCO₃⁻, SO₄²⁻, F⁻, Cl⁻, Li, Na, Mg, K, Ca, V, Cr, Mn, Co, Ni, As, Rb, Sr, Y, Mo, Sb, Ba, Pb, U).

The proposed reference sample (RS) of Lake Baikal deep water has a matrix composition consisting of hydrocarbonate and calcium waters, a composition that is typical of many rivers and lakes of the world, as well as rain water. This is a new type of reference sample composed of natural water with a wide spectrum of macro- and microelements.

REFERENCES

- [1] K.K. Votintsev. Hydrochemistry of Lake Baikal. M.: Izd-vo AN SSSR, 1961. 311 p.
- [2] K.K. Votintsev, I.B. Mizandrontsev. On project of indices standard of quality of Lake Baikal waters. Circulation of substance and energy in reservoirs. Geochemistry and Bottom Sediments, 5 (1981), Irkutsk, 26.
- [3] Patent No. 20455478 RF, 1995.
- [4] S.V. Lontsikh, L.L. Petrov. Reference samples of environment media composition. Novosibirsk: Nauka, 1988. 277p.
- [5] GOST 8.315-97. Reference samples of composition and properties of substances and materials. Main regulations. Minsk, 1998.
- [6] GOST 8.531-85. Homogeneity of reference samples of composition of dispersed materials. Moscow, 1986.
- [7] OST 41-08-252-85. Reference samples of enterprise. Elaboration, certification and ratification. Moscow, 1986.
- [8] GOST 27384-87. Water. Norms of error in measurements of indices of composition and properties. Moscow, 1988.
- [9] GOST 8.532-85. Reference samples of composition of substance and materials. Rules of inter-laboratory certification. Moscow, 1987.

- [10] The certification of the contents of Cd, Cu, Pb, Mo, Ni and Zn in sea water CRM 403, Commission of the European Communities Community Bureau of Reference, Directorate-General Science, Research and Development, 1992.
- [11] P. Quevauviller, K. Andersen, J. Merry, H. van der Jagt. // *Sci. Total Environ.* 1998. V. 200, № 2-3. P. 223-234.
- [12] A.N. Suturin, L.F. Paradina, V.N. Epov, A.R. Semenov, V.I. Lozhkin. // *Chemistry for sustainable development.* 2002. V 10, № 4. P. 475-484.
- [13] A.N. Suturin, L.F. Paradina, V.N. Epov, A.R. Semenov, V.I. Lozhkin., L.L. Petrov. // *Spectrochimica Acta Part B.* 2003. V. 58, № 2. P. 277-288.
- [14] M.A. Grachev, V.M. Domysheva, T.V. Khodzher, I.V. Korovyakova et al. // *Chemistry for sustainable development.* 2004. V. 12, № 4. P. 417-429.

АТТЕСТАЦИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ СТАЛЕЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ГЕНЕРАЦИЕЙ ГИДРИДОВ

Попкова Г.Н., Федорова С.Ф.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д.13а
тел.: +7 343 228-18-91, факс: 228-18-98 e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Разработка новых, более совершенных методов определения микроэлементов в материалах черной металлургии является актуальной задачей аналитической химии отрасли. Особое внимание уделяется определению низких концентраций мышьяка, сурьмы, олова и висмута, так как их присутствие влияет на свойства металла.

Прямое атомно-абсорбционное определение данных элементов вызывает определенные затруднения: это дальняя ультрафиолетовая область спектра, в которой наблюдается повышенное собственное поглощение пламени, недостаточная интенсивность ламп с полым катодом, невысокая чувствительность.

Снижение нижней границы определяемых концентраций достигается в методе атомной абсорбции введением анализируемой пробы в пламя или электротермический атолизатор в газообразном состоянии. Мышьяк, сурьма, олово, висмут образуют гидриды, газообразные при обычной температуре, которые легко могут быть выделены из водных растворов.

При реализации гидридообразования для атомно-абсорбционных измерений происходит быстрое химическое отделение определяемого элемента от матрицы и других компонентов пробы.

В качестве восстановителя для получения гидридов используют борогидрид натрия или металлический цинк. Лучшим восстановителем является борогидрид натрия, применение его позволило значительно снизить предел определения этих элементов.

Большое количество работ, проведенных к настоящему времени, показало, что метод применим для анализа сложных объектов: растительных и биологических материалов, пищевых продуктов, геологических образцов, металлов и сплавов [1-6].

В настоящей работе исследована возможность применения атомно-абсорбционного метода с предварительной генерацией гидридов для аттестационного анализа.

Исследования проводили на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR S4 фирмы Thermo, оборудованном устройством для анализа пара VP90.

Найдены оптимальные условия образования гидридов: для мышьяка – 1,5 моль/дм³ соляная кислота, сурьмы – 0,2 моль/дм³ соляная, азотная или серная кислота, олова – 0,1 моль/дм³ азотная кислота, висмута – 1 моль/дм³ соляная кислота.

Экспериментальные исследования показали, что аналитический сигнал сурьмы не зависит от природы кислоты и наблюдается как в соляной, так и в азотной и серной кислотах.

Прямолинейность градуировочных графиков сохраняется в области концентраций мышьяка: 0 – 70 мкг/дм³, сурьмы: 0 – 150 мкг/дм³, олова: 0 – 20 мкг/дм³, висмута: 0 – 100 мкг/дм³.

На гидридообразование также оказывают влияние разнообразные компоненты, присутствующие в анализируемом материале, как образующие гидриды так и не образующие их, если их содержание значительно превосходит содержание определяемого элемента.

В первую очередь изучено влияние железа, являющегося основным компонентом сталей. Железо может оказывать влияние на стадии восстановления, препятствуя образованию гидрида. По результатам проверки влияние железа наблюдается для всех элементов, кроме висмута.

Никель и медь также могут оказывать влияние. Присутствие этих элементов даже в соизмеримых количествах приводит к понижению абсорбции растворов. При проведении анализа необходимо вводить соответствующие количества этих элементов в градуировочные графики.

На основании проведенных исследований разработаны методики определения изученных элементов.

Разработанные методики применены при аттестации мышьяка, сурьмы, олова и висмута в государственных стандартных образцах состава углеродистых и легированных сталей. Для примера в таблицах 1,2 приведены результаты определения мышьяка и сурьмы в комплекте УГ87-УГ92.

Таблица № 1

Результаты определения мышьяка

Индекс СО	Аттестованное значение, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm\Delta_{СО}$, (P=0,95), %	Средний результат воспроизведения массовой доли мышьяка, % (N = 2, n = 5)	Норматив контроля для воспроизведения массовой доли мышьяка в ГСО, $\pm\Delta$, % [7]
УГ87	0,116	0,002	0,118	0,008
УГ88	0,0007	0,0001	0,0007	0,00020
УГ89	0,0043	0,0003	0,0046	0,0006
УГ90	0,0044	0,0003	0,0048	0,0006
УГ91	0,0004	0,0001	0,0004	0,00014
УГ92	0,0027	0,0003	0,0028	0,0006

Таблица № 2

Результаты определения сурьмы

Индекс СО	Аттестованное значение, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm\Delta_{СО}$, (P=0,95), %	Средний результат воспроизведения массовой доли сурьмы, % (N = 2, n = 5)	Норматив контроля для воспроизведения массовой доли сурьмы в ГСО, $\pm\Delta$, % [7]
УГ87	0,0012	0,0002	0,0010	0,0003
УГ88	0,0003	0,0001	0,0003	0,00015
УГ89	0,0011	0,0001	0,0013	0,00020
УГ90	0,0011	0,0001	0,0013	0,00020
УГ91	0,00009	0,00002	0,00008	0,00003
УГ92	0,0005	0,0001	0,0003	0,00016

Данные по воспроизведению массовой доли мышьяка и сурьмы атомно-абсорбционным методом с генерацией гидридов в стандартных образцах комплекта УГ87-УГ92 не превосходят норматива контроля, что свидетельствует об удовлетворительной точности разработанных методик.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Dedina I. and Rubesk L. Spectrochimica acta, 1980, vol 35 B, pp 119-128
- [2] Gaulden P.D. and Brooksbank. Analytical Chemistry, vol 46, № 1, September, 1974, pp 1431-1436
- [3] Thompson K.C., Thomerson D.R. Analyst, 1974, vol 199, pp 595-601
- [4] Thompson M., Pahlavanpour B. and Walton S. Analyst, June, vol 103, pp 568-569
- [5] Pahlavanpour B., Thompson M. and Thome L. Analyst, August, 1980, vol 105, pp 756-761
- [6] Kang H.K. and Valentine I.L. Analytical Chemistry, vol 49, №12, October 1977, pp 1829-1832
- [7] СТО 20872050.СМК.СК.09 – 2012 Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава стандартных образцов. Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2012

CERTIFICATION OF TRACE SUBSTANCES IN STEEL CERTIFIED REFERENCE MATERIALS BY AAS WITH THE HYDRIDES GENERATION

Popkova G.N., Fedorova S.F.

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM)
13-a, Ulyanovskaya str., Ekaterinburg, Russia, 620057
tel/fax: +7 343 228-18-91 / +7 343 228-18-98; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

The possibility of using the atomic absorption method with a hydride generation for the determination of trace impurities in steel is investigated in this study. The research resulted in optimum conditions and methods have been developed for determination of arsenic, tin, antimony, and bismuth. The developed techniques are applied for certification of the elements in the state certified reference materials of carbon and alloy steels. The results satisfy the standards of accuracy.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И КАЧЕСТВА ГОТОВОЙ ПРОДУКЦИИ ООО «НОВОАНГАРСКИЙ ОБОГАТИТЕЛЬНЫЙ КОМБИНАТ»

Прокопьева С.В., Ступакова Е.В.

ОАО «Иркутский научно-исследовательский институт
благородный и редких металлов и алмазов»
664025, Российская Федерация, г. Иркутск, бульвар Гагарина, 38
тел: +7 3952 33-08-43 e-mail: stupakova@irgiredmet.ru

Одним из направлений деятельности Испытательного аналитического центра (ИАЦ) ОАО «Иргиредмет» является разработка стандартных образцов (СО) для горно-металлургических и обогатительных предприятий России.

В 2012 г. по заявке ООО «Новоангарский обогатительный комбинат» ИАЦ разработал стандартные образцы категории СОП состава руды исходной (РИ-1-12), концентрата свинцового (КРб-1-12), концентрата цинкового (КЗп-1-12) и хвостов отвальных (ХОФ-1-12).

ООО «Новоангарский обогатительный комбинат» представляет собой сложное производство, технологический процесс которого необходимо постоянно контролировать.

Важной составной частью контроля является химический анализ исходной руды и продуктов обогащения.

Целью разработки СО являлось метрологическое обеспечение измерений показателей качества продукции ООО «Новоангарский обогатительный комбинат».

В качестве материала СО, использовали отобранные в ООО «Новоангарский обогатительный комбинат» пробы руды исходной, концентрата свинцового, концентрата цинкового и хвостов отвальных. Представительность каждой пробы обеспечивалась тщательным усреднением ее состава, путем смешивания отдельных частных проб (порций), отобранных из различных участков массы материала.

В ИАЦ материал каждого СО в виде порошка крупностью 0,074 мм был гомогенизирован на специальном оборудовании с последующим квартованием и отбором проб для исследования однородности материала.

Погрешность от неоднородности оценивали по компонентам-индикаторам – серебру и свинцу согласно ГОСТ 8.531-2002 [1].

Установление значений аттестуемых характеристик СО (массовых долей железа, кадмия, серебра, свинца, цинка, меди %) и погрешности аттестованных значений проводили методом межлабораторного эксперимента с привлечением производственной химической лаборатории ООО «Новоангарский обогатительный комбинат» и лабораторно-исследовательского центра по изучению минерального сырья (ОАО «ЛИЦИМС»).

При определении метрологических характеристик СО использовали титриметрический (Т), атомно-абсорбционный (АА) и атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой (АЭ-ИСП) методы, регламентированные в стандартизированных и аттестованных методиках измерений.

Статистическую обработку результатов межлабораторной аттестации СО проводили по алгоритму, представленному в ГОСТ 8.532-2002 [2]. За аттестованное значение СО принимали среднее арифметическое или среднее взвешенное значение ряда результатов, полученных при проведении межлабораторной аттестации СО. Полученные значения метрологических характеристик СО представлены в таблице 1.

Прослеживаемость аттестованных значений СО обеспечивается использованием при межлабораторной аттестации стандартизированных и аттестованных методик измерений, предусматривающих использование поверенных средств измерений.

Метрологическая экспертиза технической документации на СО проведена метрологической группой ИАЦ (аттестат аккредитации № 01.0057).

Разработанные СО предназначены для градуировки средств измерений, метрологической аттестации и контроля погрешности методик (методов) измерений.

СО позволят обеспечить сопоставимость и достоверность результатов измерений, получаемых в производственных лабораториях ООО «Новоангарский обогатительный комбинат», повысить уровень контроля технологических процессов переработки руд и качества готовой продукции.

Таблица № 1

Метрологические характеристики (массовая доля, %; *млн⁻¹) РИ-1-12, КРб-1-12, КZn-1-12 и ХОФ-1-12

Компонент	Аттестованное значение, границы абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm \Delta$ при доверительной вероятности 0,95			
	РИ-1-12	КРб-1-12	КZn-1-12	ХОФ-1-12
Свинец	7,52 \pm 0,28	61,8 \pm 0,6	2,94 \pm 0,14	0,60 \pm 0,05
Цинк	0,34 \pm 0,02	2,43 \pm 0,08	51,1 \pm 0,3	0,20 \pm 0,01
Железо	20,3 \pm 0,1	7,56 \pm 0,23	9,11 \pm 0,29	21,9 \pm 0,2
Медь	-	-	0,066 \pm 0,002	-
Серебро*	58,7 \pm 2,6	488 \pm 15	49,6 \pm 2,3	5,8 \pm 0,4
Кадмий*	4,71 \pm 0,29	48,3 \pm 1,4	971 \pm 33	1,91 \pm 0,12

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 8.531-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.
- [2] ГОСТ 8.532-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация.

CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR THE NOVOANGARSKY MINE MINERAL PROCESSING AND PRODUCT QUALITY ASSURANCE

Prokopieva S.V., Stupakova E.V.

Irkutsk Research Institute of Precious and Rare Metals and Diamonds
(OAO «Irgiredmet»)
38 Gagarin Boulevard, Irkutsk, 664025, Russia
Tel.: +7 (3952) 33-08-43 e-mail: stupakova@irgiredmet.ru

Production of certified reference materials (CRMs) for Russian mines and processing plants is a part of the mission of the Irgiredmet's Analytical Chemistry Laboratory.

In 2012, our Analytical Centre developed in-plant ore (Ore-1-12), lead concentrate (CPb-1-12), zinc concentrate (CZn-1-12) and tailings (Tailings-1-12) reference materials on request of the Novoangarsky Mine Ltd.

The Novoangarsky Mine is a complex operation and its mining and metallurgical processes need to be constantly monitored and controlled.

A chemical analysis of ore and concentrates is an important part of the process control.

The goal to develop certified reference materials was metrological assurance of the Novoangarsky products quality control.

Samples of the Novoangarsky ore, lead concentrate, zinc concentrate and tailings were used as certified reference materials. In order to obtain representativeness of each sample, discrete subsamples collected from different locations in the sampling target were thoroughly mixed and homogenised.

The homogeneity study carried out by the Analytical Chemistry Laboratory involves homogenisation of the raw material of each CRM in the form of powder with 0.074 mm particle size by special equipment followed by quartering and sampling.

Heterogeneity was estimated by Ag and Pb indicators according to GOST 8.531-2002 [1].

The certified characteristic of CRMs (Fe, Cd, Ag, Pb, Zn, Cu, w/w%) and bias from certified values were determined based on results from interlaboratory studies with participation of the Novoangarsky In-plant Chemistry Laboratory and the Minerals Research Laboratory (OAO «LITSIMS»).

Metrological characteristics of certified reference materials were determined by volumetric titrimetry, atomic absorption spectroscopy (AAS) and inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry (ICP-AES) methods as specified by standardised and certified measurement procedures.

Statistical analysis of CRM interlaboratory test results was conducted in accordance with GOST 8.532-2002 [2]. The arithmetic average or weighted average was accepted as the certified value of CRMs. The obtained values of CRM metrological characteristics are presented in Table 1.

The metrological traceability of CRM certified values is provided in the course of interlaboratory tests by use of standardised and certification measurement procedures which include traceable measurement.

The metrological team of the Analytical Chemistry Laboratory examined the CRM documentation to ensure that it meets the metrological requirements (Accreditation Certificate No. 01.0057).

The produced CRMs are intended for calibration of measuring instruments, metrological certification and measurement procedure error control.

The CRMs allow to provide comparability and certainty of measurement results obtained by Novoangarsky in-plant laboratories, to improve the Novoangarsky process control and the quality of its products.

Table 1.
CRM metrological characteristics, w/w% / *mln⁻¹

Element	The CRM certified value and limits of absolute bias of the CRM certified value, $\pm \Delta$ at 0.095 confidence interval			
	Ore-1-12	CPb-1-12	CZn-1-12	Tailings-1-12
Pb	7.52±0.28	61.8±0.6	2.94±0.14	0.60±0.05
Zn	0.34±0.02	2.43±0.08	51.1±0.3	0.20±0.01
Fe	20.3±0.1	7.56±0.23	9.11±0.29	21.9±0.2
Cu	-	-	0.066±0.002	-
Ag*	58.7±2.6	488±15	49.6±2.3	5.8±0.4
Cd*	4.71±0.29	48.3±1.4	971±33	1.91±0.12

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] GOST 8.532-2002 State system for ensuring the uniformity of measurements. Certified reference materials of composition of substances and materials. Interlaboratory metrological certification.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ГП «УКРМЕТРТЕСТСТАНДАРТ», ВХОДЯЩИЕ В СОСТАВ ПОВЕРОЧНЫХ СХЕМ

Рожнов М.С., Глебов А.Б., Гаврилкин В.Г.

ГП «Всеукраинский государственный научно-производственный центр стандартизации, метрологии, сертификации и защиты прав потребителей»
03680, Украина, г. Киев, ул. Метрологическая, 4
тел.: +38 044 526 11 72

Основным средством контроля метрологических характеристик рабочих средств измерений (СИ), сличения эталонов и контроля точности результатов измерений в области физико-химических измерений являются стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов (СО). Метрологические характеристики СО должны обеспечивать необходимый запас точности при передаче размера единицы физической величины, соответствовать по составу матрице материала, в котором определяется состав или свойства веществ, отвечать необходимым требованиям по гомогенности и стабильности свойств и т.д. В случае присутствия СО в качестве рабочих эталонов в поверочных схемах они должны прослеживаться к государственным эталонам.

СО, входящие в состав поверочных схем (как бы они не назывались, например: газовые смеси, буферные растворы, растворы электролитов, меры показателя преломления т.д.), могут участвовать как в процессе воспроизведения соответствующей физической величины, так и в процессе передачи ее размера, в зависимости от чего стандартному образцу присваивается требуемый статус: первичный, вторичный или рабочий эталон (РЭ).

В настоящее время международные метрологические организации выделяют СО в качестве самостоятельных «измерительных эталонов» и достигнутый уровень метрологических характеристик стандартных образцов рассматриваются международным сообществом как демонстрация измерительных возможностей, о чем свидетельствуют многочисленные строки, размещенные на сайте МБМВ в последние годы. Более того, учитывая ряд особенностей стандартных образцов по сравнению с эталонами в обычном понимании, руководством МБМВ предусмотрена возможность размещения метрологических характеристик стандартных образцов на сайте МБМВ на основе сличений или сведений о публикациях в международных журналах, а также сведений о прохождении независимой экспертной оценки.

Таким образом, на международном уровне в области физико-химических измерений сформированы два принципа оценки калибровочных и измерительных возможностей национальных метрологических институтов – на основе результатов ключевых сличений измерительных эталонов и на основе метрологических характеристик стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

Государственное предприятие «Всеукраинский государственный научно-производственный центр стандартизации, метрологии, сертификации и защиты прав потребителей» (ГП «Укрметртестстандарт») является в Украине Головной организацией в области метрологического обеспечения измерений физико-химических величин и одновременно центром Государственной службы стандартных образцов состава и свойств газов и жидкостей, твердых и сыпучих веществ, пищевых продуктов и продовольственного сырья. В соответствии с обозначенными полномочиями ГП «Укрметртестстандарт» осуществляет научно-методическое руководство деятельностью организаций по разработке и выпуску стандартных образцов, входящих в состав поверочных схем, наивысшим звеном которых являются государственные первичные эталоны, хранимые в ГП «Укрметртестстандарт»:

- государственный первичный эталон единицы молярной доли компонентов в газовых средах;
- государственный первичный эталон единицы электролитической проводимости жидкостей;
- государственный первичный эталон рН;

– государственный первичный эталон единицы показателя преломления жидких и твердых веществ и материалов;

– государственный первичный эталон единиц влажности газов;

В 2011 году Форум качества КОOMET выдал ГП «Укрметртестстандарт» Свидетельство о признании соответствия его Системы менеджмента качества требованиям ISO/IEC 17025 и ISO Guide 34 относительно калибровочных возможностей и производства стандартных образцов соответственно. Номенклатура и статус СО, производимых ГП «Укрметртестстандарт», указаны в таблице.

Информация о калибровочных и измерительных возможностях ГП «Укрметртестстандарт», реализуемых с применением СО, представлена в 21 строчке на сайте МБМВ (Приложение С), из которых 12 – молярная доля компонентов в газовых средах, 3 – электролитическая проводимость жидкостей и 6 – рН.

Всего на сайте МБМВ по состоянию на начало 2013 года было представлено 5360 строк в области измерений состава и свойств веществ и материалов, которые охватывают 830 различных измеряемых показателей и 3049 различных комбинаций «измеряемый показатель – матрица».

Ответственность за разработку, совершенствование и документирование эквивалентности национальных эталонов посредством стандартных образцов для химических и биологических измерений на международном уровне возложена на Консультативный комитет по количеству вещества (КККВ), который также консультирует Международный комитет мер и весов (МКМВ) по вопросам, связанным с химическими и биологическими измерениями, включая вопросы научной деятельности МБМВ. Примерами основных направлений деятельности КККВ на сегодняшний день являются:

– в области здравоохранения – обеспечение международной эквивалентности, точности и прослеживаемости измерений маркера функции почек и факторов риска порока сердца, а также разработку прослеживаемых к единицам SI измерений пептидов и протеинов, включая используемые для мониторинга и лечения диабета;

– в области экологического мониторинга и мониторинга климатических изменений – обеспечение международной эквивалентности, точности и прослеживаемости измерений содержания парниковых газов, мониторинга поверхностного озона и измерения солености морской воды;

– в области пищевых технологий – обеспечение международной эквивалентности, точности и прослеживаемости измерений содержания необходимых питательных веществ (например, селен), а также генетически модифицированных организмов;

– в области энергетики – обеспечение международной эквивалентности, точности и прослеживаемости измерений состава природного газа в международной торговле;

– в области передовых производств – обеспечение международной эквивалентности, точности и прослеживаемости в сфере полупроводниковых технологий.

Важным вопросом, касающимся СО и обсуждаемым КККВ, является определение так называемых «стержневых возможностей», необходимых для признания заявляемых возможностей измерений и калибровок. Поскольку, только незначительное количество из всего многообразия систем «измеряемый показатель – матрица» анализируются непосредственно в ключевых сличениях, необходима разработка процедуры распространения результатов сличений на другие измеряемые показатели. Ожидаемое преимущество применения подхода «стержневых возможностей» – удержание количества необходимых ключевых сличений на приемлемом уровне.

Первичные эталонные материалы, включая изотопные стандартные образцы, органические, неорганические или биологические вещества наряду с первичными референтными методиками измерений представляют основу для демонстрации прослеживаемости рутинных измерений и, таким образом, являются высокоприоритетным направлением развития химической метрологии.

Таблица №1

Номенклатура СО, производимых ГП «Укрметртестстандарт»

Физическая величина	Метрологические характеристики	Статус	Нормативные документы	Метод аттестации
Молярная доля компонентов в газовых средах	$5 \cdot 10^{-8} - 99,99 \%$, $U_o = (0,1 - 0,01) \%$	Первичный эталон	ISO 6142, ISO 6143, ISO 6144, ISO 6145-1, ISO 6145-7, ISO 16664, ISO/TS 14167, ISO 14912, ISO 14111, ISO 6974-1 – ISO 6974-6, ISO 14111, ISO 15796	Процедура приготовления
	$5 \cdot 10^{-8} - 99,99 \%$, $\delta = (1 - 0,1) \%$	Вторичные эталоны		Сличение при помощи компаратора
	$5 \cdot 10^{-8} - 99,99 \%$, $\delta = (5 - 1) \%$	РЭ, ГСО, СОП		Сличение при помощи компаратора
Электролитическая проводимость жидкостей	$1 \cdot 10^{-4} - 60 \text{ См/м}$, $u_A = (5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}) \%$ $u_B = (6 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-2}) \%$	Первичный эталон	OIML R 56, OIML R 68, МИ 1803-87, IEC 60746-3	Метод прямых измерений
	$1 \cdot 10^{-4} - 60 \text{ См/м}$, $\delta = (0,1 - 0,25) \%$	РЭ 1-го разряда, СОП		Метод прямых измерений
	$1 \cdot 10^{-4} - 100 \text{ См/м}$, $\delta = (0,5 - 1) \%$	РЭ 2-го разряда, СОП		Метод прямых измерений
рН	$1 - 14$; $u_A = 0,001$ $u_B = 0,002$	Первичный эталон	IEC 60746-2, <i>IUPAC Recommendations 2002</i>	Метод косвенных измерений
	$1 - 14$; $\Delta = 0,006$	РЭ 1-го разряда, СОП		Сличение при помощи компаратора
	$1 - 14$; $\Delta = 0,01$	РЭ 2-го разряда, СОП		Сличение при помощи компаратора
Показатель преломления жидкостей	$1,33 - 1,65$; $U = 1 \cdot 10^{-5}$	Первичный эталон	ГОСТ 28869, ГОСТ 23136, ГОСТ 5482 (ISO 6320)	Измерение угла наименьшего отклонения
	$1,33 - 1,65$; $\Delta = 1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$	РЭ 1-го разряда, СОП		Сличение при помощи компаратора
	$1,33 - 1,65$; $\Delta = 2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$	РЭ 2-го разряда, СОП		Сличение при помощи компаратора
Спектральный коэффициент пропускания (оптическая плотность) жидкостей	$1 - 60 \%$ ($0,2 - 2,0 \text{ Б}$); $\Delta = 0,3 \%$	РЭ, СОП		Сличение при помощи компаратора
Белизна муки (коэффициент диффузного отражения)	$10 - 65$ условных единиц; $\Delta = (0,5 - 0,8)$ условных единиц	РЭ, СОП		Сличение при помощи компаратора
Вязкость жидкостей	$4 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ м}^2/\text{с}$; $\delta = 0,6 \%$	РЭ 2-го разряда, СОП		Метод прямых измерений
Плотность жидкостей	$650 - 2000 \text{ кг/м}^3$; $\Delta = (0,003 - 0,008) \text{ кг/м}^3$	РЭ, СОП		Метод гидростатического взвешивания

Физическая величина	Метрологические характеристики	Статус	Нормативные документы	Метод аттестации
Массовая доля белка и влажности в зерне пшеницы	8 – 18 %; $\Delta = 0,25$ %; 5 – 45 %; $\Delta = 0,3$ %	ГСО (белок), РЭ (влажность)	ICC STANDARD No. 105/2	Метод Кьельдаля с потенциометрическим титрованием (белок); термогравиметрический метод (влажность)
Массовая доля серы в нефтепродуктах	0,01 – 5,0 %; $\Delta = (0,001 – 0,2)$ %	СОП		Процедура приготовления

REFERENCE MATERIALS OF «UKRMETRTESTSTANDART» INCLUDED IN VERIFICATION SCHEMES

Rozhnov M.S., Glebov A.B., Gavrilkin V.G.

State Enterprise «Ukrainian State Research and Production Centre for Standardization, Metrology, Certification and
03680, Ukraine, Kiev, Metrologicheskaya str., 4
tel.: +38 044 526 11 72

Reference materials of composition and properties of substances and materials (RM) are the main means of control of metrological characteristics of working measuring instruments (MI), comparisons of measurement standards and verification of the physical and chemical measurements accuracy. Metrological characteristics of the RM must provide relevant accuracy for the transfer of a physical quantity unit, and RM shall match the matrix of the material to be studied with regard to its composition or properties, be sufficiently homogeneous and stable. When RM are included into state traceability charts as working measurement standards, they are traceable to the respective national standards.

RM included into the traceability charts (e.g. RM of gas mixtures, buffers, electrolyte solutions, the measures of the refractive index etc.) are used for reproducing the corresponding physical quantity as well as for its transfer. Respectively, they have the status of primary, secondary or working standard.

At present, the international metrological organizations consider RM as a special kind of measurement standards, and the achieved level of RM metrological characteristics is recognized by the international community as a demonstration of the measurement capabilities, as evidenced by the numerous recent CMC lines in the KCDB on the BIPM web-site. Moreover, taking into account specific features of the RM as compared to the «instrumental» standards, BIPM permits to place the metrological characteristics of RM on the BIPM web-site on the basis of comparisons or information on publications in international journals, as well as information about passing peer review.

Thus, at the international level in the field of physical and chemical measurements two principles have been formed concerning evaluation of calibration and measurement capabilities of National Metrological Institutes: based on the results of key comparisons of measurement standards and on the metrological characteristics of RM of substances and materials composition and properties.

The State Enterprise «Ukrainian State Research and Production Centre for Standardization, Metrology, Certification and Consumer Protection» (SE «Ukrmetrteststandart») is a leading organization in Ukraine in the field of metrological support for the measurements of physical and chemical quantities and at the same time it is the centre of the State Service of RM of composition and properties of gases, liquids, solid and friable materials, food and food raw materials. In accordance with its authority, SE «Ukrmetrteststandart» provides scientific and methodological guidance for organizations involved in development and production of RM that are included into traceability charts headed by the state primary standards (SPM) maintained at SE «Ukrmetrteststandart»:

- SPM of the unit of mole fraction of components in gaseous media;
- SPM of the unit of the electrolytic conductivity of liquids;
- SPM of pH;
- SPM of the unit of refractive index of liquid and solid substances and materials;
- SPM of the units of gas humidity.

In 2011, the COOMET Quality Forum issued to SE «Ukrmetrteststandart» a Certificate of Recognition of Quality Management System compliance with ISO/IEC 17025 and ISO Guide 34 concerning calibration capabilities and production of RM, respectively. The nomenclature and status of RM produced by SE «Ukrmetrteststandart» are listed in the table below.

Information on calibration and measurement capabilities of SE «Ukrmetrteststandart» realized with RM is shown in 21 lines on the BIPM web-site (Appendix C), i.e. 12 lines for gases, 3 lines for electrolytic conductivity of liquids, and 6 lines for pH.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НАТИВНОГО (СЫРОГО) КОРОВЬЕГО МОЛОКА

Русько Н.П.¹, Россо Л.Н.¹, Руденко Е.В.¹, Шаповалов С.О.¹, Ивков А.Г.², Щур Е.Ю.²

¹Институт животноводства Национальной академии аграрных наук Украины
62404, Украина, Харьковская обл., п. Кулинич, ул.7 Гв. Армии, 3
тел: +38 057 740-38-19 e-mail: fedotova42@rambler.ru

²Национальный научный центр «Институт метрологии»
61002, Украина, г. Харьков, ул. Мироносицкая, 42
тел: +38 057 704-97-45 e-mail: standard@metrology.kharkov.ua; crm-ua@ukr.net

Актуальность проблемы определения качества молока, формирования подходов к его оцениванию и разработке методов и методик определения показателей его качества обусловлена следующими обстоятельствами. Во-первых, объективное согласованное оценивание качества молока и молочных продуктов устраняет технические барьеры в торгово-экономическом сотрудничестве стран при экспорте-импорте продуктов питания. Во-вторых — молоко это ценный продукт для питания как детского, так и взрослого организма и его качество имеет исключительно важное влияние на здоровье человека. В-третьих — это сложная поликомпонентная матрица, включающая более 200 полезных веществ, которые природа не повторила ни в одном из продуктов. На качество молока оказывают влияние порода животного, период лактации, сезон года, физиологическое состояние здоровья животного.

Ключевым условием успешного внедрения современных инструментальных методов исследования качества молока является обеспечение возможности выбора для калибровки стандартных образцов (СО), состав которых адекватен химическому составу анализируемого молока [1-3].

Большинство имеющихся в наличии аттестованных международных стандартных образцов молока (*Certified Reference Material* IAEA-11, IAEA-153, NIST SRM 1549, BCR-063R, BCR-150, BCR-151, BCR-380R, АСМ-1) представляют собой материал сухого молока, приготовленный на основе исходного материала обезжиренного молока с добавлением необходимых ингредиентов. При этом, существующие стандартные образцы, предназначенные для градуирования (калибровки) приборов для оценки молочных продуктов и определения их качества, в большинстве случаев не перекрывают возможные вариации содержаний определяемых элементов в анализируемых пробах, не учитывают воздействия эффекта матрицы проб «сырого» молока, определение качества которого проводят при приемке на молокоперерабатывающих предприятиях [4].

Известно, что любое физическое или химическое воздействие на сырое молоко: будь-то охлаждение, замораживание, обезжиривание, высушивание, ультразвуковое или СВЧ воздействие, может изменять матрицу «сырого» молока. Поэтому, использование стандартных образцов, изготавливаемых из материала, получаемого на основе сухого молока, для градуирования инфракрасных анализаторов с целью определения компонентов натурального молока некорректно, поскольку, при последующем «восстановлении» материала такого стандартного образца наблюдаются изменения структуры и фазового состава матрицы молока, вызывающие эффекты искажения определения исследуемых величин.

В связи с этим, для калибровки средств измерения, работающих по принципу инфракрасной спектроскопии, а также при определении концентрации питательных веществ в молоке и показателей его физико-химических свойств необходимы «нативные» (от лат. *nativus* — *врожденные* — находящиеся в природном состоянии, не модифицированные, сохранившие структуру) стандартные образцы молока [5]. Из-за того что молоко не может длительное время храниться в обычных условиях, материал стандартных образцов «нативного» молока консервируют, хотя и в этом случае пригодность образца существенно ограничена. Такие образцы разработаны в Белоруссии (ГСО РБ

2050-09, ГСО РБ 2049-09), в лаборатории CECALAIT — Франция, VALACTA — Канада и других. Срок годности и стойкость материала стандартного образца «нативного» молока ограничивается 20 сутками.

Испытательный центр Института животноводства Национальной академии аграрных наук Украины (ИЖ НААН) в соответствии с программой научных исследований «Система организационно-экономических, технологических и селекционных решений по эффективному производству продукции молочного и мясного скотоводства» разрабатывает совместно с ННЦ «Институт метрологии» стандартный образец «нативного» цельного молока. Стандартный образец представляет собой комплект из 7 разновидностей (индексов) материала СО, характеризующихся различиями по массовой доле жира и общего протеина.

Нормируемые метрологические характеристики стандартного образца сырого молока представлены в таблице 1.

Таблица № 1

Наименование аттестуемых характеристик [5,6], их значения и пределы допускаемой погрешности

Наименование аттестуемой характеристики	Требование к интервалам аттестованных значений для разновидностей (индексов) СО в составе комплекта							Границы допустимых значений ошибки аттестованных значений при доверительной вероятности $P = 0,95$
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	
Массовая доля жира, %	2,0-2,5	2,6-3,0	3,1-3,5	3,6-4,0	4,1-4,5	4,6-5,0	5,1-5,5	0,06
Массовая доля общего протеина, %	1,7-2,7			2,71-5,5				0,04
Массовая доля белка (<i>tru</i>), %	1,50-5,00							0,03
Массовая доля лактозы, %	4,00-5,50							0,12
Массовая доля сухого обезжиренного молочного остатка (СОМО), %	7,50-9,00							0,07
Массовая доля сухого вещества, %	9,00-16,00							0,08
Точка заморозания, °С	От минус 0,50 до минус 0,60							0,01
Содержание соматических клеток, тыс/см ³	50 - 10000							15

Отбор исходного материала и приготовление материала СО может производиться одним из следующих двух способов:

- 1-й способ — путем приготовления необходимого материала заданного состава;
- 2-й способ — путем отбора необходимого материала заданного состава.

Требуемый объем отбираемого исходного материала приготавливаемого материала определяется в зависимости от количества заказов на изготовление стандартных образцов.

1. Технология подготовки исходного материала СО по первому способу — методом приготовления необходимого материала заданного состава включает следующие операции:

а) За сутки до приготовления материала стандартного образца в пробах молока, получаемого индивидуально от каждой коровы стада (составляющего не менее 200 голов), определяют показатели его химического состава. По результатам этих анализов выбирают не менее 10 животных с различными показателями массовой доли исследуемых веществ, находящимися в пределах

указанных выше интервалов аттестованных значений для разновидностей (индексов) СО в составе комплекта.

б) На следующий день от указанных животных независимо от способа выдаивания (ручное или автоматическое), отбирают не менее 10 партий необходимое количество молока, которое мгновенно охлаждают до 4 °С и консервируют («фиксируют» бронополом в концентрации 0,02 %).

в) Из исходного материала одной из отобранных партий молока путем разделения с использованием методов сепарации и ультрафильтрации в тангенциальном потоке получают фазу обезжиренного молока и фазы *концентратов* с разной повышенной концентрацией жира и белка. Путем дополнительного пропускания обезжиренного молока через мембрану получают *ультрафильтраты* жира и белка. Последующее использование концентратов и ультрафильтратов позволяет в необходимых случаях повышать или снижать массовую долю жира и белка в соответствии с приведенными выше требованиями к интервалам аттестованных значений для разновидностей (индексов) СО в составе комплекта.

2. Технология подготовки исходного материала СО вторым способом — методом отбора необходимого материала заданного состава предусматривает следующие операции:

а) Осуществляют текущий анализ поступающих на контроль серийных партий молока методом инфракрасной спектроскопии по показателям, предусмотренным таблицей.

б) По результатам текущего анализа методом инфракрасной спектроскопии выбирают партии исходного материала со значениями массовой доли исследуемых веществ, соответствующими приведенным выше требованиями к интервалам аттестованных значений для разновидностей (индексов) СО в составе комплекта.

После получения исходного материала СО, независимо от используемого метода его отбора, в исследуемых образцах предварительно инструментально определяют значения аттестуемых характеристик, которые используют для выбора партий материала СО, предназначенных для последующей их аттестации.

Аттестация стандартных образцов проводится в соответствии с программой и методикой аттестации. Аттестационные измерения отобранных для аттестации партий материала проводят в молочной лаборатории испытательного центра. Испытательный центр ИЖ НААН аккредитован Национальным агентством аккредитации Украины (НААУ) согласно требованиям ДСТУ ISO 17025 [7]. Измерения показателей качества молока в молочной лаборатории центра проводит квалифицированный персонал высшей категории, специалисты, выполняющие измерения имеют положительные результаты при внутреннем и внешнем аудите качества измерений. Средства измерений проверены и отградуированы, а испытательное оборудование аттестовано. Точность измерений подтверждается участием в раундах межлабораторных исследований.

В пробах молока методами «мокрой» химии определяют химический состав и свойства молока по следующим референс-методикам международных и национальных стандартов:

— массовая доля:

- сухого вещества по ГОСТ ISO 6731;
- жира согласно ДСТУ ISO 11870; ISO 2446 [8];
- общего протеина по ГОСТ ISO 8968-1 [9,10];
- истинного белка по ДСТУ ISO 8968-5 [11];
- лактозы в соответствии с ISO 22662;

— точка замерзания (°С) согласно ISO 5764, ГОСТ 25101, ГОСТ 30562;

— содержание соматических клеток по ISO 13366-1.

Результаты исследований по референс-методикам регистрируются в журнале отбора проб молока — как исходного материала для приготовления стандартного образца. Политика качества Центра ГССО стандартных образцов животноводческой продукции и кормов руководствуется требованиями ДСТУ ISO/EN 17025:2006 [7] в области качества, которая изложена в руководстве по качеству и ряде процедур.

После проведения аналитических работ по установлению абсолютных значений указанных характеристик и установлению погрешностей аттестационных измерений и однородности материала каждого из образцов, их разливают в стеклянные или пластиковые емкости. Комплект для градуировки приборов выпускается в составе не менее 5-7 разновидностей (индексов) стандартных образцов с различными значениями характеристик состава и свойств. Объем изготавливаемых экземпляров СО может составлять 50 см³, 100 см³, 200 см³ или 1000 см³ и помещается в тару, вместимость которой должна превышать заданный объем не менее чем на 10 %. Образцы герметично закручивают пластиковыми крышками, маркируют этикетками, размещают в контейнере с охладителями с тем, чтобы в нем сохранялась температура от 0 °С до 5 °С и транспортируют любым видом транспорта, исключаяющим механическое повреждение тары и упаковки СО. СО хранят в таре изготовителя в сухих помещениях, свободных от пыли, кислых и щелочных газов, при температуре от 0 °С до 5 °С, предотвращая попадание влаги и прямого света.

Разработанный стандартный образец молока предназначен для аттестации, поверки и градуирования анализаторов сырого цельного молока, для контроля ошибок измерения и для обеспечения исследования изменений состава и свойств качества молока.

Разработка, аттестация стандартных образцов «нативного» молока будет способствовать повышению точности измерения компонентов молока, нормализации отношений между производителями и переработчиками молока, адекватного ценообразования и служить важным инструментом в селекционно-племенной работе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Whole milk: Determination of milk fat, protein and lactose content – guidance on operation of mid-infrared instruments : IDF Standart / International Dairy Federation. – Brussels, 2000.
- [2] Calibration of Infrared milk analyzers: Modified milk versus producer milk / K. E. Kayleqian, G.E. Houghton, J.M Lynch, J.R. Fleming // J. Dairy Sci Vol. 89 No 8, 2006. – P 2817-2832.
- [3] Precalibration Evaluation producer for mid- infrared milk analyzers / J.M Lynch, D.M. Barbano, M. Schweisthal, J.R. Fleming // J. Dairy Sci Vol. 89 No 7, 2006. – P 2761-2774.
- [4] Biological and environmental reference materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants / Cortes Toro E., Parr R.M., Clements S.A. // A Survev. Report IAEA/RL/128 (Rev. 1). IAEA, Vienna, 1990. 114 p.
- [5] ГОСТ 8.315-97 Стандартные образцы состава веществ и материалов. Основные положения.
- [6] ДСТУ 3662-97 Молоко коров`яче незбиране. Вимоги при закупівлі.
- [7] ДСТУ ISO 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій.
- [8] ДСТУ ISO 11870:2007 Молоко та молочні продукти. Визначення масової частки жиру. Загальні рекомендації щодо використання методів із застосуванням жиромірів (ISO 11870:2000, IDT).
- [9] ДСТУ ISO 8968-1:2005 Молоко. Визначення вмісту азоту. Частина 1. Метод К`ельдаля (ISO 8968-1:2001, IDT; IDF 20-1:2001, IDT).
- [10] Variation in the ash and nonprotein nitrogen content of milk, and use of milk protein contentto predict milk ashcontent // Lynch, J. L., D. M. Barbano, and J. R. Fleming.. J. Dairy Sci.73 (Suppl. 1):92. 1990.
- [11] ДСТУ ISO 8968-5:2005 Молоко. Визначення вмісту азоту. Частина 5. Метод визначення білкового азоту (ISO 8968-5:2001, IDT; IDF 20-5:2001, IDT).

THE DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF NATIVE (RAW) COW'S MILK

Rusko N.P.¹, Rosso L.N.¹, Rudenko E.V.¹, Shapovalov S.O.¹, Ivkov A.G.², Shchur E.Yu.²

¹Institute of Animal Science of the National Academy of Agrarian Sciences of Ukraine
7 Guards. Army 3, Kulinichi, Kharkov region., 62404, Ukraine
tel: +38 057 740-38-19, e-mail: fedotova42@rambler.ru

²National Science Center «Institute of Metrology», str. Mironosickaya, 42, Kharkov, 61002, Ukraine
tel: +38 057 704-97-45 e-mail: standard@metrology.kharkov.ua; crm-ua@ukr.net

The relevance of determining the quality of the milk, forming approaches to its evaluation and development of methods and procedures for determining the quality of its performance due to the following circumstances. First, an objective evaluation of the milk and dairy products quality eliminates technical barriers in trade and economic cooperation between the countries in/during the export and import of food products. Second - milk is a valuable product for feeding both child and adult organism and its quality has extremely important influence on human health. Third – is a complex multicomponent matrix containing more than 200 nutrients that nature does not repeat in any of products. The quality of milk is influenced by breed of the animal, lactation, season of the year and physiological state of animal's health.

The key to the successful implementation of modern instrumental methods of milk quality is to be able to select the calibration reference materials (RM), the composition of which is adequate to the chemical composition of the analyzed milk [1-3].

Most commercially available international certified milk reference materials (*Certified Reference Material* IAEA-11, IAEA-153, NIST SRM 1549, BCR-063R, BCR-150, BCR-151, BCR-380R, ACM-1) are products of dry milk prepared based on the raw material milk with adding of necessary ingredients. Thus, the existing reference materials are intended for calibration of devices for evaluation of dairy products and to determine their quality, in most cases do not overlap the content of possible elements variations in the analyzed samples do not consider the effect of matrix sample «raw» milk, determination of quality which is carried out during acceptance in dairy plants [4].

It is known that any physical or chemical effect on raw milk: whether it's chilling, freezing, degreasing, drying, ultrasound or microwave exposure can change the matrix of «raw» milk. Therefore, the use of reference materials produced from the material, received on the base of milk powder, for calibrating the infrared analyzer in order to determine components of natural milk incorrectly, because the subsequent «recovery» of the material of such reference material is observed changes in the structure and composition of milk matrix phase causing distortion effects of the determination the quantities being studied.

Taking into account this fact, for calibration of measuring instruments operating on the principle of infra-red spectrometry, and for determining the concentration of nutrients in milk and indicators of its physico-chemical properties is required «*native*» (from Latin. *Nativus* — congenital — are in a natural state without modified, preserved structure) reference materials of milk [5].

Due to the fact that the milk can not be stored for a long time under normal conditions, the material of RM of «*native*» milk are canned, although in this case the suitability of sample is quite limited. These RMs were developed in Belarus (GSO RB 2050-09, GSO RB 2049-09), in the laboratory CECALAIT - France, VALASTA - Canada and others. Expiration date and stability of the material of «*native*» milk reference materials is limited to 20 days.

Institut of Animal Science of the National Academy of Agrarian Sciences (IAS NAAS) is Certified Reference Material State Service Center for Reference Materials of animal products and animal feed in Ukraine. Testing Centre of this Institute (Testing Centre IAS NAAS) according to the research program 'The system of organizational, economic, technological and selection decisions for the efficient production of dairy products and beef cattle» is developing along with the NSC» Institute of Metrology reference material

of the «native» whole milk. The reference material is a set of 7 species (indices) of the material, characterized by differences in the mass fraction of fat and total protein.

Metrological characteristics of raw milk reference material are shown in the table 1.

Table №1

Name of certified characteristics [5, 6], their values and limiting errors

Name of certified characteristics	The requirement to intervals of certified values for the species (indexes) of RM in the kit							The boundaries of permissible error values certified values at a confidence level P = 0.95
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	
Mass fraction of fat,%	2,0-2,5	2,6-3,0	3,1-3,5	3,6-4,0	4,1-4,5	4,6-5,0	5,1-5,5	0,06
Mass fraction of total protein,%	1,7-2,7			2,71-5,5				0,04
Protein content (tru),%	1,50-5,00							0,03
Mass fraction of lactose,%	4,00-5,50							0,12
Mass fraction of dry non-fat (SNF),%	7,50-9,00							0,07
Mass fraction of solids,%	9,00-16,00							0,08
Freezing point, °C	From minus 0,50 to minus 0,60							0,01
Somatic cells ths/s ³	50 - 10000							15

Selection and preparation of the starting material can be produced with one of the following of two ways:

- 1st way - by making necessary material of a given composition;
- 2nd way - by selecting necessary material of a given composition.

Required amount of material to be taken and the prepared material is determined depending on the number of orders for manufacturing the reference materials.

1. Technology raw material preparation on the first method - the method of preparing the necessary material of a given composition contains following the steps:

a) The day before preparing the reference material in milk samples obtained from each individual cow of herd (not less than 200 animals), are determined the parameters of its chemical composition. The results of these analyzes are choosing not less than 10 animals with different indices of the mass fraction of the test substances, located within the giving above ranges of certified values for the species (indexes) of SS in the set.

b) On the next day from these animals regardless of the milking process (manual or automatic), taken at least 10 batches of the required amount of milk that is immediately cooled to 4 °C and canned — «fix» by bronopol (2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol) at concentration of 0,02%.

c) from a starting material of one selected milk batches by separation using separation methods and ultra filtration tangential flow one can receive phase of skim milk and phase of concentrates with different fat level concentration and protein. By further passing through the membrane of milk fat obtained ultra filtrates of fat and protein. Subsequent use of concentrates and ultra filtrates can, where necessary, increase or decrease the mass fraction of fat and protein in accordance with the above requirements intervals certified values for the species (indexes) of RM in the kit.

2. The technology starting material preparation to a second method - the method of selection of the required material of a given composition comprises the following steps:

a) Carry out the analysis of the current entering serial control batches of milk by infrared spectroscopy parameters laid in the table.

b) According to the results of this analysis by infrared spectroscopy batches material with values of mass fraction of the test substances are chosen, corresponding to the giving above requirements to intervals certified values for the species (indexes) of RM in the kit.

When the starting material of RM is received regardless of its method of screening test samples to determine the values previously instrumentally certified characteristics, which are used to select RM batches intended for subsequent evaluation.

Certification of reference materials is carried out in accordance with the program and methods of assessment. Certification measurements of selected for the certification batches of material are carried out in the dairy laboratory testing center. Testing Centre IAS NAAS accredited by the National Accreditation Agency of Ukraine (NAAU) according to the requirements of ISO 17025 [7]. Measurements of the milk quality in the dairy laboratory conduct a qualified staff of the highest category; specialists performing measurements have positive results in the internal and external audit quality measurements. The measuring instruments are checked and calibrated, and test equipment are certified. Measurements accuracy are confirmed by the participation in the round of interlaboratory studies.

In the samples of milk «wet» chemistry determines the chemical composition and properties of milk on the following reference methods of international and national standards:

— Mass fraction:

dry materials per GOST ISO 6731;

fat DSTU ISO 11870; ISO 2446 [8];

total protein according to GOST ISO 8968-1 [9,10];

true protein DSTU ISO 8968-5 [11];

lactose in accordance with ISO 22662;

— Freezing point (° C) according to ISO 5764, GOST 25101, GOST 30562;

— Somatic cells by ISO 13366-1.

The results of studies on the reference methods are registered in the log of milk sampling - as the starting material for the preparation of a reference material. Quality Policy Testing Centre IAS NAAS guided by the requirements of DSTU ISO/EN 17025:2006 [7] in terms of quality, which is set out in the Quality Manual and the number of procedures.

After holding the analytical work of setting the absolute values of these characteristics and setting errors of evaluation measurement and homogeneity of the material of each RM it is bottled in glass or plastic containers. RM kit is available for the calibration of instruments consisting of at least 5-7 varieties (indexes) of RMs with different characteristics of the composition and properties. Volume manufactured items of RM can be 50 cm³, 100 cm³, 200 cm³ or 1000 cm³ and put in a container, the capacity of which exceeds a predetermined volume of not less than 10 %. Samples sealed with plastic twist caps marked with labels and they are placed in a container with coolers so that it keeps the temperature of 0 °C to 5 °C and transport by any type of transport, avoiding mechanical damage of the RM packaging. RM must be stored in the container of producer in dry, free from dust, acidic gases place and at a temperature of 0 °C to 5 °C, preventing moisture and direct light.

Developed reference materials of milk intended for calibration, verification and graduation of raw whole milk analyzers for monitoring measurement error and for providing the study of composition and properties of milk quality measurements.

The development and certification of reference materials of «native» milk will enhance the accuracy of milk components measurement, normalization the relations between producers and processors of milk, adequate pricing and serve as an important tool in the selection and breeding work.

REFERENCES

[1] Whole milk: Determination of milk fat, protein and lactose content - guidance on operation of mid-infrared instruments: IDF Standard / International Dairy Federation. - Brussels, 2000.

- [2] Calibration of Infrared milk analyzers: Modified milk versus producer milk / K. E. Kayleqian, G.E. Houghton, J.M Lynch, J.R. Fleming // J. Dairy Sci. Vol. 89 No 8, 2006. - P 2817-2832.
- [3] Precalibration Evaluation producer for mid-infrared milk analyzers / JM Lynch, D.M. Barbano, M. Schweisthal, J.R. Fleming // J. Dairy Sci Vol. 89 No 7, 2006. - P 2761-2774.
- [4] Biological and environmental reference materials for trace elements, nuclides and organic microcontaminants / Cortes Toro E., Parr RM, Clements SA // A Survev. Report IAEA/RL/128 (Rev. 1). IAEA, Vienna, 1990. 114 p.
- [5] GOST 8.315-97 Certifird Reference Materials. The main provisions (in russian).
- [6] DSTU 3662-97 Milk cows `yache nezbirane. Vimogi at zakupivli (in ukrainian).
- [7] ISO 17025:2006 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.
- [8] ISO 11870:2007 Milk and milk products -- Determination of fat content -- General guidance on the use of butyrometric methods.
- [9] ISO 8968-1:2005 Milk - Determination of nitrogen content -- Part 1: Kjeldahl method (ISO 8968-1:2001, IDT; IDF 20-1:2001, IDT).
- [10] Variation in the ash and nonprotein nitrogen content of milk, and use of milk protein content to predict milk ash content // Lynch, J. L., D. M. Barbano, and J. R. Fleming. J. Dairy Sci.73 (Suppl. 1): 92. 1990.
- [11] ISO 8968-5:2005 Milk - Determination of nitrogen content – Part 5: Determination of protein-nitrogen content (ISO 8968-5:2001, IDT; IDF 20-5:2001, IDT).

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПЛЕКТОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЧУГУНОВ

Самарина Г.А., Игнатенко Т.И.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
тел.: +7 343 228-18-90 e-mail: spectral@icrm-ekb.ru

В 2000-е годы ЗАО «Институт стандартных образцов» разработал и выпустил ряд новых комплектов легированных чугунов (ЧГ24-ЧГ28, ЧГ30-ЧГ34 и ЧГ35-ЧГ40). В 2013 году будет выпущен комплект высоколегированных чугунов ЧГ41-ЧГ45, материал которого приготовлен на предприятии «SPL» (Чешская республика). Проведенная оптимизация номенклатуры государственных стандартных образцов (ГСО) чугунов и выпуск ЧГ41-ЧГ45 позволяет практически полностью обеспечить потребности предприятий в ГСО легированных чугунов.

THE DEVELOPMENT OF THE NEW SETS OF CRMs FOR SPECTRAL ANALYSIS OF CAST IRONS

Samarina G.A., Ignatenko T.I.

The Institute for Certified Reference Materials,
the laboratory of spectral analysis of the test centre
13-a, Ulyanovskaya str., Ekaterinburg, Russia, 620057
Tel: (343)228-18-90, e-mail: spectral@icrm-ekb.ru

In the 2000 years the Institute for Certified Reference Materials developed and produced a number of new sets of alloyed cast irons (ChG24-ChG28, ChG30-ChG34 and ChG35-ChG40).

In 2013 a set of high-alloyed cast irons ChG41-ChG45 will be produced, which material is prepared by «SPL» (Czech Republic). The optimization of the nomenclature of CRMs of cast irons which has been conducted and the output of ChG41-ChG45 will allow to provide the needs of the enterprises in alloyed cast irons practically completely.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Собина Е.П.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел. +7 343 217 29 25; e-mail: sobina_egor@uniim.ru

Одним из важнейших показателей работоспособности и качества применяемых нанопористых сорбентов и катализаторов в промышленности являются характеристики пористости, такие как удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и диаметр пор [1]. Для контроля точности измерений данных параметров необходимы стандартные образцы (СО) утвержденных типов. В настоящее время в России для этих целей применяются дорогостоящие СО зарубежного производства. Для обеспечения единства измерений в данной области в ФГУП «УНИИМ» проводятся исследования по разработке эталонной установки для воспроизведения единицы удельной адсорбции твердыми веществами и материалами. В основу работы установки положен объемный (газоадсорбционный) метод [1, 2]. Расчет сорбционных характеристик: удельная поверхность, удельный объем пор, диаметр пор проводится на основе результатов измерений изотерм адсорбции и десорбции, которые представляют собой зависимости удельной адсорбции газа от относительного давления этого газа. Изотермы адсорбции и десорбции газов твердыми веществами и материалами строятся на основе результатов измерений встроенных в установку трех эталонных датчиков давления и температуры. Температура в установке измеряется с помощью эталонной термометра сопротивления с абсолютной погрешностью $\pm 0,02$ °C. Метрологические характеристики встроенных в установку датчиков давления имеют предел измерений давления от 0,133 до 133,3 кПа, пределы допускаемой относительной погрешности измерений от $\pm 0,12$ % до $\pm 0,15$ % в зависимости от диапазона измерений.

Оценивание характеристик неопределенности результатов измерений проводилось с учетом точности встроенных в установку датчиков, а также анализа процедуры и уравнения измерений. Проведенный анализ показал, что точность измерений удельной адсорбции зависит от инструментальных, методических источников неопределенности результатов измерений, а также неопределенности фундаментальных констант и внешних условий окружающей среды. К инструментальным источникам относятся неопределенность величин, входящих в уравнение измерений: масса, давление, температура, внутренний калиброванный объем установки. К методическим составляющим неопределенности результатов измерений относятся условия подготовки пробы к анализу (температура, время и давление термотренировки), время контакта образца с атмосферой после термотренировки и др. Другими источниками неопределенности результатов измерений являются константы, используемые в расчетах: коэффициент неидеальности азота, число Авогадро, молярный объем, плотность азота, площадь занимаемая одной молекулой азота и др. Анализ уравнения измерений показал, что функция измерения не линейна, вклады в неопределенность измерений не являются величинами одного порядка. В таких случаях более подходящим и удобным для применения является метод Монте Карло (ММК). В связи с этим, в рамках выполненных исследований проводили оценку неопределенности результатов измерений на основе метода Монте-Карло по [4] и в соответствии с «Руководством по выражению неопределенности измерения» (GUM), изложенным в [3].

В работе показано, что основной вклад из инструментальных источников неопределенности вносят точности результатов измерений давления и объема. Причем с ростом относительного давления P/P_0 преобладающим источником неопределенности является точность измерений давления. Оценки неопределенности по методу ММК в некоторых точках диапазона в 1,5 раза меньше по сравнению GUM. Измерительные возможности эталонной установки единицы удельной

адсорбции газов твердыми веществами и материалами подтверждены при участии в межлабораторной аттестации нанопористого диоксида титана TiO_2 , по результатам которого получено положительное экспертное заключение, выданное BAM (Германия). Для передачи размера единиц от разработанной эталонной установки средствам измерений проводятся работы по разработке СО на основе нанопористых кремнезема и диоксида титана.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1999.
- [2] Paul A. Webb and Clyde Analytical Methods in Fine Particle Technology. 1997. Micromeritics corporation. .
- [3] ГОСТ Р 54500.1-2011/ Руководство ИСО/МЭК 98-1:2009 Неопределённость измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения.
- [4] Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло – ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008- Перевод с англ. СПб.: ВНИИМ им. Д.И.Менделеева, 2010.

ENSURING THE UNIFORMITY OF MEASUREMENTS OF SPECIFICATIONS OF POROSITY OF FIRM SUBSTANCES AND MATERIALS

Sobina E.P.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: 7 343 217-29-25, e-mail: sobina_egor@uniim.ru

One of the most important ability factors and qualities of used industrial nanoporous sorbents and catalysts in industry are specification of porosity, such as specific adsorption, specific surface, specific volume and pore diameter [1]. Reference materials (RM) are necessary to control the accuracy of measurements of given parameters. Nowadays for these purposes in Russia expensive imported reference materials are applied. To ensure the unity of measurements in these sphere FSUE «UNIIM» performs researches to develop a reference installation for reproduction of specific adsorption unit with solid substances and materials.

Work of the installation is based on volumetric method (gas adsorption) [1, 2]. Calculation of porosity characteristics: specific surface area, specific pore volume, pore diameter is conducted on the basis of adsorption and desorption isotherms. Sorption isotherm represent dependence of specific adsorption of gases from relative pressure of this gas. Adsorption and desorption isotherms of gases by solid substances and materials are plotted using of measurement results of pressure and temperature. Expanded uncertainty of measurement results of temperature is $\pm 0,02$ K. Expanded uncertainty of measurement results of pressure is from $\pm 0,12$ % to $\pm 0,15$ % depending on effective.

Evaluation of specific adsorption was carried out in view some sources of uncertainty, such us:

- accuracy of gauges using for measurement of temperature and pressure,
- analysis of the procedure and the equation of measurements.

Analysis has shown that accuracy of measurements of specific adsorption depends on instrumental, methodical sources, fundamental constants and external conditions of environment. Instrumental sources include different quantity: mass, pressure, temperature, inside calibrated volume of the installation. Methodical uncertainty sources of measurement results consist of conditions of sample preparation to analysis (temperature, time of exposition, pressure).

Other sources of uncertainty are constants using in calculations: non-ideality nitrogen factor, Avogadro constant, molar volume, nitrogen density, area occupied by one molecule of nitrogen. Analysis of the measurement equation has shown that measurement function is non-linear, the contributions to measurement uncertainty are not values of the same order. In such cases Monte Carlo method is more suitable and convenient for application. Estimations of measurement uncertainty using both GUM and Monte-Carlo methods were carried out.

In work it is shown that the main contribution from instrumental sources of uncertainty are measurement results of pressure and volume. With growth of relative pressure prevailing source of uncertainty is pressure measurements. Estimations of uncertainty using Monte-Carlo method in some points of range are one and half times less than values obtained by GUM method. Measurement capabilities of high precision installation of porosity characteristics are confirmed by participating in interlaboratory comparison for certification of reference materials of nanoporous dioxide of titanium carried out by BAM (Germany). The certificate confirms active and successful participating of UNIIM.

It is planned to develop the certified reference materials based different matrixes, such us zeolites, carbon-black, oxides of silicon, aluminum and titanium.

REFERENCES

- [1] Karnaukhov A.P. Adsorption. Structure of disperse and porous materials. Novosibirsk, 1999
[2] Paul A. Webb and Clyde Analytical Methods in Fine Particle Technology. 1997. Micromeritics corporation.

- [3] ISO/MEK 98-3:2008 Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement. (GUM:1995) (IDT)
- [4] ISO/MEK 98-3:2008-Supplement 1:2008 Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement. (GUM:1995) - Supplement 1. Propagation of distributions using a Monte-Carlo method (IDT)

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКТОВ УНИВЕРСАЛЬНЫХ ГСО ДЛЯ ПОВЕРКИ МАГНИТНЫХ ДЕФЕКТОСКОПОВ

Соболев А.С.¹, Малюк В.П.², Плясунова С.В.²

¹Институт физики металлов УрО РАН
620990, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул.С.Ковалевской,18
тел: + 7 343 374-02-30

²ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 350-26-18

Магнитные дефектоскопы широко используются для контроля разнообразной продукции, в том числе они нашли применение для контроля и диагностики стальных канатов[1,2]. В качестве средств их метрологического обеспечения применяют специально разрабатываемые образцы-имитаторы (ОИ), которые выполняют функцию средств измерений [3]. Разработка таких ОИ является сложной и дорогостоящей проблемой, прежде всего из-за отсутствия надежных методик конструирования. ОИ разрабатываются, как правило, с привязкой к конкретному типу магнитного дефектоскопа и типовой контролируемой продукции, что приводит к необходимости создания большого количества разнотипных ОИ.

Целью данной работы являлась разработка комплектов универсальных образцов имитаторов для поверки магнитных дефектоскопов и утверждение их в ранге Государственных стандартных образцов (ГСО).

Проблема разработки ОИ непосредственно связана с конкретными магнитными дефектоскопами, их параметрами и принципом действия. В данной работе рассмотрены вопросы разработки ОИ, предназначенных для поверки магнитного дефектоскопа типа УДК-3.

Данный дефектоскоп применяется для контроля износа трех типов стальных канатов: (круглых (диаметр: 20-60 мм), плоских (размер: (72*11,5)-(300*25) мм) и резинокросовых (размер: (350*21)-(450*25) мм) применяемых в составе горношахтного оборудования.

Износ каната в абсолютных процентах (% абс.) определяется из выражения:

$$W = (1 - S_i / S_0) 100\% \quad (1)$$

(где S_0 и S_i – соответственно площади поперечного сечения исходного каната (0% абс. износа) и канатов с износом.).

В дефектоскопе использован магнитно-индукционный метод контроля износа канатов на частоте $f = 200$ Гц с амплитудами H_A магнитного поля 160 А/м (для круглых канатов) и 50 А/м (для плоских и резинокросовых канатов). Максимальный линейный размер датчика 300 мм. По шкале УДК-3 фиксируется износ канатов в абсолютных процентах (% абс.) для каждого типа канатов при подключении к дефектоскопу датчика, соответствующего типу каната. Дефектоскоп УДК-3 имеет следующие метрологические характеристики: диапазон потери площади поперечного сечения стальных канатов 0–25% абс., погрешность измерения (при доверительной вероятности 0,95) составляет $\pm 1\%$ абс., что для регламентируемого критического износа 24% абс. соответствует относительной погрешности не более 4%.

Принцип действия УДК-3 основан на законе электромагнитной индукции, из которого следует линейная зависимость наведенной ЭДС от площади поперечного сечения каната в условиях полной промагничности его проволок на частоте 200 Гц.

Выбор материала ОИ и его специальная подготовка определялась физическими (в основном магнитными) характеристиками материала широкой номенклатуры контролируемых стальных канатов. Круглых стальных канатов, выпускаемых по ГОСТ 2688, ГОСТ 3077, ГОСТ 3079, ГОСТ 3085, ГОСТ 3088, ГОСТ 7665, ГОСТ 7667, ГОСТ 7668, ГОСТ 7669, ГОСТ 16827, ГОСТ 16828.

Плоских стальных канатов, выпускаемых по ГОСТ 3091, ГОСТ 3092. Резинотросовых канатов, выпускаемых по ТУ 38-1051424, ТУ 38-105587.

Для подготовки материала ОИ было разработано специальное устройство-имитатор (УИ), имитирующее работу датчика УДК-3. Схема УИ приведена на рисунке 1. УИ представляет собой трубу из немагнитного материала (пластмасса) с наружным диаметром 40 мм, общей длиной 740 мм с намотанными на ней двумя катушками: намагничивающей и измерительной. Намагничивающая катушка W_1 содержит 150 витков из провода диаметром 1 мм; измерительная катушка W_2 содержит 50 витков из провода диаметром 0,2 мм; расчетная постоянная намагничивающей катушки $k_n = 790$ 1/м.

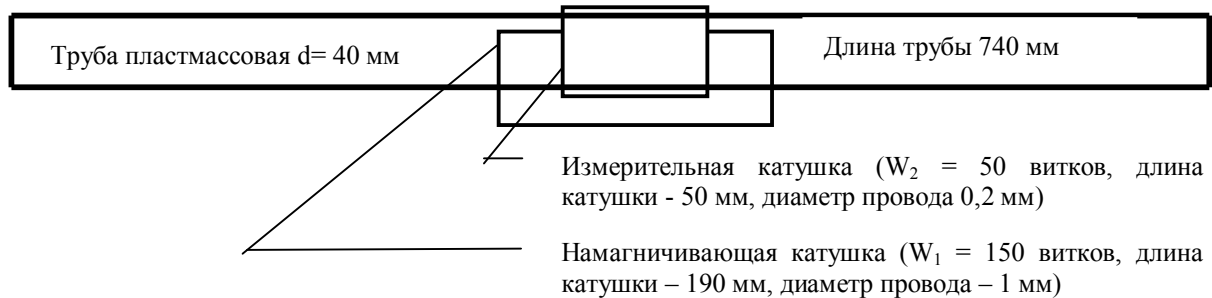


Рис.1 Схема устройства-имитатора (УИ)

Для обеспечения функционирования (УИ) оно подключается к установке ЦИКЛ, входящей в состав государственного первичного эталона единиц мощности магнитных потерь (ГЭТ 198-2011). Сформированная комбинированная установка позволяет записывать динамические петли гистерезиса и определять магнитные характеристики магнитных материалов в разомкнутой магнитной цепи. На данной комбинированной установке был выполнен цикл исследований по подбору и отбору материала ОИ. После предварительных исследований в качестве исходного материала ОИ были выбраны разнотолщинные прутки длиной 1000мм (для исключения краевых эффектов) из высокоуглеродистой инструментальной стали У8, имеющие в состоянии поставки μ_a около 60 ед. СИ, что соизмеримо с μ_a для канатных сталей, находящихся в интервале от 30 до 60 ед. СИ.

На рисунке 2 представлены условия записи и динамическая петля гистерезиса стального каната.

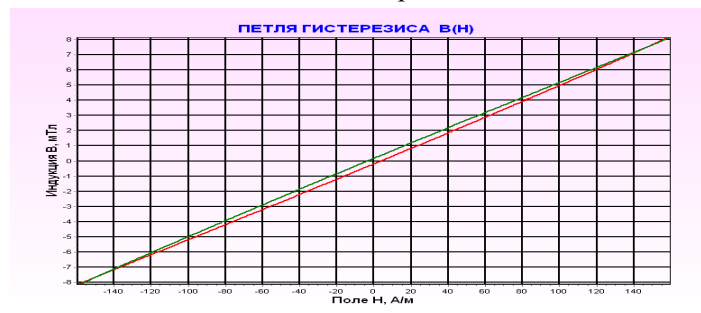
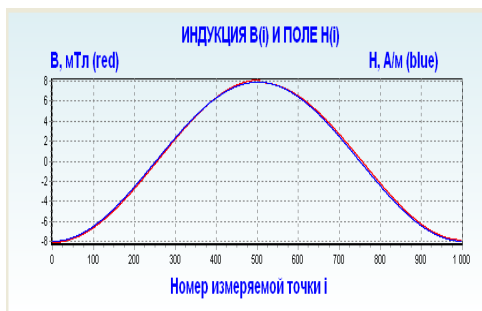


Рис.2 Условия записи (слева) и динамическая петля гистерезиса (справа) стального каната ($\mu_a=40$ ед.СИ, коэрцитивная сила 4,6 А/м).

Из анализа рисунка 2 следует, что при записи динамической петли магнитная индукция близка к синусоидальной, а амплитудная магнитная проницаемость для материала данного каната μ_a^k составляет примерно 40 ед.СИ.

Для обеспечения надежной регистрации, особенно критического износа стали канатов (на уровне 24% абс.) возникает необходимость создания материала ОИ с значениями амплитудной магнитной проницаемости μ_a^{oi} существенно меньшими чем μ_a^k . Применение таких более

универсальных ОИ (по сравнению с известными, например, ИК-МДК [3]) при поверке УДК-3 позволяет снизить влияние на надежность контроля неизбежно больших производственных помех по сравнению с помехами в условиях поверки, а также разброса магнитных параметров стальных канатов. Поэтому принимаем, что значения μ_a^{OI} должны отвечать условию:

$$\mu_a^{OI\ min} \leq \mu_a^{OI} < \mu_a^k \quad (2)$$

где $\mu_a^{OI\ min}$ – минимально допустимое амплитудное значение магнитной проницаемости материала ОИ, обеспечивающее надежную регистрацию информационного сигнала.

Оценку $\mu_a^{OI\ min}$ можно произвести из известного выражения [4]

$$\mu_a^{OI\ min} = U_s / (\mu_0 S W_2 dH/dt) \quad (3)$$

где S – площадь поперечного сечения ОИ, W_2 – число витков измерительной катушки УИ.

Например, для $H_A = 160$ А/м, $f=200$ Гц, $W_2=50$ витков, $S=300$ мм² (площадь, имитирующая критический износ канатов) значения $\mu_a^{OI\ min}$ будет находиться в интервале 11-22 ед. СИ для U_s , обеспечивающие формирование сигнала в диапазоне от 40 до 80 мВ. При уровне помех U_n в условиях поверки близких к 2,5 мВ и сигнала $U_s \approx 100$ мВ можно ограничиться μ_a в интервале 19–23 ед. СИ, то есть существенно меньших чем $\mu_a^* \approx 40$ ед. СИ (см. рис.2). Поэтому возникла задача по снижению μ_a^{OI} примерно в 1,5-3 раза [5,6]. Для этого был применен следующий режим термообработки исходных прутков из стали У8: нагрев в печи до 750 °С, с выдержкой при этой температуре в течение 10 минут и последующим охлаждением в воде при комнатной температуре, то есть осуществляется их закалка без последующего отпуска [7] Данный режим термообработки позволил получить материал ОИ – прутки из стали У8 со значениями μ_a^{OI} на уровне 20-26 ед. СИ, то есть существенно сниженными по сравнению с таковыми для канатных сталей. Путем дополнительного отбора удается получить более низкие значения μ_a^{OI} на уровне 19-21 ед. СИ. Из полученных прутков был произведен отбор по диаметру, исходя из условия их полного промагничивания. В качестве основного материала ОИ были взяты подвергнутые выше указанной термообработке прутки из стали У8 диаметром длиной 1000мм и диаметром 5мм. Кроме этого дополнительно были отобраны так же прутки диаметром 1 мм.

Из прутков были сформированы три комплекта стандартных образцов (для круглых, плоских и резинотросовых канатов). Каждый комплект стандартных образцов состоит из пяти стандартных образцов. Каждый стандартный образец представляет собой набор (пучок) из стальных прутков длиной 1000 мм, диаметром 5 и 1 мм, имитирующий определенное состояние каната - исходное и с относительным уменьшением площади поперечного сечения – 10%, 15%, 20% и 25%.

Результаты измерений и определений магнитных и электрических параметров при проведении аттестации комплектов ГСО приведены в таблице 1.

На основе полученных результатов были нормированы метрологические характеристики для каждого комплекта ГСО и каждого типа канатов: После аттестации три комплекта ГСО были зарегистрированы в Реестре ГСО под следующими номерами: ГСО 8730-2006 (для круглых канатов), ГСО 8731-2006 (для плоских канатов), ГСО 8731 – 2006 (для резинотросовых канатов).

Таким образом разработан и аттестован комплект универсальных ГСО, предназначенных для поверки магнитных дефектоскопов канатов типа УДК-3, применяемых для контроля состояния и диагностики стальных канатов в составе горношахтного оборудования. Основная особенность, обеспечивающая универсализм этих ГСО, состоит в применении специально подготовленного материала ГСО в виде прутков из стали У8, прошедших запатентованную термообработку, что обеспечило снижение μ_a^{OI} в 1,5-3 раза по сравнению с μ_a^k применяемых канатных сталей. Это позволило существенно снизить влияние разброса μ_a^k и повышенного уровня производственных

помех на результаты магнитной дефектоскопии стальных канатов. Длительный опыт применения ГСО для поверки магнитных дефектоскопов канатов типа УДК-3 показал их достаточно высокую эффективность функционирования в сложных условиях эксплуатации.

Таблица № 1

Магнитные и электрические параметры при аттестации комплектов ГСО.

Обозначение СО в составе комплекта	Средние значения параметров намагничивающего поля				Средние исправлен- ные значения $U_{эф}$, мВ	Амплитуда переменного магнитного потока в СО, Φ_m , мкВб	Отношение амплитуд переменных магнитных потоков в СО
	160 А/м		50 А/м				
	H_A , А/м	f , Гц	H_A , А/м	f , Гц			
(для круглых канатов) КГСО МП-1							
МП1-1	160,2	200,2	-	-	68,8	77,5	1,0
МП1-2	160,0	199,8			61,7	69,5	0,897
МП1-3	159,8	200,0			58,5	66,0	0,851
МП1-4	160,1	200,3			54,7	61,6	0,795
МП1-5	159,9	200,0			51,2	57,7	0,744
(для плоских канатов) КГСО МП-2							
МП2-1	-	-	50,2	199,9	40,3	45,3	1,0
МП2-2			50,3	200,2	35,8	40,2	0,889
МП2-3			49,9	200,0	33,7	37,9	0,837
МП2-4			50,0	199,8	31,8	35,6	0,788
МП2-5			50,1	200,1	29,8	33,4	0,739
(для резинотросовых канатов) КГСО МП-3							
МП3-1	-	-	49,8	200,1	55,1	62,0	1,0
МП3-2			50,1	200,0	49,6	55,8	0,900
МП3-3			50,0	200,2	46,6	52,4	0,845
МП3-4			50,2	200,1	44,5	50,0	0,807
МП3-5			49,9	199,8	41,4	46,6	0,751

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Методические указания по магнитной дефектоскопии стальных канатов подъемных сооружений. Москва. Из-во .СП «Интрон Плюс». 2000. –19с.
- [2] Измеритель износа стальных канатов Интрос МДК 21. Москва. Из-во НПФ « Интрон Плюс». 1997 –47с
- [3] Имитаторы потери сечения стальных канатов ИК-МДК (сертификат №15041)
- [4] Таблицы физических величин, Справочник. Под ред. акад. И.К. Кикоина, –М.: Атомиздат, 1976.-1008 с.
- [5] Пудов В.И., Соболев А.С., Плясунова С.В. Измерение физических параметров образцов-имитаторов.– Измерительная техника, 2010, № 5, с. 54
- [6] Соболев А.С., Пудов В.И., Малюк В.П. О возможности оптимизации настроечных параметров магнитных дефектоскопов. – Дефектоскопия, №12, 2009, с.83-87
- [7] Пудов В.И., Соболев А.С. Способ изготовления имитаторов потери сечения стальных канатов для магнитных дефектоскопов. Патент № 2455636 (2012).

DEVELOPMENT OF UNIVERSAL CRM SETS FOR CHECKING MAGNETIC DEFECTOSCOPES

Sobolev A.S.¹, Malyuk V.P.², Plyasunova S.V.²

¹Institute of Physics of Metals
620990, Russian Federation, Ekaterinburg, S. Kovalevskaya St., 18
tel: + 7 343 374-02-30

² FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 350-26-18

Keywords: magnetic defectoscopy, steel ropes, magnetic permeability, reference materials.

Magnetic defectoscopes are widely used for control of various production, including control and diagnostic of steel ropes [1,2]. As means of their metrological providing specially developed samples-simulators (SS) are applied, which carry out function of measuring instruments [3]. Development of such SS is a complex and expensive problem, first of all due to the lack of reliable techniques of designing. SS are developed, as a rule, with reference to concrete type of the magnetic defectoscope and standard controlled production, that results to necessity of creation of a large number of polytypic SS.

The purpose of this work was development of sets of universal SS for checking of magnetic defectoscopes and the statement them in the rank of certified reference materials (CRM).

The problem of SS development is directly connected with concrete magnetic defectoscopes, their parameters and principle of action. In this work questions of development of SS intended for checking of the magnetic UDK-3 defectoscope are considered. This defectoscope is applied to control of wear of three types of steel ropes: round (diameter: 20-60 mm), flat (size: (72*11,5) - (300*25) mm) and rubber cables (size: (350*21) - (450*25) mm) which are applied as a part of mining equipment.

A rope wear in absolute percent (% abs.) is determined by the formula:

$$W = (1 - S_i/S_o) 100\% \quad (1)$$

(where S_o and S_i are areas of cross-sections of an initial rope (0% abs.wear) and ropes with wear respectively).

It is the magnetic and induction ropes wear control method at frequency $f = 200$ Hz with amplitudes of a magnetic field $H_A = 160$ A/m (for round ropes) and $H_A = 50$ A/m (for flat ropes and rubber cables) that is used in the defectoscope. The maximum linear size of the sensor is 300 mm. Ropes wear in absolute percent (% abs.) for each type of ropes at connection to the defectoscope sensor corresponding to type of a rope is fixed on a scale of UDK-3. The defectoscope UDK-3 has the following metrological characteristics: range of loss of the steel ropes cross section area is 0-25% abs. the measurement error (at confidential probability 0,95) makes $\pm 1\%$ abs. that for regulated critical wear of 24% abs. correspond to a relative error no more than 4%.

The principle of action of UDK-3 is based on an electromagnetic induction law from which linear dependence of induced EMF on the area of a rope cross-section follows in conditions of a full magnetization rope's wires at a frequency of 200 Hz.

Choice of material SS and its special preparation were defined by physical (generally magnetic) characteristics of wide material nomenclature of controlled steel ropes. The round steel ropes released in accordance with GOST by 2688, GOST 3077, GOST 3079, GOST 3085, GOST 3088, GOST 7665, GOST 7667, GOST 7668, GOST 7669, GOST 16827, GOST 16828. The flat steel ropes released in accordance with GOST by 3091, GOST 3092. Rubber cables ropes released in accordance with TU 38-1051424, TU 38-105587.

For preparation of SS material a special device-simulator (DS) imitating operation of the UDK-3 sensor was developed. The scheme of DS is given in figure 1. DS (plastic) is a pipe from not magnetic material, with the outer diameter of 40 mm, a total length of 740 mm, with two coils: magnetizing and

measuring, reeled up on it. The magnetizing coil W₁ contains 150 rounds of a wire with a diameter of 1 mm; the measuring coil W₂ contains 50 rounds of a wire with a diameter of 0,2 mm; calculated constant of the magnetizing coil of $k_N = 790$ 1/m.

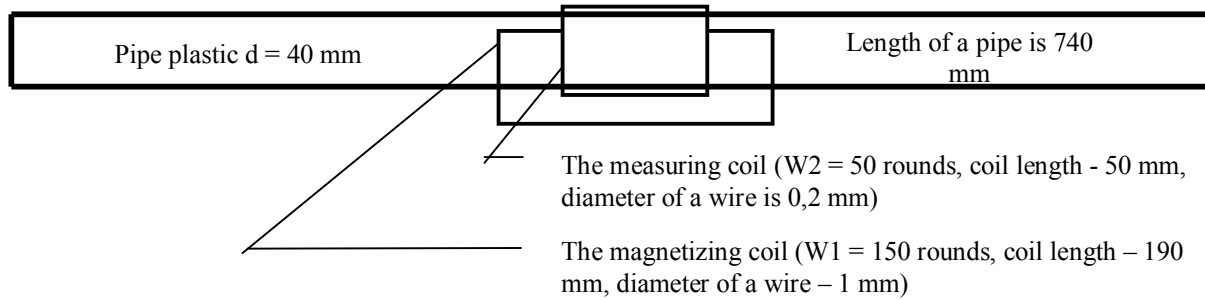


Fig. 1 Scheme of the device simulator (DS)

For ensuring DS functioning it is connected to the CYCLE installation which is a part of the state primary standard of power units of magnetic losses (GET 198-2011). The created combined installation allows to write down dynamic loops of a hysteresis and to define magnetic characteristics of magnetic materials in an opened magnetic chain. On this combined installation the cycle of researches of SS material selection was carried out. After preliminary researches as initial SS material different thickness bars of 1000 mm length (for an exception of regional effects) from the high carbon U8 tool steel were chosen, which have in delivery condition μ_a about 60 units of SI that is commensurable with μ_a for rope steel, being in the range from 30 to 60 units of SI.

In figure 2 conditions of record and a are presented.

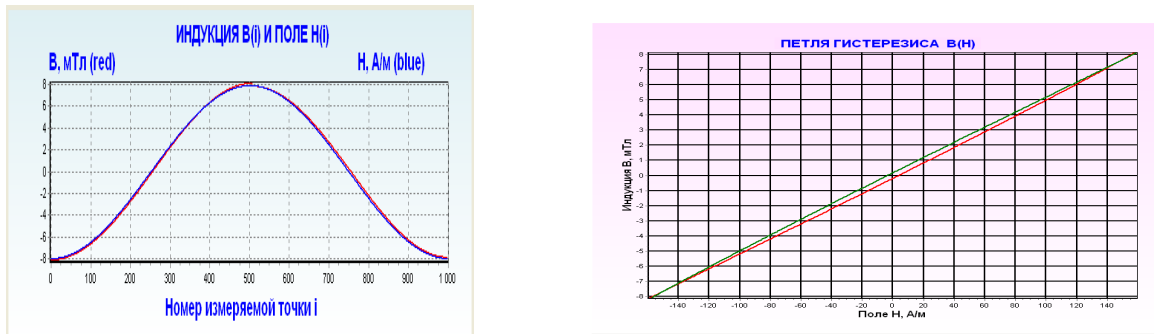


Fig. 2 Conditions of record (at the left) and dynamic hysteresis loop of a steel rope (on the right) ($\mu_a = 40$ units of SI, coercive force 4,6 A/m).

The analysis of Figure 2 shows that magnetic induction is close to a sine wave, and the amplitude of the magnetic permeability of the rope material is about 40 μ_a units of SI, at the record of the dynamic loop.

For reliable registration ensuring, especially registration of critical ropes steel wear (at the level of 24% abs.) there is a need of creation of SS material with amplitude magnetic permeability μ_a^{SS} values significantly smaller than μ_a^K . Application of such more universal SS (in comparison with known, for example, IK-MDK [3]) for checking UDK-3 allows to reduce influence of inevitably big production hindrances in comparison with hindrances in the conditions of checking, and also dispersion of magnetic parameters of steel ropes on control reliability. Therefore we accept that μ_a^{SS} values have to correspond a condition:

$$\mu_a^{SS} \min \leq \mu_a^{SS} < \mu_a^K \tag{2}$$

where $\mu_a^{SS} \min$ is minimum admissible amplitude value of magnetic permeability of the SS material, providing reliable registration of information signal.

The assessment $\mu_a^{ss} \min$ can be made by known formula [4]

$$\mu_a^{ss} \min = U_s / (\mu_0 S W_2 dH/dt) \quad (3)$$

where S is the area of SS cross-section, W₂ is a number of rounds of the DS measuring coil.

For example, for $H_A = 160 \text{ A/m}$, $f = 200 \text{ Hz}$, $W_2 = 50$ rounds, $S = 300 \text{ mm}^2$ (the area imitating critical ropes wear) $\mu_a^{ss} \min$ values will be in an interval of 11-22 units of SI for U_s , providing signal formation in the range from 40 to 80 mV. At hindrances level U_n close to 2,5 mV and U_s signal. $\approx 100 \text{ mV}$ in conditions of checking it is possible μ_a to be limited in the range of 19–23 units of SI, that is significantly smaller than $\mu_a^* \approx 40$ units of SI (see fig. 2). Therefore there was a task of decrease μ_a^{ss} approximately by 1,5-3 times [5,6]. For this purpose the following mode of heat treatment of initial U8 steel bars was applied: heating in the furnace to 750 °C with aging at this temperature within 10 minutes and the subsequent cooling in water at the room temperature, that is carried out their hardening without the subsequent tempering [7] Given a mode allowed to receive SS material – U8 steel bars with μ_a^{ss} values at the level of 20-26 units of SI, that is significantly lowered in comparison with those for rope steel. By additional selection it is possible to receive lower μ_a^{ss} values at the level of 19-21 units of SI. From the received bars selection on diameter, proceeding from a condition of their full magnetization was made. The U8 steel bars subjected such heat treatment with length 1000 mm and diameter 5 mm were chosen as the main SS material. The bars with a diameter of 1 mm were selected in addition. Three sets of standard samples (for round, flat ropes and rubber cables) were created from the bars. Each set of standard samples consists of five standard samples. Each standard sample is a set (bunch) from steel bars 1000 mm long, with a diameter of 5 and 1 mm, imitating a certain condition of a rope - initial and with relative reduction of the cross section area 10%, 15%, 20% and 25%.

Results of measurements and determination of magnetic and electric parameters at certification of CRM sets carrying out are given in table 1.

On the basis of the received results metrological characteristics for each set of CRM and each type of ropes were normalized. After certification three sets of CRM were registered in CRM Register at the following numbers: CRM 8730-2006 (for round ropes), CRM 8731-2006 (for flat ropes), CRM 8731 - 2006 (for rubber cables).

Thus the set of the universal CRM is developed and certified, which is intended for checking of magnetic defectoscopes like UDK-3, applied to control of a condition and diagnostics of steel ropes as a part of the mining equipment. The main feature providing universality of these CRM, consists on application of specially prepared CRM material in the form of U8 steel bars, subjected to the patented heat treatment that provided μ_a^{ss} decrease by 1,5-3 times in comparison with μ_a^k of applied rope steel. It allowed to reduce significantly μ_a^k dispersion influence and the raised level of production hindrances on results of magnetic defectoscopy of steel ropes. Long experience of CRM application for checking of magnetic defectoscopes like UDK-3 showed their rather high efficiency of functioning in difficult service conditions.

Table № 1

Magnetic and electric parameters at certification of CRM sets.

Name CRM as a part of a set	Average values of parameters magnetizing field				The average corrected values U_{ϕ} , mV	Amplitude of a variable magnetic stream in CRM, Φ_m , mkWb	The relation of amplitudes of variable magnetic streams in CRM
	160 A/m		50 A/m				
	H_A , A/m	f , Hz	H_A , A/m	f , Hz			
(for round ropes) CCRM MP-1							
MP1-1	160,2	200,2			68,8	77,5	1,0
MP1-2	160,0	199,8	-	-	61,7	69,5	0,897
MP1-3	159,8	200,0			58,5	66,0	0,851
MP1-4	160,1	200,3			54,7	61,6	0,795
MP1-5	159,9	200,0			51,2	57,7	0,744
(for flat ropes) CCRM MP -2							
MP2-1			50,2	199,9	40,3	45,3	1,0
MP2-2	-	-	50,3	200,2	35,8	40,2	0,889
MP2-3			49,9	200,0	33,7	37,9	0,837
MP2-4			50,0	199,8	31,8	35,6	0,788
MP2-5			50,1	200,1	29,8	33,4	0,739
(for rezinotrosovy ropes) CCRM MP -3							
MP3-1			49,8	200,1	55,1	62,0	1,0
MP3-2	-	-	50,1	200,0	49,6	55,8	0,900
MP3-3			50,0	200,2	46,6	52,4	0,845
MP3-4			50,2	200,1	44,5	50,0	0,807
MP3-5			49,9	199,8	41,4	46,6	0,751

REFERENCES

- [1] Methodical instructions on magnetic defectoscopy of steel ropes of lifting constructions. Moscow. .SP «Intron Plus» publishing house. 2000 . – 19с.
- [2] Measuring instrument of wear of steel ropes of Intros of MDK 21. Moscow. NPF «Intron Plus» publishing house. 1997 . – 47с
- [3] Simulators of loss of section of steel ropes of IK-MDK (certificate No. 15041)
- [4] Tables of physical quantities, Directory. Under the editorship of Akkad. I.K.Kikoina, – M: Atomizdat, 1976.-1008 pages.
- [5] Poods of Century. And, Sobolev A.S. Plyasunova S. V. Measurement of physical parameters of samples simulators. – Measuring equipment, 2010, No. 5, page 54
- [6] Sobolev A.S. Pudov V.I., Malyuk V.P. About possibility of optimization of adjusting parameters of magnetic defectoscopes. – Defectoscopy, No. 12, 2009, page 83-87
- [7] Pudov V.I., Sobolev A.S. Way of production of simulators of loss of section of steel ropes for magnetic defectoscopes. Patent No. 2455636 (2012).

НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКОЕ И ТЕХНИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОИЗВОДСТВА МАТРИЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ОТРАСЛИ

Стюф В.И.

ООО НТЦ «МинСтандарт»
199178, Российская Федерация, Санкт-Петербург, 14 линия ВО, д.7, литера А, офис 35н, 36н
тел: + 7 812 323-48-78, 321-39-96; e-mail: stuf@anakon.ru

ООО «НТЦ «МинСтандарт» является многопрофильным научно-техническим центром в сфере недропользования и располагает высоким производственным и кадровым потенциалом.

На сегодняшний день спектр услуг, реализуемых центром, очень широк и включает следующие направления:

- изготовление матричных стандартных образцов состава пород и руд, в том числе из материала заказчика (производительность линии составляет более 20 тонн в год),
- обучение и консалтинг (10 семинаров и практических занятий в год),
- обработка проб (измельчение и сокращение),
- разработка методических документов по обработке проб.

Одним из ключевых направлений деятельности ООО «НТЦ «МинСтандарт» является производство матричных стандартных образцов состава (далее СО) горных пород и руд для геологоразведочной и горнодобывающей отраслей промышленности.

Работа с материалом заказчика позволяет получить СО руды конкретного месторождения (участка месторождения) и/или продуктов его обогащения (концентраты, хвосты). В дальнейшем образцы могут быть использованы для процедур QA/QC:

- при поисках, оценке и разведке месторождений твердых полезных ископаемых;
- при добыче и переработке руд;
- геохимических исследований;
- для контроля качества выполнения анализа в коммерческих лабораториях.

Для изготовления СО может быть использован как крупнокусковой, так и дробленый материал, керновые и шламовые, бороздовые пробы, технологические пробы. Масса одной партии может составлять от 10 до 500 кг

Только комплексный подход к решению конкретных задач геологической отрасли позволяет повысить эффективность и результативность работ в целом.

METHODOLOGICAL AND TECHNICAL SUPPORT OF MATRIX CERTIFIED REFERENCE MATERIAL PRODUCTION IN GEOLOGICAL BRANCH

Styuf V.I.

Director General of Scientific and Technical Centre «Mineral Standards» Ltd. («Minstandart»)
199034, Saint-Petersburg, 14-th Line, V.O., 7, litera A, office 35n, 36n
Phone: (812) 323-48-78, 321-39-96
E-mail: stuf@anakon.ru

«Minstandart» is multidisciplinary Scientific and Technical Centre in the sphere of subsurface use which has high production and human potential.

Today the range of the services realized by the center is very wide and includes the following directions:

- production of matrix certified reference material (further CRM) of structure of rocks and ores, including the material of the customer (productivity of the line makes more than 20 tons per year);
- training and consulting (10 seminars and a practical training per year);
- sample preparation (crushing, splitting and pulverising),
- development of methodical documents for processing of sample preparation .

One of the principal functions of STC «Minstandart» is production of matrix CRM of rocks and ores for geological survey and mining industries.

Work with a customer material allows to receive CRM of the ore from a concrete field (a part of the field) and/or products of its processing (concentrates, tailings). Further samples can be used for the QA/QC procedures:

- prospecting, exploration and development of mineral fields;
- ores mining and processing;
- geochemical researches;
- for quality control of the analysis implementation in commercial laboratories.

For CRM's production it can be used both rough and crushed material, core and trench sample, technological sample. The mass of one batch can make from 10 to 500 kg.

Only the multifaceted approach to the solution of specific objectives of geological branch allows to increase efficiency and productivity of works as a whole.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СКОРОСТЕЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПРОДОЛЬНЫХ И СДВИГОВЫХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛАХ

Терентьев Г.И.¹, Герасимова Н.Л.¹, Скороход А.Г.², Можаяева Е.В.¹, Ким Н.А.¹, Кузнецова М.Ф.¹

¹ ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
e-mail: terentiev@uniim.ru

² ООО «ТД» Аргоси Технолджис»,
301087, Российская Федерация, Тульская область, Чернский район, поселок Воропаевский

Вопросам метрологического обеспечения средств измерений (СИ) скоростей распространения продольных и сдвиговых ультразвуковых волн в твердых материалах придается большое значение. В 2012 году Хабаровским филиалом ВНИИФТРИ утвержден «Государственный первичный эталон единиц скоростей распространения продольных, сдвиговых и поверхностных ультразвуковых волн в твердых средах» – ГЭТ 189-2011. Разработаны и применяются «меры скорости ультразвука ОМС-1-го разряда» по ГОСТ Р 8.756-2011, «комплекты ультразвуковых образцов толщины и скорости распространения ультразвуковых волн» - комплект СВ002 (номер по Госреестру СИ РФ № 34626-07), предназначенные для поверки и настройки тестеров ультразвуковых УК1401М, комплект СП001 (номер по Госреестру СИ РФ № 38170-08), предназначенный для поверки и настройки приборов ультразвуковых УКС-МГ4. При проведении ультразвуковой дефектоскопии, согласно ГОСТ 14782-86, используют 4 типа стандартных образцов (СО), входящих в состав комплекта КОУ-2 и другие. В 2011 году были разработаны СО акустических свойств твердой среды (АСТС-1) на основе стали 12Х18Н10Т – ГСО с аттестованным значением скорости распространения продольных ультразвуковых волн (5765 ± 10) м/с, сдвиговых волн (3000 ± 20) м/с.

ФГУП «УНИИМ» при участии ООО «ТД» Аргоси Технолджис», в 2012 году приступил и в 2013 году закончил разработку комплектов «стандартных образцов скоростей распространения продольных и сдвиговых ультразвуковых волн в твердых материалах».

СО предназначены для поверки (калибровки), градуировки и испытаний средств измерений, аттестации методик измерений и контроля точности измерений.

Комплект состоит из 6 образцов. В качестве материала СО выбраны: стекло органическое бесцветное марки ГОСП по ГОСТ 17622-72 (1-й и 4-й образцы из комплекта), алюминиевый сплав марки Д16 по ГОСТ 4784-97 (2-й и 5-й образцы из комплекта), латунь марки Л63 по ГОСТ 15527-2004 (3-й и 6-й образцы из комплекта).

СО имеют форму цилиндров диаметром и высотой:

- ($30 \pm 0,05$) мм и ($30 \pm 0,05$) мм соответственно для 1, 2, 3 образцов из комплекта;

- ($38,1 \pm 0,05$) мм и ($40 \pm 0,05$) мм соответственно для 4, 5, 6 образцов из комплекта.

Шероховатость образцов R_a , не более 0,2 мкм; отклонение от плоскостности, не более 10 мкм; отклонение от параллельности, не более 40 мкм. Стандартные образцы по своим характеристикам разрабатывались под технические характеристики «анализаторов скорости распространения ультразвуковых колебаний в керне моделей AutoLab 500, AutoLab 1000 и AutoLab 1500».

Аттестуемыми характеристиками СО являются скорости распространения продольных и сдвиговых ультразвуковых волн.

Разработка и аттестация СО проведена в соответствии с требованиями, разработанных нами, технического задания и программы испытаний стандартных образцов скоростей распространения продольных и сдвиговых ультразвуковых волн в твердых материалах в целях утверждения типа.

Поэкземплярная аттестация СО проведена на рабочем эталоне 1-го разряда «Установке ИЗУ для комплексного измерения акустических параметров твердых сред», принадлежащей Хабаровскому филиалу ВНИИФТРИ.

Нормированные метрологические характеристики приведены в таблице.

Индексы СО в составе комплекта	Скорость распространения продольных ультразвуковых волн		Скорость распространения сдвиговых ультразвуковых волн	
	Интервал допускаемых аттестованных значений, м/с	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованных значений при P=0,95, м/с	Интервал допускаемых аттестованных значений, м/с	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованных значений при P=0,95, м/с
1	2500-2800	± 10	1200-1500	± 10
2	6200-6500	± 10	3000-3300	± 10
3	4200-4500	± 10	2100-2400	± 10
4	2500-2800	± 10	1200-1500	± 10
5	6200-6500	± 10	3000-3300	± 10
6	4200-4500	± 10	2100-2400	± 10

Частота ультразвуковых волн, при которой установлены аттестованные значения СО – 1 МГц.

Прослеживаемость аттестованных значений СО реализуется к единицам величины длины (метр) и времени (секунда), воспроизводимых Государственным первичным эталоном единиц скоростей распространения продольных, сдвиговых и поверхностных ультразвуковых волн в твердых средах ГЭТ 189-2011 посредством применения рабочего эталона 1-го разряда – установки ИЗУ для комплексного измерения акустических параметров твердых сред.

Применение СО предусматривается в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.756-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений скорости распространения продольных ультразвуковых волн в твердых средах»; МП 57-224-2005 «ГСИ. Анализаторы скорости распространения ультразвуковых колебаний в керне моделей AutoLab 500, AutoLab 1000 и AutoLab 1500. Методика поверки».

Разработанные стандартные образцы будут способствовать метрологическому обеспечению измерений, проводимых на анализаторах моделей AutoLab 500, AutoLab 1000, AutoLab 1500 и аналогичных им.

DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF VELOCITIES OF LONGITUDINAL AND SHEAR ULTRASONIC WAVE PROPAGATION IN SOLID MATERIALS

Terentiev G.I.¹, Gerasimova N.L.¹, Skorokhod A.G.², Mozhaeva E.V.¹, Kim N.A.¹, Kuznetsova M.F.¹

¹ FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
e-mail: terentiev@uniim.ru

²ООО «ТД» Argosi Technologies», 301087, Russian Federation, Tula province,
Chernsk district, Voropaevsk town.

Issues of metrological provision of measurement instruments of propagation velocities of longitudinal and shear ultrasonic waves in solid materials is of great importance. In 2012, the Khabarovsk branch VNIIFTRI approved «State primary standard of the velocities of propagation of longitudinal, shear and surface ultrasonic waves in solids» – ГЭТ 189-2011. Developed and applied «measures the speed of ultrasound OMC-1-category» according to ГОСТ Р 8.756-2011, «sets of ultrasonic samples of thickness and propagation velocity of ultrasonic waves» - set CB002 (number on the State Register of the Russian Federation № 34626-07), intended for verification and adjustment of ultrasonic testers YK1401M, kit CII001 (number on the State Register of the Russian Federation № 38170-08), intended for verification and adjustment of ultrasonic devices YKC-МГ4. In carrying out ultrasonic defectoscopy according to ГОСТ 14782-86 to use 4 types of standard samples (CO), making up the kit KOY-2, and others. In 2011, were designed standard samples with of acoustic properties of the solid material (ACTC-1) based on steel 12X18H10T - ГСО with certified value of propagation velocity of longitudinal ultrasonic waves (5765 ± 10) m/s, shear waves (3000 ± 20) m/s.

FGUP «UNIIM» with the participation «ТД» Argosy Technologies « in 2012 started and in 2013 finished the development of sets of «certified reference materials (CRM) of propagation velocity of ultrasonic waves in solid materials».

CRM intended for verification (calibration), graduation and testing and certification of measurement instruments, certification of measurement methods and control accuracy.

The set consists of 6 samples. The CRMs' material selected: glass colorless organic brand TOCII according to ГОСТ 17622-72 (1st and 4th samples from the kit), aluminum alloy bran Д16 according to ГОСТ 4784-97 (2nd and 5th samples from the kit) , brass brand Л63 according to ГОСТ 15527-2004 (3rd and 6th samples from the kit).

CRM are in the form of cylinders with a diameter and height:

- ($30 \pm 0,05$) mm and ($30 \pm 0,05$) mm, respectively, for 1, 2, 3 samples of the set;
- ($38,1 \pm 0,05$) mm and ($40 \pm 0,05$) mm, respectively, for 4, 5, 6 samples from the kit.

Sample surface roughness R_a , less than 0.2 microns, flatness, no more than 10 micrometers, the deviation from parallelism, no more than 40 micrometers. Standard samples with characteristics developed under the technical characteristics of «analyzers of propagation velocity of ultrasonic waves in the core models AutoLab 500, AutoLab 1000 and AutoLab 1500».

The CRMs' characteristics are propagation velocity of longitudinal and shear ultrasonic waves.

Development and certification of CRM carried out in accordance with the requirements developed by us a performance specification and the test program for certification of CRM.

Single copy certification CRMs' conducted by the working standard of the 1st category «Installation ИЗУ for a comprehensive measurement of acoustic parameters of solid materials», owned by the Khabarovsk branch VNIIFTRI.

Normalized metrological characteristics are listed in the table.

Type index within the set of	The speed of propagation of longitudinal ultrasonic waves		The speed of propagation of shear ultrasonic waves	
	The interval allowed by certified values, m/s	The boundaries of permissible values of the absolute error of the certified values at P = 0.95, m/s	The interval allowed by certified values, m/s	The boundaries of permissible values of the absolute error of the certified values at P = 0.95, m/s
1	2500-2800	± 10	1200-1500	± 10
2	6200-6500	± 10	3000-3300	± 10
3	4200-4500	± 10	2100-2400	± 10
4	2500-2800	± 10	1200-1500	± 10
5	6200-6500	± 10	3000-3300	± 10
6	4200-4500	± 10	2100-2400	± 10

The frequency of the ultrasonic waves, which are set attested value of CRM - 1 MHz.

Traceability of certified values of the CRM to units of quantity sold to the length (m) and time (second), reproducible by the State primary standard of the units of propagation velocity of longitudinal shear and surface ultrasonic waves in solid materials ГЭТ 189-2011 by applying working standard of the 1st category – Installation ИЗУ for a comprehensive measurement of acoustic parameters of solid materials.

Using CRM provided in accordance with the requirements of ГОСТ Р 8.756-2011 «State System for Ensuring Uniform Measurement. State measurement chain for measurement instruments of propagation velocity of longitudinal ultrasonic waves in solid materials», МИ 57-224-2005» State System for Ensuring Uniform Measurement. Analyzers of propagation velocity of ultrasonic waves in the core models AutoLab 500, AutoLab 1000 and AutoLab 1500. Method of verification».

The developed CRM will perform metrological assurance of measurements on analyzers models AutoLab 500, AutoLab 1000, AutoLab 1500 and similar to them.

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ АТТЕСТОВАННОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА МУТНОСТИ БАКТЕРИЙНЫХ ВЗВЕСЕЙ

Фадейкина О.В., Волкова Р.А., Борисевич И.В.

ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
127051, Российская Федерация, г.Москва, Петровский бульвар, д. 8.
тел: 8-499-241-89-43; e-mail: olfad@newmail.ru

Стандартизация бактериальных взвесей необходима при производстве и контроле качества иммунобиологических лекарственных препаратов, для многих методов лабораторных микробиологических исследований при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды, ветеринарии, выполнении работ по оценке соответствия обязательным требованиям в сфере государственного регулирования продукции и объектов, установленных законодательством Российской Федерации.

Широкое распространение получил визуальный метод оценки концентрации микробных клеток в бактериальных взвесах по степени их мутности. Определение мутности проводят путем визуального сравнения исследуемых бактериальных взвесей со стандартными образцами (СО), мутность которых соответствует определенным концентрациям микробных клеток. На протяжении ряда лет в Российской Федерации в качестве таких образцов использовали отраслевые стандартные образцы (ОСО) мутности 10 МЕ, 5 МЕ, разработанные в Государственном институте стандартизации и контроля медицинских биологических препаратов им. Л.А.Тарасевича (в настоящее время – ФГБУ «НЦ ЭСМП»)[1].

Задачей данного исследования было оценивание неопределенности аттестованной характеристики СО мутности с учетом изменений российской законодательной и нормативной базы, направленных на гармонизацию с современными международными требованиями.

Проведение экспериментальных работ по аттестации СО мутности бактериальных взвесей (комплект 10 МЕ, 5 МЕ) осуществляли на основе технических требований к материалу этого вещества, разработанных в соответствии с положениями ГОСТ Р 8.315-97 [2].

Согласно ГОСТ 8.315-97, был выбран способ аттестации СО с применением Международного эталона мутности ВОЗ (code 76/522) и аттестованной методики измерений в одной лаборатории. Анализ данных Федерального реестра методик выполнения измерений, показал, что необходимой аттестованной методики измерения не зарегистрировано. В связи с этим, на базе испытательного центра ФГБУ «НЦ ЭСМП» была проведена валидация методики измерения оптической плотности материала СО мутности бактериальных взвесей фотометрическим методом (далее – методика), в процессе которой проведены экспериментальные исследования по оценке значений метрологических характеристик методики.

Расчет показателей точности методики проводили в соответствии с рекомендациями по метрологии РМГ 61–2003 [3].

В качестве образца для оценивания (ОО) использовали опытную партию материала СО мутности, который представляет собой взвесь частиц стекла в дисперсионной среде.

Для установления значений параметров точности методики проводили многократные измерения аттестуемой характеристики – оптической плотности материала ОО: 10 групп измерений в условиях промежуточной прецизионности по фактору время ($L = 10$). Измерение значения оптической плотности каждой пробы материала ОО проводили дважды ($n=2$).

По результатам статистической обработки данных определены значения параметров точности методики (стандартные отклонения повторяемости σ_r , воспроизводимости σ_R , систематического смещения σ_C).

Таким образом, при установлении метрологических характеристик СО мутности бактериальных взвесей использовали методику измерений, валидованную специалистами ФГБУ «НЦ ЭСМП»

и прошедшую оценку повторяемости и воспроизводимости в рамках внутрилабораторного эксперимента.

Расчет значений неопределенности, связанной со способом установления аттестованного значения (u_{char}), стандартной неопределенности от неоднородности (u_h), стандартной неопределенности от нестабильности (u_{stab}) проводили в соответствии с рекомендациями по метрологии Р 50.2.058-2007 [4].

Исследование неоднородности материала СО мутности проводили в соответствии с ГОСТ 8.531-2002 [5].

Для исследования неоднородности материала СО мутности (10 МЕ) и СО мутности (5 МЕ) отбирали по пять проб в начале, середине и в конце розлива, всего N=15 проб. Значение оптической плотности каждой пробы измеряли 2 раза. Измерения проводили на фотометре фотоэлектрическом «КФК-3-ЗОМЗ» при длине волны 540 ± 3 нм, рабочая длина кюветы – 5 мм.

Стабильность аттестованных значений материала СО в течение предполагаемого срока годности (12 мес) была подтверждена результатами специального эксперимента, выполненного на материале опытной партии по классическому способу исследования нестабильности [5].

На основе статистической обработки данных результатов измерений оптической плотности материала СО мутности установленное относительное значение расширенной неопределенности U_p аттестованного значения СО мутности (10 МЕ, 5 МЕ) не превышает 5 %.

Таким образом, в соответствии с техническим заданием специалистами ФГБУ «НЦ ЭСМП» экспериментально определены метрологические характеристики материала СО мутности бактериальных взвесей (комплект 10 МЕ, 5МЕ). Подтверждена стабильность материала СО в течение гарантийного срока хранения, определен срок годности комплекта СО, предложены способы его хранения и транспортировки, подготовлена инструкция по применению СО.

В соответствии с ТЗ и программой аттестации СО мутности бактериальных взвесей специалистами ФГБУ «НЦ ЭСМП» подготовлены проекты технической и нормативной документации на СО, оформлен отчет о его аттестации. Комплект разработанных документов представлен в ФГУП «УНИИМ» для проведения метрологической экспертизы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Фадейкина О.В., Волкова Р.А., Борисевич И.В. Отраслевые стандартные образцы мутности для стандартизации бактериальных взвесей. III Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»// Сб. трудов. г. Екатеринбург. – 2011. – С.161.
- [2] ГОСТ 8.315–97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
- [3] РМГ 61–2003 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.
- [4] Р 50.2.058–2007 Рекомендации по метрологии. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Оценивание неопределенности аттестованных значений стандартных образцов.
- [5] ГОСТ 8.531–2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

EVALUATION OF UNCERTAINTY WITH REGARD TO CERTIFIED CHARACTERISTIC OF REFERENCE MATERIAL FOR BACTERIAL SUSPENSIONS OPACITY

Fadeykina O.V., Volkova P.A., Borisevich I.V.

FSBI «Scientific Center on Expertise of Medical Application Products»
of the Ministry of Health of the Russian Federation
127051, Russian Federation, Moscow, Petrovsky Blvd., 8.
phone: 8-499-241-89-43; e-mail: olfad@newmail.ru

Standardization of bacterial suspensions is required for manufacturing and quality control of biologicals, for many laboratory microbiological assays used in environmental protection, veterinary medicine, and during evaluation of products and facilities conformity to mandatory requirements of the state standardization system, set up by the Russian Federation legislation.

Visual method of assessing microbial cell concentration in bacterial suspensions by the degree of their turbidity has become widespread. Turbidity assessment is accomplished by visual comparison of tested bacterial suspensions and certified reference materials (CRMs) whose turbidity corresponds to certain number of microbial cells. Industry reference standards (IRS) 10 IU and 5 IU, developed in the State Institute of Standardization and Control of Medical Biological Preparations named after L.A.Tarasevich (currently FSBI «SCEMAP»), have been used in the Russian Federation as opacity CRMs for many years now [1].

The aim of this study was to evaluate the uncertainty of certified characteristic of opacity CRMs taking into account changes that were introduced into the Russian legislation and regulatory documents in order to harmonize them with international standards.

Experimental work on certification of opacity CRMs (set of 10 IU and 5 IU) was based on technical requirements of the National Standard GOST P 8.315-97 [2].

According to GOST P 8.315-97 certification of CRMs was performed with the help of the 5th International reference preparation of opacity WHO (code 76/522) and a validated measurement procedure. All work was done in a single lab. Analysis of data from the Federal Register of Measurement Methods demonstrated that there is no certified method for assessing turbidity. Therefore, validation of the photometric method for optical density determination of turbidity CRM was carried out at the testing facilities of the FSBI «SCEMAP», along with experimental assessment of methods metrological characteristics.

Accuracy of the method was determined according to metrological recommendations MGR 61–2003 [3].

A preproduction lot of turbidity CRM, which consisted of glass particles suspended in dispersion medium, was used as testing material.

To determine the method's accuracy multiple measurements of optical density of the testing material were carried out: overall, 10 groups of measurements at intermediate precision level by time factor ($L = 10$) were made. Optical density of each testing material was measured twice ($n=2$).

Based on the statistical analysis of obtained data, accuracy parameters of the method were determined (standard deviations of repeatability σ_r , reproducibility σ_R and bias σ_C)

Hence, to determine metrological characteristics of bacterial suspensions opacity CRM a method was used which was validated by the FSBI «SCEMAP» specialists and was assessed for repeatability and reproducibility intra laboratory.

Calculation of uncertainty values, associated with the way of determining CRMs certified value (u_{char}), standard uncertainty due to heterogeneity (u_h), standard uncertainty due to stability (u_{stab}), was done according to metrological recommendations P 50.2.058-2007 [4].

Study of materials homogeneity was carried out in accordance with the State Standard GOST 8.531-2002 [5].

To examine homogeneity of opacity CRMs (10 IU and 5 IU) samples were taken at the beginning, in the middle and at the end of the filling (N=15). Optical density of each sample was measured twice. Measurements were made on photoelectric photometer «KFK-Z-ZOMZ» (wavelength = 540±3 nm, path length = 5 mm).

Stability testing of opacity CRMs certified values during proposed shelf-life (12 months) was confirmed by means of a special experiment carried out for the test batch using a traditional method of stability examination [5].

The statistical analysis of results obtained in optical density measurements showed that relative expanded uncertainty value U_p for opacity CRMs (10 IU, 5 IU) certified characteristic did not exceed 5 %.

Therefore, the FSBI «SCEMAP» specialists fulfilled the technical assignment and determined metrological characteristics of bacterial suspensions opacity CRM (set of 10 IU and 5 IU). They also confirmed the stability of the material during shelf-life, determined the CRMs set expiry date, suggested its storage and transportation conditions and drew up the application data sheet.

The FSBI «SCEMAP» specialists drew up a set of draft technical and regulatory documents for bacterial suspensions opacity CRMs, produced a report regarding their certification. The documents were submitted to the FGUP «UNIIM» for further metrological evaluation.

REFERENCE

- [1] Fadeykina O.V., Volkova R.A., Borisevich I.V. Turbidity industrial reference standards for bacterial suspensions standardization. III All-Russian scientific and technical conference with international participation «Reference standards for measurements and technologies» // collected works Ekaterinburg. – 2011. – P.161.
- [2] GOST 8.315–97 State System for ensuring uniformity of measurements. Certified reference materials of composition and properties of substances and materials. Basic principles.
- [3] RMG 61–2003 Recommendations on inter-state standardization. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of determination.
- [4] R 50.2.058–2007 Recommendations on metrology. State system for ensuring the uniformity of measurements. Certified reference materials of composition and properties of substances and materials. Assessment of uncertainty of reference standards certified values.
- [5] 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.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И СВОЙСТВ УГЛЯ

Цуканова Е.Я., Шушунова С.Н.

ОАО «Западно-Сибирский Испытательный центр»
654006, Российская Федерация, г.Новокузнецк, ул. Орджоникидзе, 9
тел: +7 3843 74-56-34; e-mail: mineralog@mail.ru

ОАО «ЗСИЦентр» с 1996 года специализируется на выпуске стандартных образцов угля. За прошедший период изготовлены стандартные образцы широкого диапазона от углей среднего ранга битуминозных (длиннопламенных) до углей высокого ранга (антрацитов). Однако потребность в расширении номенклатуры СО угля по разнообразию марок и аттестованных характеристик не уменьшается.

Материал СО угля является нестабильной матрицей, требующей постоянного мониторинга за сохранностью аттестованных значений. Анализ информации по существующим на рынке предложений СО угля, в том числе зарубежных, показывает, что средний срок годности, гарантирующий воспроизводимость аттестованных показателей, соответствует 3-5 годам, что касается показателей свойств угля и 5-9 годам для показателей элементного состава.

Специфика производства стандартных образцов угля заключается в постоянном метрологическом контроле над действительными значениями аттестованных характеристик, установлении периода межаттестационного интервала, скорректированного для каждого конкретного стандартного образца угля. Кроме того, учитывая прогноз нестабильности материала, в технической документации на СО необходимо приведение такой метрологической характеристики, как «допускаемая нестабильно (дрейф) аттестованного значения» в течении года или межаттестационного интервала.

Назначение и область применения стандартных образцов угля включает контроль погрешностей методик измерений, применяемых при определении состава и свойств угля. Учитывая, что в перечне аттестованных характеристик угля присутствуют, как более стабильные показатели (зольность, массовая доля серы, плотность и т.д.), так и менее стабильные (свойства угля: выход веществ летучих, теплота сгорания), следует дифференцировано подходить к расчету контроля точности при применении СО.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 8.315-97 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов».
- [2] РМГ 52-2002. «Общие методические рекомендации по применению положений ГОСТ 8.315-97 при разработке и применении стандартных образцов».
- [3] ГОСТ Р ИСО 5725-2002 (ч.ч. 1-6) «ГСИ. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».
- [4] МИ 1317-2004. «ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров».
- [5] Р 97300-01-94 «Топливо твердое. Методы контроля качества аналитических работ в углехимических лабораториях».

CERTIFICATION OF COAL ASH REFERENCE MATERIALS

Tsukhanova E.Ya., Shushunova S.N.

West-Siberian Testing Center
9 Ordzhonikidze st., Novokuznetsk, Russian Federation, 654006
tel: +7 3843 74-56-34 e-mail: mineralog@mail.ru

The information on the activities of the Company «ZSITsentr», connected with the development and the production of reference materials of coal is presented. Experience of the production of various coal types, study of monitoring the RM stability using control of following parameters: coal ash, total sulfur, carbon, hydrogen contents, the combustion heat, the volatile-matter yield, the absolute density are presented. Taking into account the unstable matrix of the RMs, the producer establishes proper period of interlaboratory study to have opportunity of certified value correction. Differentiated approach to the calculation of measurement procedure accuracy should be used for stable and unstable component control.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА АЛКОГОЛЬНОЙ ПРОДУКЦИИ

Черепица С.В.¹, Едимечева И.П.², Заяц Н.И.³, Кулевич Н.В.¹, Сытова С.Н.¹

¹Институт ядерных проблем Белгосуниверситета
220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Бобруйская, 11,
тел: +375-17-226-25-17, e-mail: chere@inp.bsu.by

² Институт физико-химических проблем Белгосуниверситета
220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ленинградская, 7, тел. +375-17-209-54-64

³ Белорусский государственный технологический университет
220059, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д.4, тел: + 375-17-327-74-32

В стандартах по контролю качества и безопасности алкогольной продукции [1-5] предписывается определение количественного содержания следующих компонентов: ацетальдегид, метилацетат, этилацетат, метанол, 2-пропанол, 1-пропанол, изобутанол, 1-бутанол, изоамилол. Результаты анализа выражаются в мг/л безводного спирта (*Absolute Alcohol — AA*). В СНГ анализ выполняется по методу внешнего стандарта. Во всех остальных странах мира анализ осуществляется по методу внутреннего стандарта. В качестве последнего наиболее часто используют 1-пентанол. Метод внутреннего стандарта обеспечивает высокую достоверность получаемых данных. Однако процедура введения вещества внутреннего стандарта в исследуемый образец на уровне нескольких ppm требует высокого уровня профессиональной подготовки специалистов, выполняющих анализы. В [6-8] было предложено в качестве внутреннего стандарта для анализа спиртосодержащей продукции использовать этанол. Концентрация этанола в спиртосодержащей продукции составляет от 96% до 15%, а концентрации анализируемых примесей находятся в диапазоне от 30% для промежуточных продуктов спиртового производства до единиц ppm в ректификованном спирте. Как следствие, сигнал от этанола и от исследуемых примесей должен находиться в линейном диапазоне [9]. К настоящему времени контрольные лаборатории по анализу спиртосодержащей продукции оснащены современными измерительными приборами, обладающими линейным диапазоном регистрации, превышающем семь порядков, и полностью удовлетворяют вышеуказанным требованиям. Испытание спиртосодержащей продукции в данном случае заключается в традиционной процедуре нахождения относительных коэффициентов отклика детектора (*Relative Response Factors — RRF*) исследуемых примесей относительно этанола по стандартным смесям и последующем использовании данных коэффициентов при расчете концентраций анализируемых примесей. Важно отметить, что для современных приборов коэффициенты *RRF* могут быть табулированы.

Определение объемного содержания этанола в спиртосодержащей продукции на практике, как правило, осуществляют с помощью ареометра или пикнометра в соответствии с ГОСТ 3639-79. Однако данный метод распространяется только на бинарные водно-этанольные растворы. С помощью ареометра или пикнометра измеряют непосредственно величину плотности исследуемой жидкости, обусловленную концентрацией безводной составляющей спиртосодержащего образца и концентрацией воды [10]. Наличие заметных концентраций органических соединений в ряде спиртосодержащих продуктов, например, в отходах спиртового и ликероводочного производства, приводит к заметному долевному вкладу этих соединений в величину плотности исследуемого спиртосодержащего образца. Как следствие, прямой расчет объемного содержания этилового спирта по ГОСТ 3639-79 для таких спиртосодержащих продуктов дает величину суммарного содержания всех спиртов или «видимой» крепости, которая может существенно отличаться от истинной. Использование некорректно рассчитанного объемного содержания этилового спирта приводит также к неверным результатам определения величин концентраций летучих органических соединений в спиртосодержащей продукции по ГОСТ Р 52363-2005, выраженных в миллиграммах на литр безводного спирта.

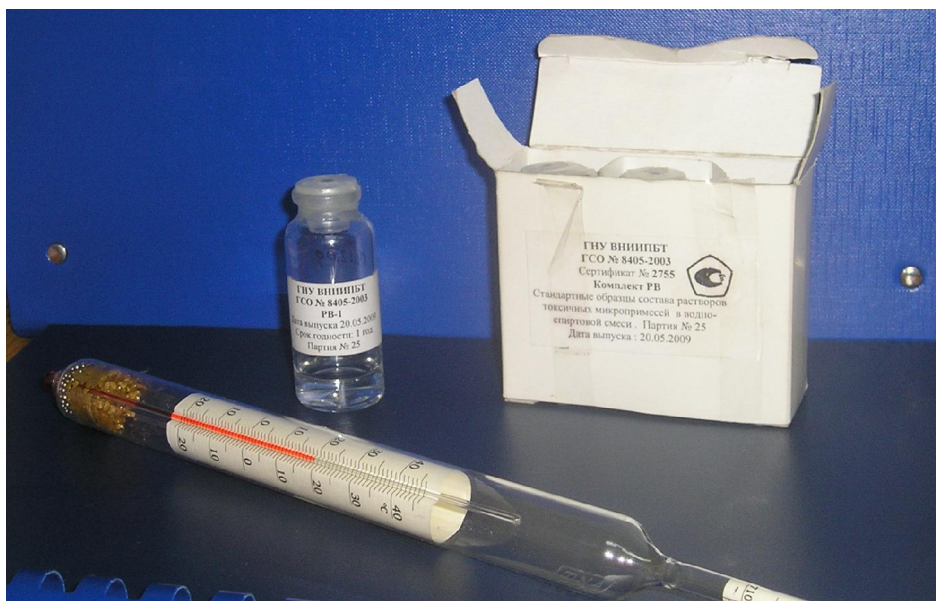


Рис.1. Ареометр АСп-1 и ГСО-8405 в виае емкостью 15 мл

Отметим, что измерить с помощью ареометра АСп-1 по ГОСТ 3639-79 объемное содержание этилового спирта в градуировочных растворах ГСО-8405 емкостью 15 мл не представляется возможным, так как рабочий погружаемый объем ареометра спиртового АСп-1 превосходит 100 мл. Как следствие, градуировочные растворы ГСО 8405, фотография которых совместно с ареометром спиртовым АСп-1 представлена на Рис. 1, невозможно использовать в качестве стандартных образцов (СО) для контроля правильности выполняемых измерений по ГОСТ Р 51698-2000 и они не могут соответствовать статусу ГСО.

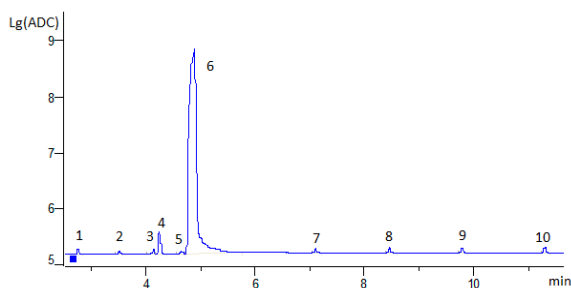


Рис. 2. Характерная хроматограмма стандартного водно-этанольного раствора (4% и 96%). 1 – ацетальдегид, 2 – метилацетат, 3 – этилацетат, 4 – метанола, 5 – 2-пропанол, 6 – этанол, 7 – 1-пропанол, 8 – изобутиловый спирт, 9 – н-бутанол, 10 – изоамиловый спирт.

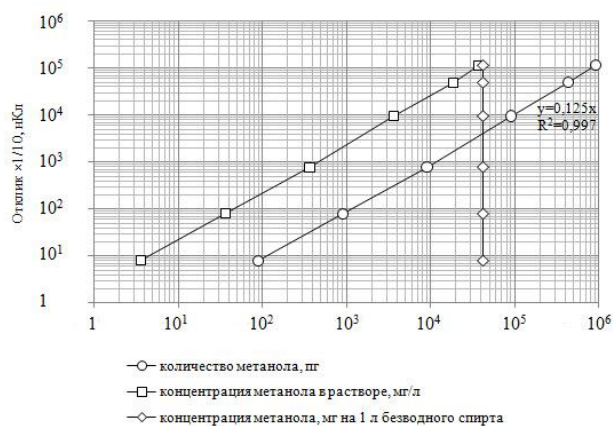


Рис. 3. Зависимость отклика детектора и величина измеренной концентрации для метанола.

Корректный учет измеренной величины плотности исследуемого образца по ГОСТ 3639-79 с определенными в соответствии с [6-8] величинами количественного содержания летучих органических примесей в безводной части образца позволяет точно определить содержание этанола в спиртосодержащем продукте.

Для оценки метрологических параметров предложенного метода была спланирована и выполнена серия экспериментальных исследований. Точность оценивалась показателями прецизионности (стандартным отклонением повторяемости и стандартным отклонением промежуточной прецизионности) и показателями правильности (лабораторным смещением). Планирование эксперимента и обработка результатов по оценке промежуточной прецизионности были выполнены в соответствии с СТБ ИСО 5725-2-2002. Правильность (лабораторное смещение) оценивалась по СТБ ИСО 5725-4-2002.

Экспериментальные исследования по валидации и исследованию свойств метода были выполнены в лаборатории аналитических исследований НИИ ЯП БГУ. Анализ образцов выполнялся на газовом хроматографе Кристалл-5000, оснащенный ПИД. Все индивидуальные стандартные соединения приобретены у компании Sigma-Aldrich, Fluka (Германия). Стандартные растворы для калибровки прибора и контрольные образцы для исследований были подготовлены путем добавления отдельных стандартных соединений в водно-этанольные смеси (96:4).

Характерная хроматограмма использованных стандартных растворов представлена в логарифмическом масштабе на Рис. 2.

Весовым методом было приготовлено восемь стандартных смесей SS-1 – SS-8 с известным содержанием исследуемых примесей в соответствии с рекомендациями ASTM D 4307. Для смеси SS-1 с массовой долей метанола 20000 мг/л (AA) и массовой долей всех остальных определяемых компонентов 2000 мг/л (AA) брали мерную колбу объемом 100 мл и взвешивали на аналитических весах «KERN ABS 220-4» с погрешностью измерений не хуже 0,2 мг. Наливали 50 мл спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья «Крышталль супер-люкс» по СТБ 1334-2003, производили взвешивание. Затем вносили 2,5 мл метанола и по 0,25 мл всех остальных определяемых летучих компонентов. Точный вес каждого компонента записывали. Доводили до метки этиловым ректифицированным спиртом. При расчетах учитывали, что в исходном этаноле были следующие примеси: ацетальдегид – 0,162 мг/л (AA); метанол – 2,53 мг/л (AA); 2-пропанол – 1,35 мг/л (AA). Смеси SS-2–SS-8 готовили методом последовательного разбавления стандартной смеси SS-1 исходным этиловым спиртом. SS-2 получена путем разбавления SS-1 этиловым спиртом в соотношении 1:3. Аналогичным образом из смеси SS-1 получены смеси SS-3 (соотношение 1:19); SS-4 – в соотношении 1:200; SS-5 – 3:1000; SS-6 – 1:4000; SS-7 – 1:10000. Смесь SS-8 получена разбавлением этиловым спиртом SS-3 в соотношении 1:100.

Рассчитанные значения массовых концентраций исследуемых компонентов C_{st} и значения их стандартных неопределенностей $u(C_{st})$ для всех стандартных смесей представлены в Таблице. Здесь же приводятся экспериментально измеренные величины концентраций C_{exp} , значения стандартной неопределенности концентраций $u(C_{st})$ и промежуточного среднеквадратического отклонения прецизионности $S_{(TO)}$, выраженные в мг/л (AA). Относительное расхождение Δ между экспериментально измеренными значениями C_{exp} и значениями C_{st} концентраций, приписанных в результате приготовления весовым методом, а также относительная стандартная неопределенность u выражены в % относительных. Анализ данных, представленных в Таблице, показывает, что величина u во всем диапазоне концентраций для всех восьми примесей не превысила 10% относительных.

Экспериментальные данные для метанола представлены на Рис.3. Для остальных определяемых компонент графики выглядят аналогичным образом. На Рис.3 приведены три графика, выражающие зависимости отклика детектора к количеству исследуемого компонента, попадающего в детектор, и двум величинам концентраций компонента, выраженных в мг/л раствора и мг/л (AA). Справа приведена соответствующая зависимость $y=ax$. Величина корреляции составляет 0,996-0,999. Видно, что даже при разбавлении образца водой в 1000 раз предложенный метод дает хорошие результаты, поскольку величина концентрации исследуемого компонента в пересчете на 1 л безводного спирта получается постоянной даже при размахе отклика детектора для метанола и этанола до 10 0000 раз.

Сотрудники любой контрольной лаборатории по анализу спиртосодержащей продукции могут провести апробацию и верификацию метода, убедившись в его простоте, доступности и эффективности в повседневной практике. Полученные результаты указывают на возможность разработки нового межгосударственного стандарта выполнения измерений, позволяющего существенно повысить уровень достоверности определяемых данных и значительно упростить саму процедуру выполнения измерений.

Результаты валидации предложенного нового метода анализа и проект производства на его основе стандартных образцов компонентного состава летучих органических соединений в алкогольной и спиртосодержащей продукции, выраженного в мг на литр безводного спирта были представлены на выездной сессии общего собрания ААЦ «Аналитика» 17.04.2013, г.Москва. Признано целесообразным провести в 3-4 кварталах 2013 года межлабораторные сравнительные испытания (МСИ) нового аналитического метода. ААЦ «Аналитика» готова выступить в качестве провайдера данных МСИ.

Таблица.

Сравнение рассчитанных значений массовых концентраций исследуемых компонентов и их стандартных неопределенностей для стандартных смесей с экспериментально измеренными величинами

№ смеси	ацетальдегид			метилацетат			этилацетат			метанол		
	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %
1	1,23	1,23	-0,1	1,08	1,08	-0,5	1,13	1,10	-2,3	13,39	12,82	-4,2
	0,024	0,07	6,1	0,001	0,04	3,5	0,002	0,05	5,2	0,376	0,22	5,4
2	2,25	2,26	0,2	2,11	1,99	-5,4	2,20	2,08	-5,8	23,72	22,29	-6,0
	0,025	0,09	4,3	0,005	0,08	6,7	0,005	0,07	6,7	0,382	0,14	6,3
3	5,16	5,10	-1,0	5,04	4,90	-2,9	5,27	5,08	-3,5	53,15	51,28	-3,5
	0,03	0,10	2,2	0,01	0,08	3,3	0,01	0,11	4,1	0,38	0,19	3,6
4	6,44	6,25	-2,9	6,34	5,75	-9,2	6,62	6,16	-7,0	66,17	59,71	-9,8
	0,03	0,11	3,4	0,01	0,11	9,4	0,01	0,07	7,0	0,38	1,01	9,9
5	9,75	9,81	0,7	9,68	9,56	-1,2	10,11	10,01	-1,0	99,70	99,78	0,1
	0,03	0,31	3,4	0,01	0,26	3,0	0,01	0,22	2,4	0,39	0,55	0,7
6	96,65	94,06	-2,7	97,38	95,68	-1,7	101,8	101,1	-0,7	980,5	990,3	1,0
	0,15	1,44	3,1	0,12	1,77	2,6	0,13	1,57	1,7	0,85	1,86	1,0
7	506,0	486,8	-3,8	510,5	491,6	-3,7	533,5	520,7	-2,4	5129	5124	-0,1
	0,98	5,79	4,0	0,90	12,5	4,5	0,96	9,93	3,1	7,46	11,8	0,3
8	2085	2080	-0,2	2104	2113	0,4	2198	2202	0,2	21128	21130	0,0
	2,77	20,9	1,1	2,25	10,1	0,7	2,46	5,29	0,3	11,05	20,0	0,1

№ смеси	2-пропанол			1-пропанол			2-метил-1-пропанол			1-бутанол			3-метил-1-бутанол		
	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, мг/л	C_{exp} , $S_{(TO)}$, мг/л	Δ , u , %
1	2,45	2,55	4,0	1,13	1,15	1,8	1,08	1,08	-0,3	1,08	1,07	-0,7	1,12	1,08	-3,8
	0,20	0,07	9,6	0,001	0,07	6,3	0,001	0,05	4,4	0,001	0,07	6,3	0,001	0,06	7,0
2	3,50	3,58	2,2	2,21	2,30	3,8	2,11	2,17	2,6	2,11	2,19	4,0	2,19	2,11	-3,5
	0,20	0,10	6,8	0,005	0,10	5,8	0,005	0,09	5,3	0,005	0,13	7,5	0,005	0,13	7,1
3	6,49	6,55	1,0	5,29	5,36	1,4	5,05	5,11	1,2	5,03	5,15	2,3	5,22	5,24	0,4
	0,20	0,08	3,5	0,01	0,13	2,9	0,01	0,10	2,3	0,01	0,11	3,3	0,01	0,17	3,4
4	7,81	7,53	-3,5	6,65	6,41	-3,6	6,34	6,12	-3,6	6,32	6,14	-2,9	6,57	6,30	-4,0
	0,20	0,08	4,5	0,01	0,16	4,3	0,01	0,09	3,9	0,01	0,12	3,5	0,01	0,19	5,0
5	11,21	11,50	2,7	10,15	10,51	3,5	9,69	9,98	3,1	9,66	10,07	4,3	10,03	10,38	3,5
	0,20	0,10	3,4	0,01	0,16	3,8	0,01	0,13	3,4	0,01	0,12	4,5	0,01	0,13	3,7
6	100,5	101,2	0,7	102,2	103,3	1,1	97,47	98,97	1,5	97,18	99,28	2,2	100,9	103,6	2,7
	0,23	0,31	0,8	0,12	0,17	1,1	0,12	0,25	1,6	0,13	0,20	2,2	0,12	0,38	2,7
7	521,3	515,6	-1,1	535,6	530,8	-0,9	511,0	507,0	-0,8	509,5	506,0	-0,7	529,1	526,2	-0,5
	0,90	0,57	1,1	0,90	0,55	0,9	0,88	0,95	0,8	0,93	1,82	0,8	0,90	2,50	0,7
8	2144	2139	-0,2	2207	2206	-0,1	2106	2107	0,1	2099	2104	0,2	2180	2187	0,3
	2,08	5,04	0,3	2,10	2,28	0,2	2,14	3,61	0,2	2,43	6,81	0,4	2,12	11,0	0,6

Анализ результатов валидации предложенного нового метода анализа позволяет сделать предложение изготавливать стандартные образцы компонентного состава алкогольной и спиртосодержащей продукции с аттестованными величинами концентраций исследуемых компонентов, выраженными в мг на литр безводного спирта, как это требуется во всех без исключения государственных и межгосударственных стандартах. Внедрение в практику метода прямого определения компонентного состава алкогольной и спиртосодержащей продукции позволит решить многие существующие проблемы, в частности, снять принципиальные ограничения на

величину минимального объема стандартного образца, повысить достоверность получаемых результатов, а также существенно упростить рутинную работу лаборанта аккредитованной лаборатории.

Предлагается изготавливать стандартные образцы со следующим компонентным составом: уксусный альдегид (ацетальдегид), метиловый эфир уксусной кислоты (метилацетат), этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат), изопропиловый спирт (2-пропанол), пропиловый спирт (1-пропанол), изобутиловый спирт (2-метил-1-пропанол), бутиловый спирт (1-бутанол), изоамиловый спирт (3-метил-1-бутанол) со значениями диапазонов концентраций составят 0.7 – 2000 мг/л для 8 нормируемых токсичных компонентов и 3.0 – 20000 мг/л для метанола, что соответствует возможным концентрациям в реальных спиртосодержащих образцах и обеспечивает проведение корректных градуировок приборов в широком диапазоне измеряемых концентраций.

Новизна предлагаемой разработки заключается в оригинальном подходе выполнения измерений и обработки полученных данных и состоит в использовании этилового спирта в качестве внутреннего стандарта, что позволит получать результаты измерений в мг/л (АА).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, 2000.
- [2] International Organisation of Vine and Wine (OIV). Compendium of international methods of wine and must analysis, 2009; Vols. 1 and 2.
- [3] AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method, 1973.
- [4] AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method, 1975.
- [5] ГОСТ Р 51698-2000. Водка и спирт этиловый. Газохроматографический экспресс-метод определения токсичный микропримесей в водке и спирте этиловом, 2000.
- [6] С.В.Черепица, Н.И.Заяц, А.Н.Коваленко, Н.В.Кулевич, А.Л.Мазаник, Н.М.Макоед, С.Н.Сытова. Прямое определение количественного содержания летучих органических примесей в спиртосодержащих отходах спиртового и ликероводочного производства // Производство спирта и ликероводочных изделий. 2012. №3. С.20-23.
- [7] Charapitsa S.V., Kavalenka A.N., Kulevich N. V., Makoed N.M., Mazanik A.L., Sytova S.N., Zayats N.I., Kotov Yu.N. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61, No.12. P.2950-2956.
- [8] С.В.Черепица, Н.И.Заяц, А.Н.Коваленко, Н.В.Кулевич, А.Л.Мазаник, Н.М.Макоед, С.Н.Сытова. Прямое определение количественного состава примесей в алкогольной и спиртосодержащей продукции. Полное описание метода // Деп. в ГУ «БелИСА» 31.01.2013, № Д20133. Минск. 230 с.
- [9] Hewavitharana, A. K. Internal standard – friend or foe? // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2009. Vol. 39. P. 272–275.
- [10] International alcoholometric tables. Recommendation No 22 of International Organisation of Legal Metrology. Paris, 1975. 71 p.

DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIALS OF VOLATILE COMPOUNDS IN ALCOHOL PRODUCTION

Charapitsa S.V.¹, Edemicheva I.P.², Zayats N.I.³, Kulevich N.V.¹, Sytova S.N.¹

¹Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University
POB 220089, Grushevskaya Str., 124, Minsk, Belarus,
Tel/Fax: 375-172262517, e-mail: chere@inp.bsu.by

²Research Institute for Physical Chemical Problems of Belarusian State University
POB 220030, Leningradskaya Str., 14, Minsk, Belarus, Tel. +375-172095464

³Belarusian State Technological University,
POB 220006, Sverdlova Str., 13a, Minsk, Belarus, Tel. + 375-173277432

The standards for quality and safety control of alcohol production [1-5] prescribe determination of the following volatile compounds: acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, methanol, 2-propanol, 1-propanol, isobutyl alcohol, n-butanol, izoamyl alcohol. Results of the analysis are expressed in milligrams per liter (mg/L) of absolute alcohol (AA). In the CIS, the analysis is performed by External Standard (ES) method. In all other countries the analysis is calculated by the Internal Standard (IS) method. 1-pentanol and 2-pentanol are most commonly used as IS. This method ensures high data reliability. However, the procedure of introducing of an internal standard substance in the sample at the level of some ppm requires a high level of laboratory technicians, performing analyses. It was proposed [6-8] to use ethanol as IS for the analysis of alcohol production. The concentration of ethanol in this production can vary from 96% to 15%. The concentration of impurities lies within the range from 30% for the intermediate alcohol production to units of ppm in rectified alcohol. As a result, the signals from ethanol and from impurities should be registered in a linear range [9]. Nowadays, the testing laboratories are equipped with modern instrumentation for the analysis of alcohol-containing production. These current-technology gas chromatographs have a linear range of registration of seven orders of magnitude that fully obeys the above requirement. Analysis of alcohol production in this case consists in the traditional procedure of finding the relative ratios of the detector response (*Relative Response Factors* - *RRF*) of analysed impurities with respect to ethanol by standard solutions and then the subsequent use of these coefficients in the calculation of concentration of impurities. It should be noted that for modern chromatographs coefficients *RRF* are enough stable and can be tabulated.

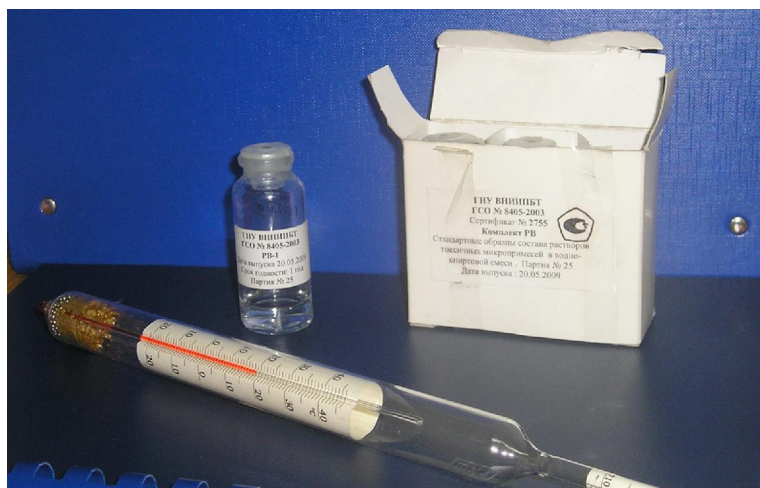


Figure 1. Hydrometer ASP-1 and GSO-8405 in a 15 ml vial

In the CIS, determination of the real alcohol strength by volume in alcohol production, in practice, usually is carried out with a hydrometer or pycnometer according to GOST 3639-79. However, this method can be only applied to binary water-ethanol mixtures. Using a pycnometer or a hydrometer one can directly measure the value of density of the tested solution due to the concentration of an anhydrous alcohol-containing part of the sample and the concentration of water [10]. Having significant concentrations of organic compounds in some alcohol production, such as alcohol and distillery waste production, this leads to the significant contribution of these compounds in density of alcohol-containing sample. As a result, the direct calculation of the real alcohol strength by volume (of ethanol) in accordance with GOST 3639-79 for

such alcohol production gives the value of the total content of all spirits or so-called «visible» strength. The latter may differ significantly from the real one. Using incorrectly calculated real alcohol strength by volume also leads to incorrect results of determining the quantities of volatile organic components in the alcohol-containing production according to GOST R 52363-2005, expressed in milligrams per liter of absolute alcohol.

Let us note that to measure the real alcohol strength by volume of reference materials GSO-8405 in 15 ml vial according to GOST 3639-79 with a hydrometer ASP-1 is not possible. Simply, the working submersible volume of this hydrometer exceeds 100 ml. As a consequence, the reference materials GSO 8405 (see photo of them together with a hydrometer ASP-1 in Fig. 1) can not be used as reference materials for verifying the correctness of the measurements performed in accordance with GOST R 51698-2000. Thus, they can not match the status of state certified reference materials.

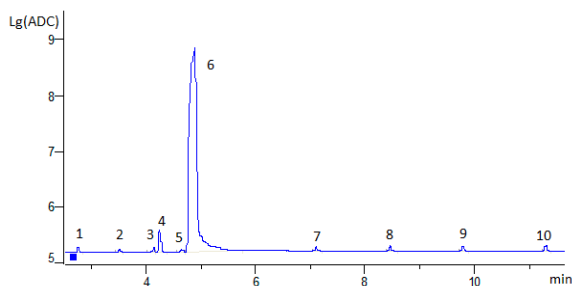


Fig. 2. Typical chromatogram of the standard water-ethanol solution (4% and 96%).
1 - acetaldehyde, 2 – methyl acetate, 3 – ethyl acetate, 4 - methanol, 5 - 2-propanol, 6 - ethanol, 7 - 1-propanol, 8 - isobutyl alcohol, 9 - n-butanol, 10 - isoamyl alcohol

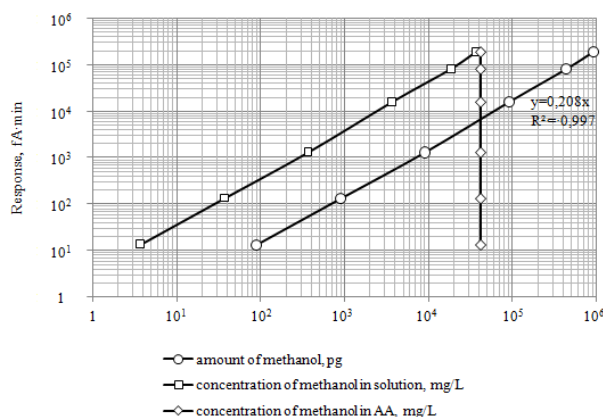


Fig. 3. The dependence of the detector response and the value of measured concentration for methanol

Let us define [6-8] values of volatile organic compounds in waterless parts of the sample. Then the correct calculation of the measured value of sample density in accordance with GOST 3639-79 allows to determine accurately the content of ethanol in alcohol-containing product [6-8].

To evaluate the metrology parameters of the proposed method, it was planned and carried out a series of exercises. Accuracy was estimated by precision factors (standard deviation of repeatability and standard deviation of intermediate precision) and accuracy rates (laboratory bias). Design of exercises and analysis of results on the evaluation of intermediate precision were carried out in accordance with ISO 5725-2-2002. Correctness (laboratory bias) was calculated according to ISO 5725-4-2002.

Analyses on method validation were carried out in the Laboratory of Analytical Research from Research Institute for Nuclear Problems of Belarusian State University on gas chromatograph Crystal-5000 equipped with FID. All individual standard compounds were purchased from Sigma-Fluka-Aldrich (Germany). The standard solutions for calibration and sample solutions were prepared by adding the individual standard compounds to the ethanol-water mixture (96:4) by gravimetric method.

A typical chromatogram of standard solutions used is represented on a logarithmic scale in Fig. 2. Eight standard ethanol-water (96:4) solutions of volatile compounds (SS-1 – SS-8) were prepared gravimetrically according to ASTM D 4307 recommendations. The initial standard solution SS-1 was prepared by adding the individual compounds to high-grade ethanol. A 100-ml glass-stoppered and «KERN ABS 220-4» analytical balance with a margin error measurements not worse than 0,2 mg were used for preparation of the initial standard solution, SS-1, with a mass concentration of methanol of 20000 mg/L (AA) and a mass concentration of all other defined components of 2000 mg/L (AA). Fifty millilitres of rectified ethyl alcohol from food raw materials «Kryshtal super - luxury» (Minsk-Kristall Winery and Distillery Plant, Belarus) was added into the flask and weighed. Then 2,5 ml of methanol and 0,25 ml of each of the other individual compounds were added into the flask. The exact weight of each added compound was recorded. Then rectified ethyl alcohol was added up to the label. In calculations, it was considered that the following impurities were present in the initial ethanol (rectified ethyl alcohol): acetaldehyde – 0,162 mg/L (AA); methanol – 2,53 mg/L (AA); 2-propanol – 1,35 mg/L. Subsequent standard solutions, SS-2 – SS-8, were prepared by adding SS-1 to high-grade ethanol in the following ratios: for SS-2 – 1 part SS-1 to 3 parts ethanol, for SS-3 – the ratio was 1:19; for SS-4 – 1:200; for SS-4 – 3:1000; for SS-6 – 1:4000; and for

SS-7 – 1:10000. The solution SS-8 was obtained by dilution of solution SS-3 with ethanol in proportion 1:100.

Calculated concentrations C_{st} and standard uncertainties $u(C_{st})$ of analyzed volatile compounds in the prepared standard solutions are presented in Table 1. Here are the experimentally measured values of concentrations C_{exp} , the values of standard deviation of intermediate precision $S_{(TO)}$, expressed in mg per litre of absolute alcohol. The relative bias Δ between the experimentally measured values C_{exp} and the values of concentrations C_{st} , assigned by preparation of the standard solution by gravimetric method, as well as the relative standard uncertainty u are expressed as a percent. The analysis of the experimental data presented in Table 1 shows that the value of relative uncertainty u in the determination of the impurity concentration in experiments in the whole range of concentrations for all eight examined impurities does not exceed 10% .

Experimental data for methanol is presented in Fig. 3. For the rest of the components we have similar graphs. There are three lines in Fig. 3. The first one is the detector response versus the amount of the compound. The second and the third ones are the detector response versus the concentration of the compound, expressed in mg/L of solution and in mg/L (AA). A corresponding linear dependence $y = a \cdot x$ with correlation coefficient R^2 , ranging from 0.996 to 0.999, is added in figure. One can see that even after dilution with water in the ratio 1:999, the difference between the measured concentrations of all compounds and their values calculated using the gravimetric method does not exceed 7.7 %. It is evident that, when the sample is diluted with water in 1000 times, proposed method gives good results because of the concentration of test component based on 1 liter of absolute alcohol is obtained constant even when the range of the detector response for methanol and ethanol is equal to 10 000 times.

Thousands of analytical and testing laboratories all over the world carry out gas chromatographic analysis of volatile compounds in spirit drinks. Their employees may validate our new method in actual practice, making sure its simplicity, accessibility and effectiveness in everyday practice. The obtained results show the possibility of developing a new international standard of measurement procedure, which will allow to increase the data accuracy and will considerably simplify the measurement procedure.

Results of validation of the proposed new method for the analysis and the projet of production on its basis the reference materials of volatile compounds in the alcohol and alcohol-containing production, expressed in milligrams per liter of absolute alcohol, were presented at the Visiting Session of the General Meeting of Association of Analytical Centers «Analytica» the April 17, 2013 in Moscow. It was admitted expedient to take place in 3-4 quarters of 2013 inter-laboratory comparative tests of the new analytical method. Association of Analytical Centers «Analytica» is ready to act as a data provider of these comparative tests.

Results of validation of the cited new method of analysis allow us to propose to produce reference materials of volatile compounds in alcohol production with certified values of concentrations of the testing components, expressed in mg/L (AA), as it is required in all state and interstate standards. Implementation in practice of the method of direct determination of the volatile compounds of alcohol production would solve many existing problems. In particular, this removes the fundamental limits on the minimum size of a standard sample and increases the reliability of the results as well as simplifies the routine work of staff of testing laboratories.

We propose to produce reference materials containing the following volatile compounds: acetaldehyde, methyl acetate, ethyl acetate, methanol, 2-propanol, 1-propanol, isobutyl alcohol, n-butanol, izoamyl alcohol. For all compounds except methanol the ranges of concentration are the following: 0.7 – 2000 mg/L. Methanol concentration covers the range 3.0 – 20000 mg/L. All this corresponds to the possible concentrations of compounds in real samples and ensures correct device calibration in a wide range of measured concentrations.

Table. Comparison of calculated values of the mass concentrations of the test components and their standard uncertainties for the standard solutions with the experimentally measured values

№ of solution	acetaldehyde			methyl			ethyl			methanol		
	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %
1	1,23	1,23	-0,1	1,08	1,08	-0,5	1,13	1,10	-2,3	13,39	12,82	-4,2
	0,024	0,07	6,1	0,001	0,04	3,5	0,002	0,05	5,2	0,376	0,22	5,4
2	2,25	2,26	0,2	2,11	1,99	-5,4	2,20	2,08	-5,8	23,72	22,29	-6,0
	0,025	0,09	4,3	0,005	0,08	6,7	0,005	0,07	6,7	0,382	0,14	6,3
3	5,16	5,10	-1,0	5,04	4,90	-2,9	5,27	5,08	-3,5	53,15	51,28	-3,5
	0,03	0,10	2,2	0,01	0,08	3,3	0,01	0,11	4,1	0,38	0,19	3,6
4	6,44	6,25	-2,9	6,34	5,75	-9,2	6,62	6,16	-7,0	66,17	59,71	-9,8
	0,03	0,11	3,4	0,01	0,11	9,4	0,01	0,07	7,0	0,38	1,01	9,9
5	9,75	9,81	0,7	9,68	9,56	-1,2	10,11	10,01	-1,0	99,70	99,78	0,1
	0,03	0,31	3,4	0,01	0,26	3,0	0,01	0,22	2,4	0,39	0,55	0,7
6	96,65	94,06	-2,7	97,38	95,68	-1,7	101,8	101,1	-0,7	980,5	990,3	1,0
	0,15	1,44	3,1	0,12	1,77	2,6	0,13	1,57	1,7	0,85	1,86	1,0
7	506,0	486,8	-3,8	510,5	491,6	-3,7	533,5	520,7	-2,4	5129	5124	-0,1
	0,98	5,79	4,0	0,90	12,5	4,5	0,96	9,93	3,1	7,46	11,8	0,3
8	2085	2080	-0,2	2104	2113	0,4	2198	2202	0,2	21128	21130	0,0
	2,77	20,9	1,1	2,25	10,1	0,7	2,46	5,29	0,3	11,05	20,0	0,1

№ of solution	2-propanol			1-propanol			isobutyl alcohol			n-butanol			isoamyl alcohol		
	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %	C_{st} , $u(C_{st})$, mg/L	C_{exp} , $S_{(TO)}$, mg/L	Δ , u , %
1	2,45	2,55	4,0	1,13	1,15	1,8	1,08	1,08	-0,3	1,08	1,07	-0,7	1,12	1,08	-3,8
	0,20	0,07	9,6	0,001	0,07	6,3	0,001	0,05	4,4	0,001	0,07	6,3	0,001	0,06	7,0
2	3,50	3,58	2,2	2,21	2,30	3,8	2,11	2,17	2,6	2,11	2,19	4,0	2,19	2,11	-3,5
	0,20	0,10	6,8	0,005	0,10	5,8	0,005	0,09	5,3	0,005	0,13	7,5	0,005	0,13	7,1
3	6,49	6,55	1,0	5,29	5,36	1,4	5,05	5,11	1,2	5,03	5,15	2,3	5,22	5,24	0,4
	0,20	0,08	3,5	0,01	0,13	2,9	0,01	0,10	2,3	0,01	0,11	3,3	0,01	0,17	3,4
4	7,81	7,53	-3,5	6,65	6,41	-3,6	6,34	6,12	-3,6	6,32	6,14	-2,9	6,57	6,30	-4,0
	0,20	0,08	4,5	0,01	0,16	4,3	0,01	0,09	3,9	0,01	0,12	3,5	0,01	0,19	5,0
5	11,21	11,50	2,7	10,15	10,51	3,5	9,69	9,98	3,1	9,66	10,07	4,3	10,03	10,38	3,5
	0,20	0,10	3,4	0,01	0,16	3,8	0,01	0,13	3,4	0,01	0,12	4,5	0,01	0,13	3,7
6	100,5	101,2	0,7	102,2	103,3	1,1	97,47	98,97	1,5	97,18	99,28	2,2	100,9	103,6	2,7
	0,23	0,31	0,8	0,12	0,17	1,1	0,12	0,25	1,6	0,13	0,20	2,2	0,12	0,38	2,7
7	521,3	515,6	-1,1	535,6	530,8	-0,9	511,0	507,0	-0,8	509,5	506,0	-0,7	529,1	526,2	-0,5
	0,90	0,57	1,1	0,90	0,55	0,9	0,88	0,95	0,8	0,93	1,82	0,8	0,90	2,50	0,7
8	2144	2139	-0,2	2207	2206	-0,1	2106	2107	0,1	2099	2104	0,2	2180	2187	0,3
	2,08	5,04	0,3	2,10	2,28	0,2	2,14	3,61	0,2	2,43	6,81	0,4	2,12	11,0	0,6

The novelty of proposed approach consists in the originality of measuring and processing the experimental data. The main feature here is the use of ethanol as an internal standard that allows to receive the results in mg/ L (AA).

REFERENCES

[1] Commission Regulation (EC) No 2870/2000 of 19 December 2000 laying down Community reference methods for the analysis of spirits drinks, 2000.

- [2] International Organisation of Vine and Wine (OIV). Compendium of international methods of wine and must analysis, 2009; Vols. 1 and 2.
- [3] AOAC Official Methods 972.11. Methanol in distilled liquors. Gas chromatographic method, 1973.
- [4] AOAC Official Methods 972.10. Alcohol (higher) and ethyl acetate in distilled liquors. Alternative gas chromatographic method, 1975.
- [5] GOST R 51698-2000. Vodka and ethanol. Gas-chromatographic express-method for determination of toxic microadmixture content, 2000.
- [6] Charapitsa S.V., Zayats N.I., Kavalenka A.N., Kulevich N. V., Mazanik A.L., Makoed N.M., Sytova S.N. Direct determination of volatile organic impurities in alcohol and distillery waste production // Production of Alcohol and Alcoholic Beverages. 2012. N3. P.20-23.
- [7] Charapitsa S.V., Kavalenka A.N., Kulevich N. V., Makoed N.M., Mazanik A.L., Sytova S.N., Zayats N.I., Kotov Yu.N. Direct Determination of Volatile Compounds in Spirit Drinks by Gas Chromatography // J. Agric. Food Chem. 2013. Vol. 61, No.12. P.2950-2956.
- [8] Charapitsa, S. V. et al. Direct Determination of Volatile Compounds in Alcohol Drinks and Spirit Products by Gas Chromatography. Complete Description of the method. Minsk, 2013. 230 p. : 357 ill., 40 tables (in Russian). Deposited in State Organization «Belarusian Institute of System Analysis and Information Support for Scientific and Technical Sphere» (SO «BELISA») 31.01.2013, N D20133.
- [9] Hewavitharana, A. K. Internal standard – friend or foe? // Critical Reviews in Analytical Chemistry. 2009. Vol. 39. P. 272–275.
- [10] International alcoholometric tables. Recommendation No 22 of International Organisation of Legal Metrology. Paris, 1975. 71 p.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПРЕДПРИЯТИЯ СОСТАВА КАПУСТЫ ПЕКИНСКОЙ С АТТЕСТОВАННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕЛЕНА

Чупахин Д.А., Орлова В.А.

ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет технологий
и управления имени К.Г. Разумовского»
109004, Российская Федерация, г. Москва ул. Земляной вал, 73
тел.: + 7 926-915-09-55, e-mail: dachupahin@ya.ru

Селен - важнейший фактор в профилактике онкологических, сердечно-сосудистых, инфекционных и других заболеваний [1-3]. Однако, селен по специфическому воздействию на живые организмы относится к токсичным элементам I группы опасности [4]. Учитывая это, становится очевидным, что контроль за содержанием селена в продовольственном сырье и продуктах питания является чрезвычайно важной задачей для современной аналитической химии. Сегодня оптимальное содержание селена в продовольственном сырье и продуктах питания должно стать неотъемлемым показателем качества и безопасности продукции [5].

При определении селена в растительных материалах большое значение приобретает доверие к результатам измерений. При этом неотъемлемой частью обеспечения качества аналитических работ является использование стандартных образцов состава, аттестованных на содержание селена [6]. При анализе селена в продовольственном сырье растительного происхождения наиболее эффективно направление химической минерализации проб в замкнутых объемах с резистивным нагревом. Химическая пробоподготовка в замкнутых объемах, главным образом, определяет правильность получаемого результата и в наибольшей степени реализует аналитические возможности современных приборов-анализаторов [7].

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала для приготовления СОП использовали капусту пекинскую - гибрид F1 «Ника» *Brassica rapa ssp. Pekinensis* (Lour.).

В программу эксперимента входило проведение полевого опыта с внесением селената натрия под пекинскую капусту в виде внекорневой подкормки. Рассаду выращивали в обогреваемой теплице. Посадку рассады проводили в открытый грунт по схеме 70×30. Эксперимент включал семь вариантов в 3-х кратной повторности. Дозы внесения раствора селената натрия: 0 (контроль)–0,0001–0,001–0,01–0,04–0,07–0,10 мг/л [8].

Разработка СОП (отбор, подготовка, аттестационные анализы, расчёт метрологических характеристик) проводили в соответствии с техническим заданием (ТЗ). Отбор исходного материала для СОП проводили в несколько этапов в виде многократного отбора капусты пекинской из одного места произрастания – полевой опыт. Масса отобранного исходного единичного материала (образца) составила не менее 1 кг. Отобранный материал герметично упаковывали в полиэтиленовые ёмкости и доставляли в лабораторию. Подготовку СОП состава капусты пекинской (измельчение, сушка, усреднение) проводили в соответствии с МУ [9]. Высушенные воздушно-сухие пробы массой 200 г помещали в герметичную тару, наклеивали этикетку с номером, наименованием материала и годом изготовления с указанием срока действия.

Метрологические характеристики СОП (μ - содержание селена, Δ - погрешность аттестации) устанавливали **методом сравнения** с образцом высшей категории аналогичного вида продовольственного сырья растительного происхождения: ГСО 3170. Содержание селена, указанное в свидетельстве на ГСО 3170, составляет $\mu_1 = 0,046$ мг/кг возд.сухого вещества, погрешность аттестации $\Delta_1 = 0,015$ мг/кг.

Для установления метрологических характеристик методом сравнения оба образца (СОП и ГСО 3170) были проанализированы в 4-кратной повторности в одно и то же время в одинаковых условиях (одни прибор, один аналитик, одни и те же реактивы). Результаты анализов приведены в таблице 1.

Таблица № 1

Аттестационная результатов анализов стандартного образца состава капусты пекинской, мг Se /кг абс.сухого вещества

Повторность анализа	ГСО 3170			Капуста пекинская		
	Результат \bar{X}_1	$\bar{X}_{1i} - \bar{X}_{1cp}$	$(\bar{X}_{1i} - \bar{X}_{1cp})^2$	Результат \bar{X}_2	$\bar{X}_{2i} - \bar{X}_{2cp}$	$(\bar{X}_{2i} - \bar{X}_{2cp})^2$
1	0,039	-0,001	0,000002	0,044	0,002	0,00001
2	0,036	-0,005	0,000021	0,039	-0,002	0,00000
3	0,042	0,001	0,000002	0,046	0,005	0,00002
4	0,045	0,004	0,000020	0,036	-0,005	0,00003
Сумма Σ	0,040		0,00001	0,041		0,00001

Определение селена в образцах проводили гидридным атомно-абсорбционным методом на спектрометре AAS Vario 6 с приставкой HS51 (Analytik Jena AG, Германия). Химическую минерализацию проб проводили в автоклавах АТ1С-М с объёмом реакционных камер 30см³ смесью реактивов: азотная кислота + пероксид водорода. Нагрев 4ч при t = 160, 180 и 200°С.

Проверку правильности проведения анализа проводили следующим образом: сравнивали средний результат анализа образца высшей категории \bar{X}_1 с аттестованным значением содержания селена (μ_1), указанным в свидетельстве; при этом должно выполняться соотношение:

$|\bar{X}_1 - \mu_1| \leq D_{\max}$, где Δ_1 - значение правильности для содержания \bar{X}_1 равно 0,32. Тогда $\Delta = 0,32 \times 0,040 = 0,013$, содержание $\bar{X}_1 = 0,040$, аттестованное значение $\mu_1 = 0,046$, в этом случае $0,040 - 0,046 = |0,006| < 0,013$.

Среднее содержание селена из 4-х параллельных определений в ГСО 3170 равен 0,040 мг/кг, в капусте пекинской 0,041 мг/кг.

При анализе образцов размах $R_{\text{факт}}$ между результатами параллельных определений ГСО и СОП составил: $R_{\text{факт}} = 0,041 - 0,040 = 0,001$ мг/кг.

Проведён расчёт метрологических характеристик СОП: 1) среднеквадратические отклонения (s_1 и s_2) результатов анализа обоих образцов составляет 0,0020 и 0,0022 соответственно; 2) погрешности средних $\Delta_{(cp1)}$ и $\Delta_{(cp2)}$ составляет 0,0010 и 0,0011 соответственно; 3) погрешность разницы (Δ_D) средних для доверительной вероятности $P=0,95$ равна 0,0030.

Расчёт аттестуемых характеристик СОП (содержание селена $\mu_{(СОП)}$ и его погрешность $\Delta_{(СОП)}$) провели по формулам: $\mu_{(СОП)} = \mu_{(ГСО)} + D$ (с учётом знака) и $\Delta_{СОП} = \sqrt{\Delta_{ГСО}^2 + \Delta_D^2}$, где: D – разность между $Y_{СОП}$ и $Y_{ГСО}$ ($D = 0,041 - 0,040 = 0,001$); $\Delta_{ГСО}$ – погрешность аттестации ГСО 3170 (0,015мг/кг); $\mu_{ГСО}$ – аттестованное содержание селена в ГСО 3170 (0,046мг/кг). Тогда $\mu_{СОП} = 0,046 + 0,001 = 0,047$ мг/кг, а $\Delta_{СОП} = \sqrt{0,015^2 + 0,003^2} = 0,0154$ мг/кг.

Выводы. Разработан стандартный образец предприятия состава капусты пекинской (СОП КП) с аттестованным содержанием селена (μ) 0,047 мг/кг с нормированным значением погрешности (Δ) 0,015 мг/кг абс. сухого вещества для оценки точности результатов определения селена и проведения внутрилабораторного контроля качества аналитических работ при анализе продовольственного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Lombeck I., Menzel H.: Selenium in Neonates and Childeren // Selenium in Medicine and Biology, Walter de Gruyter & Co. Berlin, New York, 1988, 197-206.
- [2] Lonnerdal B. Effects of milk and milk components on calcium, magnesium and trace elements absorption during infancy. *Physiol Rev* 1997; 77(3): 643–669.
- [3] Poggi V. et al. Foliar Application of Selenite and Selenate to Potato (*Solanum tuberosum*): Effect of a Ligand Agent on Selenium Content of Tubers // *J. Agric. Food Chem.* 2000, 48, 4749–4751.
- [4] Селен. Гигиенические критерии состояния окружающей среды / Всемирная организация здравоохранения, 1989.- 270с.
- [5] Чупахин Д.А., Орлова В.А. Разработка нормативов аналитического контроля качества и безопасности продовольственного сырья и продуктов питания // *Пищевая промышленность. М.: Из-во «Пищевая промышленность»*, 2013, № 5, с.41-43.

- [6] Орлова В.А. Аналитические автоклавы. Автоклавная пробоподготовка в химическом анализе. – М.: ЦИНАО, 2003, - 104 с.
- [7] Седых Э.М. и др. Электротермическое атомно-абсорбционное определение селена в геохимических и растительных объектах после автоклавного разложения и сорбционного концентрирования // Журнал аналитической химии. 1993, с 526-534.
- [8] Сычёв В.Г., Чупахин Д.А., Орлова В.А. Содержание селена в капусте пекинской в зависимости от количества применяемого селената натрия // Плодородие. - 2009. №3(48). С.50-52.
- [9] Горшкова Г.И., Веселитская Т.В. Методические указания по проведению оперативного внутрилабораторного контроля качества анализа кормов и растений (издание 2-е дополненное и переработанное). - М.: ЦИНАО, 1985. -32с.

DEVELOPMENT OF INTERNAL REFERENCE MATERIALS OF BRASSICA RAPA PEKINENSIS WITH CERTIFIED SELENIUM CONTENT

Chupakhin D.A., Orlova V.A.

FGBOU VPO «K.G. Rasumovsky Moscow State University of Technology and Management»
109004, Russian Federation, Moscow, Zemlyanoy Val str., 73
tel.: + 7 926-915-09-55, e-mail: dachupahin@ya.ru

Development of the internal reference materials of Brassica rapa pekinensis with a certified selenium content (μ) 0,047 mg/kg and a normalized value of the error (Δ)0,015 mg/kg for the evaluation accuracy of the determination of selenium and conduct internal quality control of analytical work in the analysis food raw materials

Key words: selenium, internal reference materials, Brassica rapa pekinensis, determine of Se by hydride atomic absorption method, chemical sample preparation, food raw materials of plant origin.

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ, МЕДИ И ПРОМПРОДУКТОВ, ПРОИЗВОДИМЫХ ОАО «ГМК «НОРИЛЬСКИЙ НИКЕЛЬ»

Шабельникова Т.В., Яковлева Л.Е.

ООО «Институт Гипроникель»
195220, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Гражданский просп., 11

В Центре разработки стандартных образцов (ЦРСО) ООО «Институт Гипроникель» разработана и успешно реализуется система обеспечения предприятий ОАО «ГМК «Норильский никель» государственными (межгосударственными) стандартными образцами для контроля качества никеля, кобальта, меди и промпродуктов, соответствующая современным метрологическим требованиям.

ООО «Институт Гипроникель» имеет 50-летний опыт разработки и применения СО в промышленных условиях.

Выполняя главную роль в области обеспечения государственными стандартными образцами (ГСО) предприятий Компании, ЦРСО организует свою деятельность в направлении как разработки новых типов СО в виде металла, промпродуктов, так и расширения номенклатуры оксидных стандартных образцов.

Качество металла, эффективность и рентабельность его производства в значительной мере определяется быстротой и правильностью проведения анализа химического состава продукции.

Как известно, качество результатов, получаемых при относительном анализе, зависит от используемых стандартных образцов (СО), которые применяются для градуировки аппаратуры и контроля правильности результатов.

Достоверность метрологических характеристик СО и их соответствие назначению гарантируются высоким научно-техническим уровнем разработки, аттестации и обеспечением прослеживаемости к единицам физических величин Системы СИ.

За последние годы ЦРСО разработаны, аттестованы в установленном порядке, утверждены и внесены в ГОСРЕЕСТР РФ 18 типов государственных стандартных образцов состава.

Комплекты ГСО 9282-2008 (МСО 1589:2010) состава меди и ГСО 8608-2004 (МСО 1268:2006) состава оксида меди получили международное признание в рамках КООМЕТ.

В ходе выполнения научно-исследовательских работ по разработке ГСО проводятся методические исследования по изучению возможности расширения номенклатуры примесей, вводимых в стандартные образцы состава оксидов металлов.

По результатам методических разработок ЦРСО, проведенных в ходе синтеза и аттестации новых типов образцов, внесены изменения в ГОСТ 8776-2010 «Кобальт. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа» и ГОСТ 6012-2011 «Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа».

Центром решены актуальнейшие задачи по разработке ГСО состава меди с низким содержанием кислорода и водорода, а также по разработке ГСО состава никеля, кобальта с аттестованной массовой долей кислорода, водорода и азота.

Успешно завершены работы по созданию ГСО состава анодов никелевых черновых и гравитационного концентрата на содержание драгоценных и цветных металлов. В аттестационном анализе приняли участие 14 российских аккредитованных лабораторий.

В настоящее время проводятся инновационные научно-исследовательские работы по созданию ГСО состава меди с низкой серой (0,0001% – 0,0002%), кислородом (0,0001% - 0,0002%), водородом (0,00009% - 0,0001%).

Таким образом, существующая в ЦРСО система обеспечения государственными стандартными образцами для контроля качества кобальта, никеля, меди и промпродуктов предприятий ОАО «ГМК «Норильский никель», потребителей, а также производителей металлопродукции, в настоящее время находится на этапе дальнейшего развития новых направлений и совершенствования.

**DEVELOPMENT OF THE SYSTEM OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
DEVELOPMENT FOR QUALITY CONTROL OF COBALT, NICKEL, COPPER
AND MIDDLING PRODUCTS, PRODUCED BY OJSC «NORILSK NICKEL»**

Shabelnikova T.V., Yakovleva L.E.

Gipronickel Institute
11 Grazhdansky Prospect, 195220 Saint-Petersburg, Russia.

In order to manage the quality of OJSC «MMC «Norilsk Nickel» products the Centre of Certified Reference Material Development has developed and is currently successfully implementing a system of operations provision with interstate and state certified reference materials of nickel, cobalt and copper composition. The system wholly corresponds to modern metrological requirements.

The Centre of Reference Materials Development fulfilling leading function in the field of state certified reference material production and supply to the Company's operations aims its activity both on the development of new types of certified reference materials in the form of metals and on widening the range of synthetic oxide certified reference materials.

Developed for the first time metallic state certified reference materials of nickel, cobalt composition with certified mass fractions of oxygen, hydrogen, nitrogen, sulfur and carbon were put into practice of the Company's analytical services work.

Certified reference material use provides the possibility to take into account requirements of some consumers to the quality of nickel and produce by OJSC «MMC «Norilsk Nickel» and also helps to raise competitive ability of the products on the world metals market.

Over recent years the Centre fulfilled the work on development, certification in established order, approval and insertion into the State Register of eighteen types of state certified reference materials. Certified reference materials are suitable for fulfillment of the analysis of chemical composition of nickel, cobalt and copper in terms of their conformity with both national and international standards.

Key words: certified reference materials, chemical composition, development, cobalt, nickel, copper, analyses, gas forming impurities.

**СИСТЕМА МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА
ИЗГОТОВИТЕЛЕЙ, ПОСТАВЩИКОВ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

**QUALITY MANAGEMENT SYSTEM
OF PRODUCERS, SUPPLIERS
OF REFERENCE MATERIALS**

REFERENCE MATERIAL PRODUCTION AT LGC: ACCREDITATION AND OUR INTERNATIONAL ROLE

Gill Holcombe

LGC
Queens Road Teddington Middlesex TW11 0LY, United Kingdom
Tel: +44 (0)20 8943 7442 e-mail: gill.holcombe@lgcgroup.com

LGC is one of only ten organisations in the UK with accreditation to ISO Guide 34:2009 [1] as a Reference Material (RM) Producer. It was one of the first laboratories to be accredited in the UK in 2006, and has a wide scope including pure materials and matrix materials characterised for organic and inorganic analytes. Sectors supported include clinical, food, environment and forensic. For the producer, accreditation gives structure to the process of RM production as it covers all aspects of production from planning to post release support. It aids consistency in the production process. For the user, accreditation provides an impartial assessment of competence of a producer against clear principles and it can help in the choice of an appropriate material.

ISO REMCO is the International Standards Organisation (ISO) Committee on Reference Materials whose activities focus on procedures for the production and use of RMs, including ISO Guide 34. LGC provides one of the two UK representatives on the committee and contributes to the development and revision of key ISO Guides. In the UK, LGC is actively involved in the United Kingdom Accreditation Service (UKAS) Technical Advisory Committee for Reference Material Producers, and chairs the UK Reference Materials Working Group.

LGC also has strong links with other reference material producers in Europe. ERM, which was established in 2003 (www.erm-crm.org), is a joint collaboration of three major reference material producers: LGC, UK; The Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) of the European Commission's Joint Research Centre, Belgium; and The Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Germany. ERMs are certified materials, which undergo uncompromising peer evaluation and offer highest quality and reliability. The partners also prepare application notes aimed to help the customers to make the best use of ERMs.

REFERENCES

1. ISO Guide 34:2009. General requirements for the competence of reference material producers

ПЕРВЫЙ ОПЫТ АККРЕДИТАЦИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В МЕЖДУНАРОДНОЙ СИСТЕМЕ ILAC-MRA APLAC. ДОСТИЖЕНИЕ ИЛИ ОЧЕРЕДНАЯ ПРОБЛЕМА?

Атанов А.Н., Приписнова В.А.

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

Федеральный закон № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (102-ФЗ), предусматривает, что деятельность по разработке и изготовлению стандартных образцов (СО) для сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений (ОЕИ) может производиться только юридическими лицами и индивидуальными предпринимателями, аккредитованными на выполнение работ и (или) оказание услуг в области обеспечения единства измерений.

В сфере государственного регулирования ОЕИ могут применяться только СО утвержденных типов (ГСО), испытания которых в целях утверждения типа (равно как и испытания средств измерений – СИ) проводятся юридическими лицами, аккредитованными в установленном порядке в области обеспечения единства измерений.

По 102-ФЗ порядок проведения испытаний СО в целях утверждения типа и порядок утверждения типа СО устанавливаются с учетом характера производства стандартных образцов и средств измерений (серийное или единичное производство).

Исходя из имеющегося отечественного и мирового опыта, для производства и изготовления СО подходит система аккредитации производителей на компетентность по ISO Guide 34:2009, широко применяемая во всем мире, но пока еще не прижившаяся в России.

Аккредитация на право проведения испытаний с целью утверждения типа СО предположительно должна быть аналогом того, что уже много лет существует в нашей стране в области испытаний СИ: аккредитованные ГЦИ СИ, которые не могут испытывать СИ собственной разработки и изготовления. Очевидно, что подобное должно быть и в случае СО, ведь одно и то же законодательно установленное определение «испытания с целью утверждения типа» не может иметь разную трактовку для разных объектов (СО и СИ). Правда, о существовании подобной системы аккредитации за рубежом нам не известно, равно как и о существовании понятия «испытания с целью утверждения типа», как для СО, так и для СИ.

Подобный принцип ЦИ СО может быть и работал бы в случае единичного производства СО, но он мало что дает в случае их серийного производства, когда главным гарантом качества производства являются все же измерительные возможности производителя, способного самостоятельно проводить характеристику (аттестацию) каждой партии СО (все таки ISO Guide 34:2009?). А таких партий по нашему опыту за период срока действия свидетельства об утверждении типа могут быть десятки.

С учетом вхождения нашей страны в ВТО, с учетом деятельности в Таможенном союзе не понятно, как можно удачно скрестить мировой опыт и отечественные законодательные инновации таким образом, чтобы это было признано мировым сообществом.

Ответы нам пока не известны, поскольку легитимной системы аккредитации в области обеспечения единства измерений на данный момент в нашей стране нет.

Уже несколько лет идет формирование новой национальной системы аккредитации, для чего в Минэкономразвития была в свое время создана Федеральная служба по аккредитации (Росаккредитация). Усилиями этой службы был создан целый ряд подзаконных актов, но на данный момент нет главного – нет принятого федерального закона, о «многострадальный» проект которого «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» было сломано немало копий.

«В настоящее время нормативно порядок аккредитации и требования к аккредитуемым лицам регулируются на уровне актов Правительства. Каждый акт по отдельной сфере: № 602 –

аккредитация органов по сертификации и лабораторий в сфере технического регулирования; № 165 – в сфере связи; № 689 – для целей государственного контроля; № 1070 – в сфере негосударственной экспертизы проектной документации и результатов инженерных изысканий.

Также есть вопросы до сих пор вообще нормативно не урегулированные, например, порядок аккредитации в области обеспечения единства измерений». (Цитата с сайта Росаккредитации, 12.06.2013 г.).

Законопроект «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» 11.06.2013 г. был одобрен правительством РФ и будет направлен в Госдуму на рассмотрение.

«Основной целью принятия законопроекта является формирование единых универсальных принципов и правил аккредитации в национальной системе, соответствующих международным стандартам» (Еще одна цитата с сайта Росаккредитации, 12.06.2013 г.).

Нет уверенности, что подготовленный законопроект после его утверждения Госдумой станет основой для признания российской системы аккредитации за рубежом. По мнению большинства специалистов, «многострадальный» проект закона об аккредитации в текущей редакции все же не позволит выполнить обязательства России перед ВТО о вступлении национальных органов по аккредитации (НОА) в Международное Сотрудничество Органов по Аккредитации Лабораторий (ILAC).

Отрадно, что Росаккредитация работает над вопросом своего международного признания и в мае 2013 г. получила подтверждение статуса ассоциированного члена ILAC (статус наблюдателя). Однако, если темпы, а главное, стратегия работ останутся прежними, то полноправным членом международного сотрудничества Россия станет не скоро.

Итак, 102-ФЗ работает уже почти 5 лет, и почти 5 лет требование об аккредитации на выполнение работ и (или) оказание услуг в области обеспечения единства измерений выполнить было не возможно по причинам, которые приведены выше.

При отсутствии в РФ действующей государственной системы аккредитации, тем не менее существует система аккредитации производителей СО, признанная международным сообществом. Так Орган по аккредитации ААЦ «Аналитика» – полноправный член ILAC, получил расширение области признания на аккредитацию производителей стандартных образцов. Наше решение пройти в 2012 г аккредитацию в международной системе было вызвано стремлением к максимальной легитимности. Таким образом наш Центр стал первой российской организацией, результаты аккредитации которой на соответствие ISO Guide 34 официально признаны в системе ILAC-MRA APLAC.

Ситуация парадоксальная. На сегодняшний день уже не один наш Центр, а ряд российских организаций аккредитован в международной системе аккредитации, в то время когда в нашей стране легитимной системы пока нет, тем более признанной на международном уровне.

Но эта ситуация не расценивается нами, как некая победа – мы впереди всех. Скорее всего это – очередная наша проблема, и причин здесь – несколько.

На данный момент ни 102-ФЗ (ни подготовленные к нему изменения, планируемые для внесения на рассмотрение в Госдуму, – в них, кстати, вообще не затронуты какие-либо вопросы, связанные с СО), ни проект закона «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» не учитывают следующие проблемы:

- как будет осуществляться признание аккредитации зарубежных (отечественных) производителей, полученной у национальных органов по аккредитации (НОА) других стран, а также у признанных мировым сообществом отечественных органов по аккредитации (ААЦ «Аналитика» с учетом вступления РФ в ВТО и экономической деятельности в рамках Таможенного союза? Ведь для выхода на международный рынок со своей продукцией российские компании вполне могут получать аккредитацию у других НОА (например, Беларуси и Казахстана, признанных в ILAC) и калибровать свои средства измерений (СИ), прослеживаясь от эталонов и СО других стран (в первую очередь,

Германии и США). Будут ли российские предприятия и организации иметь в этом случае достаточную доказательную базу достоверности измерений?

- как будут признаваться в нашей стране СО, произведенные зарубежными фирмами, аккредитованными НОА своих стран на компетентность в международной системе аккредитации? Действовавший в свое время порядок признания зарубежных СО по ГОСТ 8.315-97, а теперь – проведение испытаний СО с целью утверждения типа в условиях нашего вступления в ВТО их явно не устроит (по международным рекомендациям аттестацию СО проводит сам производитель, компетентность которого подтверждена аккредитацией на соответствие требованиям ISO Guide 34). На данный момент на отечественном рынке отсутствует несколько десятков тысяч типов СО, необходимых российским пользователям СО, которые были бы признаны на государственном уровне (и таким образом разрешены для применения в сфере государственного регулирования). При этом организовать производство всех этих СО у нас в стране вряд ли можно, даже затратив многие годы и значительные ресурсы на их разработку и внедрение. В то же время, на международном рынке они уже существуют, например, база стандартных образцов «Reference materials» института NIST в несколько раз превышает общероссийскую.

Область аккредитации нашего Центра в системе ILAC - MRA APLAC в соответствии аттестатом аккредитации № AAC.RM.00157, действительным до 02.07.2015 г., следующая: СО водных растворов катионов и анионов, СО чистых органических веществ и их растворов в органических растворителях, СО свойств водных сред, стандарты электрической проводимости и рН.

Мы понимаем, что состоявшаяся наша аккредитация дает нашему Центру реальную возможность выхода на международный рынок СО. При этом, в связи с правовой неопределенностью, существующей в этой области на данный момент в нашей стране, нельзя однозначно сказать, является ли состоявшаяся наша аккредитация в международной системе преимуществом или источником дополнительных проблем в пределах нашей родной страны.

И все же следует отметить, что в любом случае, опыт пройденных при этом процедур оказался для нас весьма полезен. Взгляд опытных экспертов подтвердил, что для всех наших СО результаты их характеристики (аттестации) имеют однозначно прослеживаемость к единицам системы СИ.

Опыт аккредитации позволил нам выделить аспекты, которые ранее не были рассмотрены достаточно пристально. Ситуация, когда все выполняемые действия должны быть документально закреплены, заставляет продумывать их более детально. Таким образом, мы приходим к более четко выстроенной системе менеджмента.

Считаем, что все пройденные нами при аккредитации процедуры – это очередной важный шаг к формированию нашей профессиональной репутации.

В проекте закона об аккредитации отсутствуют требования к квалификации персонала НОА, который и принимает участие в процедурах аккредитации (в отличие от экспертов, которые только участвуют в оценке субъектов аккредитации), но это не позволит грамотно провести данные процедуры. Так например, основным из принципов аккредитации испытательных и калибровочных лабораторий, а также производителей СО является обеспечение прослеживаемости измерений, оценивать этот аспект должны специалисты-метрологи, а не чиновники.

Хочется в этом случае провести параллель с тем, как в свое время не было уделено должного внимания функционированию метрологических служб, и специалисты-метрологи были «отодвинуты» от принятия законодательных решений. Какой итог мы имеем на сегодняшний момент? Без специалистов добиться грамотного функционирования системы невозможно. Спohватившись, в ФЗ-102 все таки вводится обязанность создания метрологических служб при осуществлении деятельности, регулируемой Федеральным законом.

Что касается дополнительных проблем.

Не успели мы разобраться в одном вопросе, как уже возникают другие. Новое веяние, при этом уже закрепленное изменениями, вводимыми в 102-ФЗ – это референтные лаборатории. Здесь тоже

нет определенности и однозначности.

Какие проблемы при этом решают государственные структуры, понять можно, а вот что это дает самим лабораториям, не понятно.

Ключевыми положениями законопроекта устанавливаются:

- 1) единый порядок (процедура) аккредитации,
- 2) универсальные требования к аккредитованным лицам, ответственность за их нарушение,
- 3) единые подходы к процедуре контроля за деятельностью аккредитованных лиц, необходимые особенности по основаниям для внеплановых проверок,
- 4) статус, требования и ответственность экспертов по аккредитации, отвечающих за оценку компетентности заявителей;
- 5) требования к информационному обеспечению аккредитации и раскрытию информации.

Законопроект неоднократно широко обсуждался на различных площадках, в том числе в Минэкономразвития России, Росаккредитации, РСПП, Деловой России, ОПОРЕ России, прошел обсуждение на сайте открытого правительства. Поступило более четырехсот предложений и замечаний от заинтересованных лиц, которые были рассмотрены в ходе работы над законопроектом.

На прошедшем в апреле 2013 года под председательством Первого заместителя Председателя Правительства Российской Федерации И.И. Шувалова заседании Открытого правительства у представителей бизнеса и экспертного сообщества сложилось единое мнение о необходимости скорейшего направления законопроекта для рассмотрения в Государственную Думу.

Каков порядок рассмотрения заявления о проведении работ по установлению истинных значений результатов анализа сточной воды, проведенного двумя аккредитованными лабораториями. То есть результаты какой лаборатории считать достоверными

В Росаккредитацию поступает большое количество обращений с просьбой в рамках Правил пользования системами коммунального водоснабжения и канализации в Российской Федерации, утвержденных Постановлением Правительства Российской Федерации от 12 февраля 1999 г. № 167 (далее – Правила), принять окончательное решение в случае расхождения результатов анализов двух аккредитованных лабораторий.

Так, в соответствии с пунктом 65 Правил, организациям водопроводно-канализационного хозяйства дано право проводить контроль за соблюдением абонентом нормативов водоотведения по составу сточных вод путем выполнения анализов контрольных проб сточных вод абонента.

В тоже время согласно пункту 68 Правил при отборе представителем организации водопроводно-канализационного хозяйства контрольной пробы абонент может одновременно в присутствии представителя организации водопроводно-канализационного хозяйства отобрать параллельную пробу и провести ее анализ в аттестованной и (или) аккредитованной организации (лаборатории) за счет собственных средств.

Если результаты анализов указанных проб расходятся, за истинное значение принимаются результаты, полученные в аттестованной и (или) аккредитованной организации (лаборатории).

В случае если обе лаборатории аттестованы и (или) аккредитованы, то абонент вправе обратиться в орган по аккредитации, который на основании соответствующей проверки результатов анализов этих лабораторий должен принимать окончательное решение по рассматриваемому вопросу.

Руководствуясь вышеуказанными нормами в Росаккредитацию обращаются физические и юридические лица с просьбой принять окончательное решение в случае расхождения результатов анализов двух аккредитованных лабораторий.

Однако Правила и действующие нормативные правовые акты не устанавливают единую методику отбора проб сточных вод и методы ее контроля. Неправильно проведенная операция отбора проб приводит в дальнейшем к расхождению в результатах анализа, поскольку фактически в лабораториях анализируют разные пробы. Погрешности, возникающие вследствие неправильного отбора пробы, в дальнейшем нельзя исправить. При этом результат анализа (как бы точно и аккуратно он не был бы затем произведен) может быть отнесен только к анализируемому количеству пробы, а не ко всему объекту, и в результате анализа такой пробы создается неверное представление о химическом составе объекта.

Соответственно, если результаты анализов контрольных проб расходятся, решение по рассматриваемому вопросу является спором двух хозяйствующих субъектов, который в соответствии с законодательством Российской Федерации должен рассматриваться не Росаккредитацией, а арбитражными судами с назначением соответствующих экспертиз.

С учетом вышеизложенного, Росаккредитацией инициировано внесение изменения в Правила, исключающее обязанность по принятию окончательного решение по рассматриваемому вопросу.

Приложение
к приказу Минэкономразвития России
от «__» «_____» г. № ____

**КРИТЕРИИ
аккредитации в области обеспечения единства измерений**

I. Общие положения

1. Настоящие Критерии аккредитации в области обеспечения единства измерений, перечень документов, подтверждающих соответствие заявителя или аккредитованного лица критериям аккредитации, установлены с учетом положений международных стандартов и международных документов по законодательной метрологии¹.

2. Критерии аккредитации включают:

2.1. общие критерии – совокупность требований, которым должны удовлетворять все заявители и аккредитованные лица;

2.2. критерии в определенной области аккредитации, которые распространяются на выполняемые работы и (или) оказываемые услуги в области обеспечения единства измерений (далее – работы в области обеспечения единства измерений):

а) аттестацию методик (методов) измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (далее – аттестация методик);

б) испытания стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа (далее – испытания СО или испытания СИ);

в) поверку средств измерений (далее – поверка СИ);

г) обязательную метрологическую экспертизу стандартов, продукции, проектной, конструкторской, технологической документации и других объектов, проводимых в случаях, предусмотренных законодательством Российской Федерации (далее – работы по метрологической экспертизе);

д) калибровку средств измерений, результаты которой могут быть использованы при поверке средств измерений (далее – калибровка СИ).

3. К общим критериям аккредитации относятся.

3.1. Наличие документально оформленной и поддерживаемой в рабочем состоянии системы менеджмента качества в области деятельности, в отношении которой осуществляется аккредитация, включая наличие руководства по качеству, системы учета и документирования результатов

¹ ИСО/МЭК 17025:2005 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий», ИСО 9001:2008 «Системы менеджмента качества. Требования»; шесть частей основополагающего международного стандарта ИСО 5725 под общим заголовком «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений», Руководство ИСО 31:2000 «Стандартные образцы. Содержание сертификатов и этикеток»; Руководство ИСО 35:2006 «Стандартные образцы. Общие и статистические принципы аттестации»; Руководство ИСО 34:2009 «Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов», Международный документ МОЗМ Д 3 «Соответствие средств измерений законодательным требованиям», Международный документ МОЗМ Д 5 «Принципы создания иерархических схем для средств измерений», Международный документ МОЗМ Д 8 «Эталоны. Выбор, признание, применение, хранение и документация», Международный документ МОЗМ Д 12 «Области применения средств измерений, подлежащих поверке», Международный документ МОЗМ Д 13 «Руководящие указания по составлению дву- или многосторонних договоренностей о признании: результатов испытаний, утверждений типов, поверок», Международный документ МОЗМ Д 14 «Обучение и квалификация кадров по законодательной метрологии», Международный документ МОЗМ Д 18 «Применение стандартных образцов в сферах, на которые распространяется метрологический контроль, осуществляемый национальными службами законодательной метрологии. Основные положения», Международный документ МОЗМ Д 19 «Испытания и утверждение типов средств измерений»;

выполнения работ в области обеспечения единства измерений, в том числе наличие делопроизводства, ведение архива (с указанием сроков хранения дел).

3.2. Наличие нормативных правовых актов, документов в области стандартизации и иных документов, устанавливающих требования к работам по обеспечению единства измерений, указанных в области аккредитации в заявлении об аккредитации или в аттестате аккредитации, а также соблюдение этих требований в процессе осуществления работ.

Документы должны быть в бумажном и (или) электронном виде, в том числе с использованием электронных справочно-правовых систем.

3.3. Наличие у работников лаборатории, непосредственно выполняющих работы по обеспечению единства измерений в области аккредитации, за исключением работ по поверке средств измерений и калибровке средств измерений, указанной в заявлении об аккредитации или в аттестате аккредитации:

высшего, профессионального или дополнительного профессионального образования по профилю, соответствующему области аккредитации,

стажа научно-исследовательской работы по обеспечению единства измерений в области аккредитации, указанной в заявлении об аккредитации или в аттестате аккредитации, не менее трех лет.

Наличие документов, подтверждающих получение работниками высшего профессионального или дополнительного профессионального образования, трудовые книжки (копии указанных документов), трудовые или гражданско-правовые договоры.

3.4. Обеспечение компетентности работников, участвующих в выполнении работ по обеспечению единства измерений, а также наличие у них навыков выполнения работ в области аккредитации, указанной в области аккредитации в заявлении об аккредитации или в аттестате аккредитации.

3.5. Наличие по месту осуществления деятельности в области аккредитации, в том числе по месту осуществления временных работ, на праве собственности или на ином законном основании, предусматривающем право владения и (или) пользования, помещений.

3.6. Наличие по месту осуществления деятельности работ в области обеспечения единства измерений, за исключением работ по метрологической экспертизе, указанных в области аккредитации, в том числе по месту осуществления временных работ, на праве собственности или на ином законном основании, предусматривающем право владения и (или) пользования, испытательного оборудования, средств измерений и стандартных образцов, соответствующих требованиям законодательства Российской Федерации об обеспечении единства измерений, а также иных технических средств и материальных ресурсов, необходимых для выполнения работ по обеспечению единства измерений в соответствии с требованиями нормативных правовых актов, документов в области стандартизации, правил и методов испытаний и измерений, методик поверки и калибровки, в соответствии с областью аккредитации, указанной в заявлении об аккредитации или в аттестате аккредитации.

Наличие требований предусматривающих правила приобретения и проверки реактивов и иных расходных материалов на соответствие установленным требованиям, а также наличие документации на реактивы и иные расходные материалы.

Наличие свидетельств о поверке и (или) сертификатов калибровки средств измерений.

3.7. Наличие у заявителя или аккредитованного лица для выполнения работ по аттестации методик или поверки СИ информационно-телекоммуникационной сети «Интернет» для передачи сведений по аттестации методик или поверки средств измерений в федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

4. Требования к руководству по качеству.

4.1. Руководство по качеству, содержащее требования системы менеджмента качества, оформляется в виде единого документа или в виде совокупности документов, подписывается

руководителем юридического лица или лицом, которое в силу закона или учредительных документов юридического лица выступает от его имени, либо индивидуальным предпринимателем, скрепляется печатью юридического лица или индивидуального предпринимателя (при наличии).

Руководство по качеству должно предусматривать следующие требования системы менеджмента качества:

4.2. Руководство по качеству должно предусматривать следующие требования системы менеджмента качества:

4.2.1. установление области применения системы менеджмента качества, которая должна распространяться на все места осуществления деятельности в области аккредитации, а также на места осуществления временных работ;

4.2.2. наличие заявления о политике в области качества деятельности лаборатории, устанавливающего:

- а) цели и задачи в области качества деятельности лаборатории;
- б) обязанность лаборатории соблюдать критерии аккредитации и требования к аккредитованным лицам;
- в) требование к работникам лаборатории, участвующим в проведении работ в области обеспечения единства измерений, ознакомиться с руководством по качеству и руководствоваться в своей деятельности установленной политикой в области качества деятельности лаборатории;

4.2.3. наличие требований к внутренней организации деятельности лаборатории, предусматривающих:

а) права и обязанности структурного подразделения юридического лица или индивидуального предпринимателя (его работников), выполняющего работу по обеспечению единства измерений, при взаимодействии с исполнительным органом юридического лица или индивидуальным предпринимателем, иными структурными подразделениями юридического лица (их работниками) в целях исключения конфликта интересов;

- б) распределение прав, обязанностей и ответственности между работниками лаборатории;
- в) необходимость наличия подписанных работниками должностных регламентов (инструкций);
- г) подчинение структурного подразделения юридического лица, выполняющего работу по обеспечению единства измерений, непосредственно исполнительному органу юридического лица либо заместителю единоличного исполнительного органа юридического лица в целях исключения конфликта интересов структурного подразделения юридического лица, проводящего аттестацию методик измерений, с интересами иных структурных подразделений юридического лица (их работников), в частности участвующим в выпуске продукции;

д) наличие должностного лица (менеджера по качеству), обеспечивающего внедрение системы менеджмента качества и ее постоянное функционирование, которое является руководителем лаборатории или его заместителем либо уполномочено исполнительным органом юридического лица (индивидуальным предпринимателем) для осуществления указанных функций;

4.2.4. наличие системы обеспечения независимости и беспристрастности лаборатории при осуществлении деятельности и установление требований, включающих:

- а) меры предотвращения и разрешения конфликта интересов;
- б) гарантии независимости лаборатории от коммерческого, финансового, административного или иного давления, способного оказать влияние на качество выполняемых лабораторией работ;
- в) обязанность лаборатории не участвовать в осуществлении видов деятельности, которые снизили бы доверие к ее беспристрастности;

4.2.5. определение политики и процедур выявления потребности в дополнительной профессиональной подготовке и обучении работников лаборатории, обеспечения прохождения ими такой подготовки;

4.2.6. наличие правил обеспечения конфиденциальности информации, в том числе поступающей от третьих лиц;

4.2.7. наличие у лаборатории системы управления документацией (правил документооборота), которая должна включать в себя:

- а) правила утверждения и регистрации документов;
- в) правила ознакомления работников лаборатории с документами;
- г) правила резервного копирования и восстановления документов;
- д) правила обеспечения актуальности используемых версий документов;
- е) правила, обеспечивающие наличие необходимых документов в местах их применения работниками лаборатории;
- ж) правила пересмотра документов и внесения изменений в документы;
- з) правила, предусматривающие фиксацию в системе управления документацией даты внесения в документы соответствующих изменений и конкретного работника, внесшего соответствующие изменения;
- и) систему хранения и архивирования документов, в том числе правила хранения и архивирования;
- к) правила систематизации и ведения архива документов, в том числе условия передачи документов в архив, условия выдачи документов из архива, сроки хранения в архиве документов (групп документов), правила регистрации документов, поступающих в архив, условия хранения документов;
- л) ведение реестра сведений о работниках лаборатории, непосредственно осуществляющих работу по обеспечению единства измерений;

4.2.8. наличие механизма внутреннего контроля соблюдения требований системы менеджмента качества, предусматривающего:

а) установление правил контроля соблюдения требований системы менеджмента качества (далее – внутренний аудит), проводимого лабораторией, включающих:

периодичность проведения внутреннего аудита с указанием специалистов, ответственных за проведение внутреннего аудита;

программу проведения внутренних аудитов, включающую процедуру, объекты, участников проведения внутреннего аудита;

правила формирования документального отчета по итогам внутреннего аудита, включающего в том числе сведения о мероприятиях, предпринимаемых в связи с выявлением работ по подтверждению соответствия, выполненных с нарушением установленных требований (далее – корректирующие мероприятия);

б) установление правил проведения анализа системы менеджмента качества, организуемого руководителем лаборатории или его заместителем, включающих:

наличие методики проведения анализа;

периодичность проведения анализа;

порядок формирования документального отчета по итогам анализа, в том числе с указанием сведений о корректирующих мероприятиях;

в) систему контроля за деятельностью работников лаборатории, участвующих в работах по обеспечению единства измерений,

4.2.9. наличие правил управления качеством результатов работ в области обеспечения единства измерений, в том числе правил планирования и анализа результатов контроля качества работ в области обеспечения единства измерений;

4.2.10. наличие правил на случай выявления работ, выполненных с нарушением установленных требований, устанавливающих:

а) обязанности работников лаборатории в случае выявления работ, выполненных с нарушением установленных требований (в том числе по приостановлению выдачи результатов работ в области обеспечения единства измерений);

б) необходимость оценки влияния работ, выполненных с нарушением установленных

требований, на результаты выполнения работ в области обеспечения единства измерений;

в) обязанность осуществления корректирующих мероприятий;

г) правила извещения заказчика работ о работах, выполненных с нарушением установленных требований;

д) меры ответственности в отношении работников лаборатории, принявших необоснованное решение о возобновлении работ;

е) правила описания работ, выполненных с нарушением установленных требований;

4.2.11. наличие правил осуществления корректирующих мероприятий, предусматривающих:

а) систему анализа причин выполнения работ, выполненных с нарушением установленных требований;

б) правила выбора корректирующих мероприятий;

в) правила оценки достижения целей корректирующих мероприятий;

г) правила описания результатов корректирующих мероприятий;

4.2.12. наличие правил осуществления мероприятий, направленных на предотвращение возникновения работ, выполненных с нарушением установленных требований (далее – предупреждающие мероприятия), предусматривающих:

а) определение потенциальных причин возникновения работ, выполненных с нарушением установленных требований;

б) правила инициирования предупреждающих мероприятий, а также предотвращения повторения работ, выполненных с нарушением установленных требований;

в) правила планирования предупреждающих мероприятий и описания (фиксации) их результатов;

4.3. Руководство по качеству при выполнении работ в области обеспечения единства измерений, за исключением работ по метрологической экспертизе, должно также содержать следующие требования системы менеджмента качества:

4.3.1. наличие требований к юридическим лицам и индивидуальным предпринимателям, привлекаемым в целях выполнения отдельных работ по обеспечению единства измерений, правил ведения записей о соответствии выполненной ими работы установленным требованиям;

4.3.2. наличие правил использования оборудования для проведения работ в области обеспечения единства измерений, предусматривающих:

а) идентификацию каждой единицы оборудования и программного обеспечения (в том числе наименование изготовителя, идентификацию типа и серийного номера или другую уникальную идентификацию);

б) определение местонахождения оборудования (при необходимости);

в) наличие инструкций по использованию и управлению оборудованием;

г) наличие копий свидетельств утверждения типа средств измерений с описанием типа;

д) указание на даты, результаты и копии всех свидетельств о поверке и (или) сертификатов калибровки, планируемую дату очередной поверки и (или) калибровки;

е) наличие плана обслуживания (при необходимости) и результатов проведенного обслуживания оборудования;

ж) описание любых повреждений, неисправностей, модификаций или ремонта оборудования;

4.3.3. наличие правил использования стандартных образцов, предусматривающих:

а) копии свидетельств об утверждении типа с описанием типа, включающее одно или несколько установленных значений свойств с относящимися к ним неопределённостями и прослеживаемостью;

б) дату выпуска и срок годности;

в) назначение (градуировка, контроль точности или другое);

4.3.4. наличие правил обеспечения и контроля надлежащих внешних условий для осуществления деятельности лаборатории (температура, влажность воздуха, освещенность, уровень шума и иные внешние условия), оказывающие влияние на качество результатов работ по

обеспечению единства измерений, включающих:

а) сведения о конкретных показателях внешних условий, в том числе допустимых отклонениях от них, а также технических требованиях к помещениям;

б) правила периодического документирования и контроля показателей, характеризующих состояние внешних условий, в том числе правила предотвращения влияния внешних условий, не соответствующих установленным требованиям, на результаты конкретных работ в области обеспечения единства измерений, проводимых лабораторией;

4.3.5. наличие правил по безопасному обращению, транспортированию, хранению, использованию и плановому обслуживанию средств измерений и испытательного оборудования с целью обеспечения надлежащего функционирования и предупреждения загрязнения или порчи;

5. Особые требования при выполнении работ по аттестации методик.

В руководстве по качеству должны быть:

5.1. правила исследования и подтверждения соответствия аттестуемой методики:

а) ее целевому назначению, свойствам объекта измерений и характеру измеряемых величин;

б) условиям выполнения измерений, требованиям к применению данной методики измерений;

в) показателям точности результатов измерений и способов обеспечения достоверности измерений установленным обязательным метрологическим требованиям к измерениям;

г) используемым в составе методики измерений средств измерений, стандартных образцов условиям обеспечения прослеживаемости результатов измерений к государственным первичным эталонам единиц величин, а в случае отсутствия соответствующих государственных первичных эталонов единиц величин к национальным эталонам единиц величин иностранных государств;

д) результатам записей измерений требованиям к единицам величин, допущенным к применению в Российской Федерации;

е) формам представления результатов измерений метрологическим требованиям;

5.2. Правила построения и изложения документов на методики измерений.

5.3. Правила оформления Свидетельства об аттестации методики (метода) измерений, его регистрации и передачи информации об аттестованных методиках измерений в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

6. Особые требования при выполнении работ по испытаниям стандартных образцов

Руководство по качеству должно предусматривать:

6.1. наличие правил разработки программы испытаний СО, устанавливающих:

а) содержание, объем, условия проведения испытаний стандартного образца в целях утверждения типа, количество представляемых на испытания образцов, алгоритмы обработки полученных при испытаниях результатов;

б) требования к процедуре отбора и количеству вещества (материала) стандартного образца, необходимого для испытаний;

в) методику подготовки проб вещества (материала) стандартного образца для выполнения измерений;

г) методики определения метрологических и технических характеристик стандартного образца, включая: величины, характеризующие состав или свойство вещества (материала) стандартного образца, неоднородность, нестабильность, показатели точности стандартного образца;

д) методику проверки прослеживаемости метрологических характеристик стандартного образца;

е) перечень компетентных лабораторий юридических лиц, принимающих участие в межлабораторном эксперименте (при необходимости);

и предусматривающих:

а) анализ отчета о разработке стандартного образца (при его наличии);

б) определение метрологических и технических характеристик стандартного образца, выраженных в единицах величин, допущенных к применению в Российской Федерации;

6.2. наличие методик испытаний СО, соответствующих области деятельности лаборатории, предусматривающих:

а) меры безопасности при работе с материалом стандартного образца и о необходимых разрешительных документах и об их наличии;

б) характер производства стандартного образца (серийное или единичное);

в) оценку заявляемых метрологических и технических характеристик стандартного образца;

г) обоснование выбора материала стандартного образца, отвечающего его назначению, обоснование выбора метрологических и технических характеристик, срок годности стандартного образца, описание условий применения, хранения, транспортирования (при необходимости), маркировки;

д) общие требования к стандартным образцам, их разработке, испытаниям и применению;

6.3. наличие требований к оформлению акта испытаний и приложений к нему: протокола испытаний стандартного образца, проект описания типа стандартного образца;

6.4. наличие требований к заявителю испытаний стандартного образца в целях утверждения типа, в том числе доказательство компетентности производителя стандартного образца с учетом его опыта работы с исходным материалом и получение его однородным по составу или свойствам, владение методикой выполнения измерений, используемой при оценках неоднородности, стабильности, и используемый способ установления аттестованного значения;

6.5. наличие системы качества производства стандартных образцов.

7. Особые требования при выполнении работ по испытаниям средств измерений

Руководство по качеству должно предусматривать:

7.1. наличие правил разработки программы испытаний СИ, устанавливающих:

а) объект испытаний;

б) количество представляемых на испытания серийно изготовленных образцов средств измерений;

в) содержание и объем испытаний;

г) методы (методики) испытаний;

д) условия проведения испытаний;

е) алгоритмы обработки полученных при испытаниях результатов.

и предусматривающих:

а) определение метрологических и технических характеристик средства измерений, включая показатели точности, выраженных в единицах величин, допущенных к применению в Российской Федерации;

б) идентификацию программного обеспечения и оценку его влияния на метрологические характеристики средства измерений (при наличии программного обеспечения);

в) разработку или выбор методики поверки и ее опробование;

г) определение интервала между поверками;

д) анализ конструкции испытываемого средства измерений на наличие ограничений доступа к определенным частям средств измерений (включая программное обеспечение) с целью предотвращения несанкционированной настройки и вмешательства, которые могут привести к искажению результатов измерений;

е) проверку выполнения (при наличии) обязательных требований к средствам измерений, в том числе требований к их составным частям, программному обеспечению и условиям эксплуатации средств измерений;

7.2. наличие методик испытаний СИ, соответствующих области деятельности лаборатории, предусматривающих:

а) меры безопасности с учетом области применения средства измерений с указанием необходимых разрешительных документов и их наличия;

б) характер производства средства измерений (серийное или единичное);

г) оценку заявляемых метрологических и технических характеристик средства измерений, включая показатели точности;

д) оценку обязательных метрологических и технических требований к средствам измерений (при необходимости);

е) рассмотрение документов, по которым осуществляется изготовление средства измерений;

ж) оценку протоколов предварительных испытаний средства измерений;

7.3. наличие требований по результатам испытаний СИ к оформлению описания типа средства измерений, методики поверки (при необходимости), акту испытаний средства измерений в целях утверждения типа.

8. Особые требования при выполнении работ по поверке средств измерений и калибровки средств измерений

8.1. Допускается наличие у работников, непосредственно выполняющих работы по поверке СИ и калибровки СИ:

среднего профессионального или дополнительного профессионального образования по профилю, соответствующему области аккредитации,

стажа работы по обеспечению единства измерений, указанной в заявлении об аккредитации или в аттестате аккредитации, не менее трех лет.

8.2. Руководство по качеству должно предусматривать:

8.2.1. наличие требований к оформлению свидетельства о поверке эталонов единиц величин с указанием прослеживаемости к государственным первичным эталонам соответствующих единиц величин, а при отсутствии соответствующих государственных первичных эталонов единиц величин - к национальным эталонам единиц величин иностранных государств;

8.2.2. наличие требований к оформлению свидетельства о поверке средств измерений;

8.2.3. наличие требований к оформлению сертификата калибровки с указанием прослеживаемости к государственным первичным эталонам соответствующих единиц величин, а при отсутствии соответствующих государственных первичных эталонов единиц величин - к национальным эталонам единиц величин иностранных государств.

9. Особые требования при выполнении работ по метрологической экспертизе

9.1. Руководство по качеству должно предусматривать:

а) наличие процедур, способных продемонстрировать способность всегда поставлять экспертные заключения, отвечающие требованиям потребителей и соответствующим обязательным требованиям;

б) обеспечение соблюдения обязательных метрологических требований к измерениям, стандартным образцам и средствам измерений применительно к объекту, подвергаемому экспертизе, в том числе показателей точности измерений;

в) обеспечение соблюдения наименования единиц величин, допускаемых к применению в Российской Федерации, их обозначения, правила написания, а также правила их применения;

г) обеспечение соблюдения передачи единиц величин средствам измерений, техническим системам и устройствам с измерительными функциями от эталонов единиц величин и стандартных образцов;

д) обеспечение оценки точности выполнения измерений.

THE FIRST EXPERIENCE OF ACCREDITATION OF THE DOMESTIC REFERENCE MATERIALS PRODUCERS IN THE INTERNATIONAL SYSTEM ILAC-MRA APLAC. WHAT IS IT: ACHIEVEMENT OR NEXT PROBLEM?

Atanov A.N, doctor of chemistry, Pripisnova V.A., doctor of chemistry

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

The federal law № 102-ФЗ «On ensuring the measurements uniformity» (102-ФЗ) provides that the development and production of reference materials (RM) for the field of the state regulation the ensuring the measurements uniformity (EMU) could be realized only by accredited body (organization or company, public or private).

In the field of the state regulation the EMU can be used only certified RMs (CRM) of approved types (state CRMs). Tests of these CRMs on type approval (also as the tests on type approval for measuring means) should be carried out by the legal entities accredited in the field of EMU.

Under the 102-ФЗ the order of the tests on state types approval for RMs should be established with taking to consideration the character of production (serial or individual).

National and abroad experience showed that for CRMs elaboration and manufacturing the most convenient is the system of an accreditation of competence of RM producers on compliance to ISO Guide 34:2009. This system is widely applied around the world, but now does not work in Russia.

It may be supposed that accreditation in the field of tests on type approval for the state CRM's has to be analog of that system of accreditation, which many years existing in our country in the field of measuring means tests on type approval: i.e. State centers of measuring means testing, which could not realize tests for measuring means of their own elaboration and manufacturing. The reason for this suggestion is that legislatively established definition «the test for the purpose on type approval» can't have different treatment for different objects (RMs and measuring means). It should be noted that we have not information about existing such accreditation system abroad, and also about existing of definition «the test for the purpose on type approval» (not only for CRM, but also for measuring means) in other countries.

The similar principle of testing centers perhaps may work in case of individual CRMs production, but it is not so effective for a serial CRMs production. In this case the main guarantee of RMs quality assurances are measuring possibilities of the RM's producer, who should be able to realize itself characterization of each party of RMs (it means ISO Guide 34:2009?). And such parties may be tens during the validity period of the certificate on state CRM type approval.

In view of entry of our country to World Trade Organization (WTO) and cooperation in Customs Union, it is not clear, how is possible to combine successfully world experience and domestic legislative innovations, so that it will be recognized by world community.

We can't find answers for above mentioned questions, because the legitimate system of accreditation in the field of the ensuring the measurements uniformity just now is not presented in our country.

The new national system of accreditation is on stage of formation during several years. For this purpose The Federal Accreditation Service (RusAccreditation) was created in the Ministry of Economic Development of RF. By the efforts of this service a lot of documents was created, but at present we have not the main result - the federal law on accreditation.

«Now the order of accreditation and the requirements to the accredited bodies are adjusted by the statements of government. Each statement concerns the certain sphere: № 602 – accreditation of bodies on certification and laboratories in the field of technical regulation; № 165 – in the field of communication; № 689 – in the field of the state control; № 1070 – in the field of the non-state expert appraisal of the project documentation and results of engineering researches.

Also there are questions still not settled in general legislative, for example, order of accreditation in the field of the ensuring the measurements uniformity». (Information from the site of the Federal Accreditation Service, 12.06.2013).

The project of law about accreditation in national system of accreditation was approved by government of Russian Federation 11.06.2013 and sent to the State Duma on consideration.

«The main purpose of adoption of the law is the formation of uniform universal principles and rules of accreditation in national system corresponding to the international standards» (Information from the site of the Federal Accreditation Service, 12.06.2013).

There is no confidence, that the prepared project of the law (after its statement by the State Duma) will become a basis for a recognition of the Russian system of accreditation abroad. The most of the experts have opinion that the project of the law on accreditation in the current edition will not allow to fulfill obligations of Russia to the World Trade Organization (WTO), concerning the entry of national bodies on accreditation (NBA) into the International Cooperation of Bodies on Accreditation of Laboratories (ILAC).

It is pleasant, that the RusAccreditation works on the question of its international recognition and in May, 2013 has received the status of the associated member of ILAC (status of the observer). However, if the speed, and the main, strategy of works will remain the same, the Russia will not become the full member of the international cooperation in short time.

So, 102-ФЗ works almost 5 years, and almost 5 years the requirement on accreditation in the field the ensuring the measurements uniformity were impossible to execute for the reasons, which mentioned above.

At absence in Russian Federation the working state system of accreditation, nevertheless there is a system of accreditation of the reference materials producers, recognized by the international community. So a body on accreditation – Association of analytical centers «Analitica» (AAC «Analitica»), that is the Full Member and Signatory to ILAC and APLAC Mutual Recognition Arrangements (MRA), has received expansion of recognition area on the accreditation to the reference materials producers. Our decision to pass in 2012 year the accreditation in the international system was caused to achieve the maximum legitimacy. Thus our Centre has become the first Russian organization, which results of accreditation on conformity to ISO Guide 34 are officially recognized by ILAC-MRA APLAC.

Situation is strange. Now some Russian organizations are accredited in the international system of accreditation, but in our country the legitimate system of accreditation is absent, especially recognized on the international level.

But this situation is not considered by us as a victory – we are ahead of all. Most probably it is next our problem, and there are some reasons.

Today neither the 102-ФЗ (including the changes prepared for it) nor the project of the law on accreditation, don't consider the following problems:

- how will be realized in the Russia the recognition of the accreditation for foreign (domestic) producers, received from NBA of other countries, and also from the domestic bodies on accreditation, recognized by the world community (i.e. AAC «Analitica»). It's very important with taking into account the entry of our country into the WTO and our economic activity within the Customs Union? To work in the international market the Russian companies can receive accreditation from other NBA (for example, Belarus and Kazakhstan, recognized in ILAC), and may calibrate the measuring means, receiving traceability from the standards and CRMs of other countries (first of all, in the Germany and the USA). Would in such situations Russian organizations and enterprises have sufficient evidential base of reliability of measurements?

- how will be admit in our country CRMs of foreign producers, accredited on competence by NBA of the other countries in the international system of accreditation? Earlier the order of foreign CRMs recognition according to GOST 8.315-97 was in force, now that will be the state tests on CRMs type approval. In both cases above mentioned procedures won't suit foreign producers, especially after our entering to the WTO. According to the international recommendations characterization of RMs is should be carried out by the producer which competence is confirmed though accreditation on compliance to ISO Guide 34 requirements.

At present in the domestic market there are absent some tens thousand types of CRMs, necessary to the Russian users (including for use in the sphere of the state regulation). To establish the manufacturing of that large amount of CRMs in our country will not be possible in short time, even having large financial resources for their development. At the same time, these CRMs already exist in the international market, for example, the base «Reference materials» of institute NIST in some times exceeds all-Russian.

The area of accreditation of our Centre in the system ILAC-MRA APLAC, in accordance with the Certificate of accreditation № AAC.RM.00157 (valid till 02.07.2015), is as following: CRMs of water solutions of cations and anions, CRMs and RMs of pure organic substances and their solutions in the organic solvents, CRMs of properties of water, standards of electrical conductivity and pH.

We understand that international accreditation gives to our Center real possibility to exit to the CRMs international market. Thus, because of the legislation uncertainty existing now in the field of accreditation in our country, it is impossible definitely say, whether accreditation in the international system is our advantage or a source of additional problems.

Nevertheless it should be noted that in any case, experience of the accreditation procedures was very useful for us. The experienced experts have confirmed, that results of all our CRMs characterization have traceability to SI units.

The experience of accreditation has allowed us to find some aspects, which were not considered earlier steadfastly enough. The situation, when all carried out actions should be accurately documented, requires us to think about them in more details. Thus, we have come to the more precisely built system of management.

We consider, that the accreditation is a next and important step to formation of our professional reputation.

СИСТЕМА МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА ПРОИЗВОДИТЕЛЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Лебедева М.И., Мошкова М.В.

ФГУП «ВИМС»

119017 Москва Старомонетный пер., д.31

тел: + 7495 950-33-45; e-mail: lebedeva.m_vims@mail.ru

В сфере недропользования стандартные образцы играют ключевую роль при обеспечении сопоставимости и достоверности результатов и требуемого уровня качества получаемой аналитической информации. Они являются мобильными и наиболее доступными средствами обеспечения единства измерений.

Однако большое значение имеет качество используемых стандартных образцов (далее СО), которое напрямую зависит от уровня компетентности производителя. Общие требования к производителям СО определены в Руководстве 34 [1], который имеет аутентичный перевод на русский язык и планируется к выпуску в виде национального стандарта.

Производство СО является очень ответственным, трудоёмким и затратным процессом. Недоработка или ошибка на одной из стадий может привести к неприемлемости всей работы в целом. В большинстве случаев это влечет за собой большие финансовые потери. И только при наличии действующей и результативной системы менеджмента качества производитель СО может гарантировать высокое качество своей продукции и избежать неоправданных затрат.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Руководство 34:2009 ИСО «Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов»

QUALITY MANAGEMENT SYSTEM OF THE PRODUCER OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF MINERALS

Lebedeva M. I., Moshkova M. V.

FSUE «VIMS»

31, Staromonetny per., Moscow, 109017 Russia

tel. 8(495) 950-33-45; e-mail: lebedeva.m_vims@mail.ru

In the subsurface use sphere certified reference material (further CRM) play a key part when ensuring comparability and reliability of results and a demanded level of quality of received analytical information. They are mobile and most available means for ensuring the uniformity of measurements.

However a quality of used CRM has a great value. It directly depends on level of competence of the producer. The general requirements to CRM's producers are defined in the Guide 34 [1].

CRM production is very responsible, labor-intensive and expensive process. A defect or error in one of steps may lead to unacceptability of work as a whole. In most cases, this entails a large financial losses. CRM's producers can guarantee the high quality of their products and to avoid unjustified expenses only if they have a currently valid and effective quality management system.

REFERENCES

[1] ISO Guide 34:2009 «General Requirements for the competence of reference material producers»

СИСТЕМА МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА ИЗГОТОВИТЕЛЕЙ И ПОСТАВЩИКОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Осинцева Е.В.

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

Ответственность изготовителя стандартного образца – средства метрологического обеспечения измерений – за каждый этап производства стандартного образца, включая выбор материала, исследование материала, измерения в целях определения метрологических характеристик стандартного образца в лабораториях, соответствующих ИСО/МЭК 17025, тщательную фасовку, маркировку, хранение, транспортирование, обратную связь с потребителем, ответы на претензии потребителей, выполнение необходимых корректирующих и предупреждающих действий, обеспечивающих в выпуск стандартного образца надлежащего качества – это международное требование в части выпуска из производства стандартных образцов, описанное в Руководстве ИСО 34.

По данным ИСО/РЕМКО по состоянию на 2013 г. в разных странах мира на соответствие Руководству ИСО 34 компетентность подтвердили более 90 изготовителей стандартных образцов.

Практика признания компетентности изготовителей стандартных образцов на соответствие требованиям Руководства ИСО 34 уже функционирует в России:

- признание Форумом Качества (ФК) Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических институтов (КООМЕТ) системы менеджмента качества государственных научных метрологических институтов – изготовителей стандартных образцов, выпускающих стандартные образцы, являющиеся средством передачи измерительных возможностей от государственных эталонов единиц величин (в России признание СМК на соответствие Руководства ИСО 34 от ФК КООМЕТ получили два ГНМИ - ФГУП УНИИМ (г. Екатеринбург) и ФГУП ВНИИМ (г. С-Петербург)). Признание СМК на соответствие Руководству ИСО 34 необходимо в целях выполнения институтами Соглашения CIPM MRA;

- сертификация системы менеджмента качества на соответствие Руководства ИСО 34 в рамках Системы добровольной сертификации системы менеджмента качества изготовителей и поставщиков стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов «СМК СО» (РОСС RU.B665.04ОСС0) (ООО «Институт Гипроникель», С-Петербург);

- аккредитация изготовителей стандартных образцов ААА «Аналитика», являющегося подписантом Соглашения ИЛАК, на соответствие Руководству ИСО 34 (в России аккредитованы два изготовителя стандартных образцов утвержденных типов - ЦСОВВ (г. С-Петербург), ЗАО ИСО (г. Екатеринбург)).

В то же время нормативные правовые акты Российской Федерации, в том числе проект Федерального закона Российской Федерации «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» не предусматривают признание компетентности изготовителей стандартных образцов на соответствие Руководству ИСО 34, что, в свою очередь, не учитывает международные тенденции и практику в области стандартных образцов, действующих в развитых странах мира.

Вопросы наличия системы менеджмента качества у поставщиков стандартных образцов (например, дилеров, посредников) также остается крайне актуальным. Осуществляя хранение, транспортирование стандартных образцов потребителю, необходимо тщательное соблюдение условий хранения и транспортирования стандартных образцов. Отсутствие у поставщиков соответствующих знаний и элементарных условий, обеспечивающих сохранность стандартных образцов, может обернуться значительными проблемами для потребителей стандартных образцов – испытательных, поверочных, калибровочных лабораторий (при действующем сроке годности стандартного образца возможно невоспроизведение соответствующих аттестованных значений, указанных в паспорте, возможно нарушение целостности упаковки и др.). Решением соответствующей проблемы может быть установление системы менеджмента качества поставщиков стандартных образцов, предусматривающей наличие компетентного персонала, необходимых условий хранения и транспортирования СО, проработанные вопросы утилизации стандартных образцов с истекшим сроком годности, процедуру обеспечения обратной связи с потребителем изготовителя стандартного образца.

Сертификация системы менеджмента качества поставщиков стандартных образцов в рамках системы добровольной сертификации системы менеджмента качества поставщиков стандартных образцов, зарегистрированной Росстандартом России (РОСС RU.B665.04ОСС0), может служить подтверждением надежности выбранного партнера по поставке стандартных образцов, а также решением вопроса с выбором дилеров изготовителем стандартного образца.

QUALITY MANAGEMENT SYSTEM OF PRODUCERS AND SUPPLIERS OF REFERENCE MATERIALS

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

The responsibility of reference material producer for each stage of reference material production, including the choice of material, the study of material, the measurements on the determination of metrological characteristics of a reference material in the laboratories, complying with ISO/IEC 17025, careful packing, labeling, storage, transportation, feedback with the user, answers to claims of customers, implementation of the necessary corrective and preventive actions to ensure the production of reference materials of adequate quality is an international requirement for the manufacture of reference materials, described in ISO Guide 34.

According to ISO/REMCO information as of 2013, more than 90 reference material producers in various countries of the world confirmed their competence for conformity with the ISO Guide 34.

Practice of the recognition of the competence of reference material producers for conformity with the requirements of the ISO Guide 34, is already operating in Russia:

- the recognition of quality management system of state scientific metrological institutes - producers of reference materials by the Quality Forum (FC) of Euro-Asian cooperation of national metrological institutions (COOMET) (in Russia two NMIs – UNIIM (Ekaterinburg) and VNIIM (St. Petersburg) were granted the recognition of QMS from COOMET FC for conformity with ISO Guide 34).

The recognition of QMS for conformity with ISO Guide 34 is necessary for the implementation by institutes of the CIPM MRA;

- certification of quality management system for conformity with ISO Guide 34 within the System of voluntary certification of quality management system of producers and suppliers of reference materials of composition and properties of substances and materials (ROSS RU.B665.04OCC0) («Institute Gipronickel», St.Petersburg);

- accreditation of reference material producers by AAA «Analytics», which is a signatory to the ILAC Agreement for conformity with ISO Guide 34 (in Russia two reference material producers - CSOBB (St.-Petersburg) and ICRM (Ekaterinburg) are accredited).

At the same time, normative legal acts of the Russian Federation, including the draft Federal law of the Russian Federation «On accreditation within the national accreditation system», do not stipulate the recognition of the competence of reference material producers for conformity with ISO Guide 34, which, in turn, does not correspond to international trends and practices in the area of reference materials existing in the developed countries of the world.

The availability of a quality management system of reference material suppliers (other than reference materials producers, for example, dealers, intermediaries) also remains highly relevant. In the course of storage, transportation of reference materials to the consumer, conditions of storage and transportation of reference materials should be carefully observed. The absence of relevant knowledge and elementary conditions among the suppliers, that ensure the integrity of reference materials can result in significant problems for reference material users – testing, verification and calibration laboratories. Quality management system of reference material suppliers, providing the availability of competent staff, necessary conditions of RM storage and transportation, ensuring RM integrity, researched questions of recycling reference materials with expired term of validity, procedure for establishing feedback between reference material producer and user can be the solution of the problem.

Certification of the quality management system of reference material suppliers within the system of voluntary certification of quality management system of reference material suppliers, registered by the Gosstandard of Russia (ROSS RU.B665.04OCC0), may serve as confirmation of the reliability of the chosen partner for supply of reference materials, and also the solving of the issue with a choice of dealers by reference materials producers.

АККРЕДИТАЦИЯ НА СООТВЕТСТВИЕ ТРЕБОВАНИЯМ ISO GUIDE 34-2009 – НОВЫЙ ВАЖНЫЙ ЭТАП ПОДТВЕРЖДЕНИЯ КОМПЕТЕНТНОСТИ ИНСТИТУТА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Степановских В.В., Федорова С.Ф., Третьяков М.В.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д. 13а
тел: +7 343-228-18-88 e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Закрытое Акционерное Общество «Институт Стандартных Образцов» - производитель стандартных образцов, который в течение 50 лет выполняет все этапы производства СО материалов черной металлургии (на своих площадях и силами своего персонала), а именно: планирование производства, приобретение исходных материалов, управление производством, обращение с материалом и его хранение, обработку (приготовление) материала, оценку однородности и стабильности, характеризацию, в том числе организацию межлабораторного эксперимента (МЛЭ), приписывание значений метрологических характеристик, выдачу сопровождающей документации, а также продажу СО и послепродажное обслуживание.

Компетентность института, как производителя стандартных образцов, который многие годы обеспечивал стандартными образцами всю черную металлургию Советского Союза, всегда являлась неотъемлемой частью его имиджа. Тесное многолетнее сотрудничество института с химико-аналитическими лабораториями металлургических предприятий – не только основными потребителями СО, но и участниками МЛЭ, требовало постоянного подтверждения компетентности и квалификации каждого подразделения института и каждого сотрудника, принимающего участие в отдельных этапах производства СО.

В 70-х годах прошлого века, в институте была разработана и внедрена комплексная система управления качеством научно-исследовательских работ КС УКНИР, состоявшая из десяти стандартов предприятия (СТП): основного, четырех общих и пяти специальных.

Основной стандарт устанавливал общие положения, цели, задачи и порядок функционирования КС в институте. Общие СТП: «Планирование и координация НИР», «Планирование выпуска и внедрение СО», «Оформление и приемка научно-технической документации», «Работа с корреспонденцией и распорядительной документацией». Специальные СТП: «Подготовка материала СО», «Исследование однородности материала СО», «Проведение аттестационного анализа СО», «Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава СО», «Метрологическая экспертиза проектов стандартов и аттестатов методик выполнения измерений» [1].

Разработанная Система постоянно анализировалась, развивалась в соответствии с вновь возникающими задачами и требованиями к повышению качества НИР. Внедрение и развитие этой Системы во многом способствовало формированию коллектива профессионалов-единомышленников, которые в тяжелые 90 годы сумели сохранить институт.

В настоящее время основным документом, содержащим требования к системе менеджмента качества, в соответствии с которыми должно осуществляться производство СО, является Руководство ИСО 34:2009 «Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов» [2].

Принимая во внимание расширение интересов института по производству и реализации СО зарубежным потребителям, в 2012 году было принято решение о подготовке к аккредитации на подтверждение компетентности в области производства стандартных образцов металлургических материалов. Заявка на аккредитацию была подана в Орган по аккредитации – Ассоциацию аналитических центров «Аналитика» (ААЦ «Аналитика»), которая является полноправным членом и участником соглашений о взаимном признании ILAC – APLAC.

Подготовка к аккредитации заняла более полугода. Компетентность основных подразделений института неоднократно подтверждена соответствующими аттестатами аккредитации: Аттестатом аккредитации в области обеспечения единства измерений, Аттестатом аккредитации испытательной

лаборатории (центра), Свидетельством о признании провайдера проверок квалификации лабораторий. Основная работа была направлена на разработку и внедрение Системы менеджмента качества. В подготовительный период пересмотрены все действующие в институте СТП, регламентирующие производство СО, и разработаны соответствующие стандарты организации (СТО). Для описания конкретных процедур СМК и этапов производства СО были разработаны и внедрены новые документы – регламенты и инструкции.

При пересмотре системы управления документами СМК были разработаны два регламента: по управлению внешней документацией и по управлению внутренней документацией.

Значительное внимание уделено систематизации записей, их идентификации и формированию альбома форм записей.

По результатам проверки, проведенной группой экспертов в сентябре 2012 г., подтверждена техническая компетентность ЗАО «ИСО» в заявленной области аккредитации и функционирование системы менеджмента качества производителя стандартных образцов в соответствии с требованиями Международного стандарта Руководство ИСО 34:2009 (ISO Guide 34) и выдан Аттестат аккредитации со сроком действия до 01 ноября 2015 г.

ЗАО «ИСО» прошел еще один важный этап подтверждения технической компетентности, однако, по нашему мнению, никакой аттестат аккредитации и сведения о компетентности изготовителя СО не могут заменить многолетней практики плодотворного сотрудничества производителя и потребителей СО, в основе которой лежит высокое качество продукции и постоянная консультативная помощь по применению этой продукции, ибо только она [практика] является настоящим критерием, подтверждающим компетентность изготовителя стандартных образцов – этого «опорного звена в системе обеспечения точности, сопоставимости и прослеживаемости результатов измерений». [3]

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лаппо С.И., Матюгина И.В, Кузьмин И.М. Стандартные образцы в черной металлургии. Металлургия. М., 1979. № 8. С.16-18.
- [2] ISO Guide 34-2009 General requirements for the competence of reference material producers.
- [3] Осинцева Е.В. Стандартные образцы. 2011. № 4. С.10-15.

**ACCREDITATION FOR THE COMPLIANCE
OF ISO GUIDE 34-2009 - NEW IMPORTANT STAGE OF CONFIRMATION
COMPETENCE OF THE INSTITUTE OF REFERENCE**

Stepanovskikh V.V, Fiodorova S.F., Tretyakov M.V.

The Institute for Certified Reference Materials
13-a, Ulyanovskaya str., Ekaterinburg, Russia, 620057
tel:+7 343 228-18-94 e-mail: iso@icrm-ekb.ru

In 2012 ICRM was accredited in accordance with the requirements of ISO Guide 34:2009 «General requirements for the competence of reference material producers.» The accreditation was carried out by AAC «Analytica» - Accreditation Body and a Full Member and Signatory of ILAC and APLAC Mutual Recognition Arrangements.

The accreditation confirms the technical competence of ICRM for a defined scope of accreditation and the operation of a Reference Material Producer quality management system. Basic information about institute training for accreditation has been considered.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
THE USE OF REFERENCE MATERIALS

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ

Борисова В.В., Кутвицкий В.А., Миронова Е.В.

ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова»

119571, Российская Федерация, г.Москва, проспект Вернадского, д. 86
тел: + 7 495 936-82-91 e-mail: vv_borisova@mail.ru

THE POSSIBILITY OF USING BISMUTHIFEROUS GLASSY SAMPLES FOR ANALYSIS OF COMPLEX OXIDES

Borisova V.V., Kutvitsky V.A., Mironova E.V.

FGBOY VPO «M.V. Lomonosov State University of Fine Technologies»

119571, Russian Federation, Vernadsky ave., 86
tel: + 7 495 936-82-91 e-mail: vv_borisova@mail.ru

Для анализа огромного числа оксидных соединений используются современные экспрессные методы аналитического контроля, многие из которых по своей природе являются относительными. Для определения состава сложных оксидных соединений требуются адекватные образцы состава (ОС) [1]. Существующее положение в области приготовления стандартных образцов состава для таких материалов характеризуется наличием образцов, пригодных лишь для анализа узкого круга соединений или только для одного метода анализа.

С целью унификации способов пробоподготовки и применения ОС в различных инструментальных методах анализа был выбран метод стеклования, обеспечивающий при правильном выборе растворителя получение однородных, прозрачных в видимом диапазоне частот стекол [2]. Синтез стекловидных образцов основывался на реализации следующих принципов:

- 1) использование в качестве компонентов флюса минимального числа оксидов, обладающих высокой химической активностью, устойчивостью при высоких температурах, прозрачностью в видимом диапазоне частот;
- 2) использование в качестве одного из компонентов флюса оксида тяжелого элемента с относительно низкими вязкостью и температурой плавления;
- 3) получение стекловидных образцов сравнения растворением монокристаллов оксидных соединений в стеклообразующей матрице;
- 4) поддержание постоянного содержания одного из элементов, входящих в состав стеклообразующей матрицы (для возможности использования линий этого элемента в качестве внутреннего стандарта при определении различных элементов в составе исследуемых соединений методом РФЛА и для определения элементов-тушителей люминесцентным методом).

Наиболее эффективным способом получения образцов сравнения для анализа многокомпонентных оксидных материалов физическими и физико-химическими методами является способ стеклования с использованием легкоплавких флюсов. Особое место в практике получения стеклообразных СО принадлежит оксиду бора и соединениям на его основе. Это объясняется не только способностью B_2O_3 к стеклообразованию, более низкими температурами, при которых достигается растворение исследуемого материала, по сравнению с силикатами, германатами или фосфатными флюсами, но и высокой оптической прозрачностью и чистотой. Однако высокая вязкость расплава B_2O_3 и сравнительно малая его активность в расплаве не позволяют получить при стекловании тугоплавких сложных оксидных соединений

образцы достаточной степени однородности и прочности. В качестве второго компонента был выбран оксид висмута Bi_2O_3 , обладающий высокой активностью в расплавленном состоянии, низкой вязкостью и температурой плавления и выраженной способностью к стеклованию. Снижение температуры плавления ускоряет процесс гомогенизации расплава за счет увеличения коэффициентов диффузии определяемых элементов в сложных многокомпонентных системах и нивелирует негативное влияние оксида бора на качество стекловидных образцов.

Для установления оптимальных параметров процесса синтеза стекловидных излучателей: концентрации насыщения, температуры растворения, времени выдержки было проведено исследование кинетики процесса растворения различных оксидных материалов в расплаве смеси, содержащей 70% масс. Bi_2O_3 и 30% масс. V_2O_5 . Кинетические закономерности процесса растворения изучали с помощью метода вращающегося диска [3], который является одним из наиболее широко используемых способов анализа гетерогенных процессов. В качестве примера приведены данные по исследованию растворения лангасита ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$) в стеклообразующей матрице. Установили время наступления стационарного режима (не более 7 мин). Время растворения компонентов лангасита при различных скоростях вращения диска составляло как минимум 20-30 мин. Исследования зависимости скорости растворения лангасита от скорости вращения диска при различных температурах показали, что с увеличением скорости вращения диска скорость растворения компонентов лангасита увеличивается пропорционально $\sqrt{\omega}$, при скоростях вращения диска менее 200 об/мин процесс протекает в диффузионном режиме, скорость растворения экспоненциально увеличивается по мере увеличения температуры и составляют для La и Ga порядка 10^{-4} г/см²·с.

По полученным экспериментальным данным были рассчитаны эффективные коэффициенты диффузии и энергия активации процесса растворения компонентов лангасита в стеклообразующей смеси (таблица 1).

Таблица № 1

Эффективные коэффициенты диффузии и энергия активации процесса растворения лантана и галлия в лангасите в стеклообразующей смеси состава 70% масс. Bi_2O_3 - 30% масс. V_2O_5

Т, К	La				Ga			
	C_n , % масс. *	C_0 , % масс. **	$D \cdot 10^7$, см ² /с	ΔE_n , кДж/моль	C_n , % масс.	C_0 , % масс.	$D \cdot 10^7$, см ² /с	ΔE_n , кДж/моль
1115	2,88	0,12	59	96±10	2,32	0,11	25	106±10
1150	3,80	0,50	95		3,15	0,38	27	
1200	4,80	0,82	100		3,98	0,75	39	

* Концентрация насыщения

** Концентрация при «нулевой» скорости растворения (при отсутствии вращения диска)

В расчетах необходимо корректно использовать экспериментальные данные скорости растворения индивидуальных компонентов в сложных оксидных материалах. Так расчеты «нулевой» скорости растворения лангасита оказываются неодинаковыми, если в качестве опорного значения использовать «нулевую» скорость лантана или галлия. Меньшие значения скорости растворения лангасита, полученные при расчете по галлию, могут быть обусловлены кристаллическим строением лангасита, в котором галлий образует тетраэдрический каркас, а лантан заполняет октаэдрические пустоты.

Таким образом, кинетические исследования лангасита в стеклообразующей смеси состава 70% масс. Bi_2O_3 - 30% масс. V_2O_5 и выполненные по ним расчеты показали, что для полного растворения 12% масс. лангасита при $T=1200$ К достаточно 80 мин, а при температуре 1273 К – 60 мин.

Для оценки возможности применения в качестве одного из компонентов стеклообразующей матрицы соединения строго стехиометрического состава были использованы соединения на основе оксида висмута со структурой силленита: германосилленит $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ и силикосилленит $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Для использования линий висмута в качестве внутреннего стандарта в РФЛА вводили такое количество германосилленита или силикосилленита, чтобы содержание оксида висмута, как и прежде, составляло 70% масс. Кинетику растворения лангасита в стеклообразующей матрице, в состав которой ввели германосилленит, проводили аналогично.

При растворении лангасита в новом флюсе достижение кинетической области наступает при значительно больших скоростях вращения диска (> 250 об/мин) и характеризуется большими значениями скоростей по лантану и галлию; значения эффективных коэффициентов диффузии лантана и галлия одинаковы со значениями, полученными в расплаве Bi_2O_3 - V_2O_5 в пределах погрешности; рассчитанные значения энергии активации процесса растворения лантана и галлия оказались меньше ($\Delta E_v=80 \pm 10$ и $\Delta E_v=70 \pm 10$ кДж/моль соответственно); а концентрации насыщения C_n расплава соответствующим элементом в 1,5 раза больше.

Для анализа легких элементов в составе сложных оксидных материалов целесообразно использовать в качестве компонента матрицы висмут- и кремнийсодержащее соединение строго стехиометрического состава - силикосилленит $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Его отличает сравнительно низкая температура и конгруэнтный характер плавления. Кинетику растворения лангасита в стеклообразующей матрице, в состав которой вводили силикосилленит, проводили аналогично.

При растворении лангасита в указанном флюсе достижение кинетической области наступает при значительно больших скоростях вращения диска (> 250 об/мин); скорость растворения лантана и галлия при растворении лангасита по порядку величины согласуются с результатами, полученными при растворении лангасита в смесях Bi_2O_3 - V_2O_5 ; значения эффективных коэффициентов диффузии лантана и галлия одинаковы со значениями, полученными в расплаве Bi_2O_3 - V_2O_5 в пределах погрешности; рассчитанные значения энергии активации процесса растворения лантана и галлия составили $\Delta E_v=103 \pm 7$ и $\Delta E_v=87 \pm 5$ кДж/моль соответственно; а концентрации насыщения C_n расплава соответствующим элементом в 1,5 раза больше, чем в расплаве Bi_2O_3 - V_2O_5 .

Полученные данные дают основание утверждать, что флюсы на основе висмутсодержащих оксидных соединений строго стехиометрического состава $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ - V_2O_5 и $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ - V_2O_5 представляют собой весьма эффективные стеклообразующие системы, обеспечивающие необходимые скорости растворения компонентов лангасита. При этом достигаемое содержание элементов в стекловидных образцах составляет от нескольких десятых процента до нескольких процентов масс. Этот концентрационный диапазон весьма удобен для определения элементов в сложных оксидных соединениях инструментальными методами анализа, в частности методом РФЛА.

Увеличение срока службы образцов сравнения достигали путем закалки расплава в подогретую форму. Необходимое качество поверхности образцов сравнения получали при нагревании формы до 473 К. Для увеличения механической прочности и долговечности стекловидных образцов в технологическую схему их приготовления ввели операцию послезакалочного отжига для снятия внутренних напряжений. На основании экспериментальных данных зависимости микротвердости стекловидных образцов от температуры и времени отжига установили оптимальный режим отжига: $T=673\text{K}$, $\tau=12$ часов.

Использование этого режима позволило повысить микротвердость стекол с 582 до 752 кг/мм² и обеспечить их многократное применение в низкотемпературном люминесцентном методе. Полученные образцы сравнения сохраняли аналитические свойства без изменения в течение нескольких лет.

Для того, чтобы синтезированные стекловидные образцы можно было использовать в качестве образцов сравнения в инструментальных методах анализа, необходимо оценить совокупность физических характеристик, влияющих на метрологические параметры измерений [4]. Для этого необходимо установить, являются ли полученные образцы стеклами и их однородность. Стеклообразное состояние образцов устанавливали несколькими способами: методом анализа излома образца, кристаллооптическим иммерсионным и рентгенофазовым методами. Визуальный анализ излома образцов показал, что он имеет четко выраженный раковистый характер, что является первым признаком стеклообразного состояния. Исследования оптических свойств образцов в различных направлениях при изменении положения образца относительно проходящего через него пучка поляризованного света (по показателю преломления) показали, что материал изотропен. Результаты рентгенофазового анализа показали, что на полученных дифрактограммах отсутствовали рефлексы, свидетельствующие о наличии дальнего порядка в структуре образцов.

Уровень однородности данных образцов оценивали путем многократных измерений физического параметра, функционально связанного с содержанием определяемого элемента: по значениям микротвердости, по результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), оптической плотности.

Статистической обработке подвергались результаты значений, измеренные в 10 точках образца, выбранных случайным образом. Оценку распределения случайных погрешностей полученных результатов измерений проводили по ГОСТ 8.531-2002 [5].

Проведение экспериментальных исследований при изучении стабильности и срока использования стекловидных образцов, а также обработку полученных результатов проводили в соответствии с Р. 50.2.031-2003 [6]. Было установлено, что срок годности образцов сравнения составляет 3 года, при этом погрешность содержания определяемых элементов не превышает 2%.

Таким образом, предложенный способ синтеза позволил получить однородные, гомогенные стекловидные образцы сравнения, обладающие высокой механической прочностью и устойчивостью к внешним воздействиям.

Полученные стекловидные образцы сравнения с успехом использованы в спектрофотометрическом, люминесцентном, РФЛА и масс-спектральном методах анализа для определения элементов, входящих в состав лангасита, гранатов, силленита, эвлитина и ВТСП [7].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
- [2] Кутвицкий, В.А. Синтез, исследование и использование стекловидных висмутсодержащих материалов // Известия Академии наук, серия физическая. – 2001. – Т. 65. – № 10. – С. 1515-1520.
- [3] Мохаммед Х.Д. Гетерогенные висмутсодержащие системы и их использование в качестве химических сенсоров: Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук: 02.00.02 / Хуссейн Джасем Мохаммед. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – М, 2001. – 24 с.
- [4] Борисова, В.В. Универсальные стекловидные образцы сравнения для анализа висмутсодержащих оксидов: Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. химич. наук: 02.00.02 / Валентина Васильевна Борисова. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – М., 1999. – 24 с.
- [5] ГОСТ 8.531-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

[6] Р 50.2.031-2003 ГСИ Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности.

[7] Кутвицкий, В.А., Лебедев, А.А., Карачевцев, Ф.Н. и др. Анализ возможностей использования висмутатноборатных стекол в целях контроля технологии получения оксидных материалов на основе редких и рассеянных элементов. // Ж. Химическая технология. – 2006. – №6. – С. 43-46.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КАЧЕСТВА АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Белобородова Г.И., Пономарева О.Б., Канаева Ю.В., Кропанев А.Ю.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел. +7 343 350-22-95

Одним из основных средств обеспечения аналитических исследований в различных сферах средствами для контроля правильности измерений, градуировки, калибровки, поверки средств измерений (СИ) являются стандартные образцы (СО).

СО имеют важное значение для обеспечения, метрологической прослеживаемости результатов измерений, в производстве веществ и материалов, обеспечении безопасности жизни и здоровья человека, окружающей среды, для контроля качества продукции. Обеспечивая достоверность результатов измерений, объективность выводов при принятии решений, СО играют важную роль в устранении технических барьеров в торгово-экономическом, научно-техническом и других сферах сотрудничества.

В 2002 г. на основе прямого внедрения международного стандарта ИСО 5725 были приняты шесть стандартов ГОСТ Р ИСО 5725 под общим названием «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений» с датой введения в действие с 1 ноября 2002 года. С учетом положений внедренных стандартов была откорректирована система метрологического обеспечения аналитического контроля.

Разработаны РМГ 61-2010 взамен РМГ 61-2003 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки». В настоящих рекомендациях приведены алгоритмы оценки показателей качества методик анализа с использованием СО:

- в условиях получения экспериментальных данных в нескольких лабораториях с помощью набора образцов;
- с применением однофакторных планов эксперимента;
- с применением метода добавок;
- с применением метода добавок в сочетании с методом разбавления.

ГОСТ Р ИСО 5725 – 6 -2002 регламентирует алгоритмы контроля стабильности результатов анализа с использованием СО для контроля погрешности результатов анализа и контроля систематической погрешности лаборатории. Эти алгоритмы были положены в основу РМГ 76-2004 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», проект пересмотренной второй редакции которых разработан в настоящее время.

В соответствии с положениями этого документа элементами системы внутреннего контроля являются оперативный контроль процедуры анализа и контроль стабильности результатов анализа. При этом СО используют при оперативном контроле процедуры анализа, при контроле стабильности результатов анализа с использованием контрольных карт, контроле стабильности результатов анализа в форме периодической проверки подконтрольности процедуры выполнения анализа, контроле стабильности результатов анализа в форме выборочного статистического контроля внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа.

Вышеперечисленные положения подробнее будут отражены в докладе.

THE USE OF REFERENCE MATERIALS FOR QUALITY ASSURANCE OF ANALYTICAL MEASUREMENTS

Beloborodova G.I., Ponomareva O.B., Kanaeva Yu.V., Kropanev A.Yu.

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

Reference materials (RMs) are one of the basic tools of quality control of analytical research.

The presentation describes the algorithms for the evaluation and control of quality parameters of analytical procedures and results using RMs, specified in RMG 61-2010 «GSI. Indicators of accuracy, trueness and precision of procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation» and RMG 76 «GSI. Internal quality control of results of quantitative chemical analysis» (new version).

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ КАК ЭФФЕКТИВНОЕ СРЕДСТВО КОНТРОЛЯ ПРИ ИСПЫТАНИЯХ И ПОВЕРКЕ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ

Григорьева Т.Н., Плясунова С.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: + 7 343 350-24-64

Ключевые слова: испытания средств измерений в целях утверждения типа, поверка, стандартные образцы, эталонные средства измерений.

В соответствии с Законом РФ [1], испытания средств измерений в целях утверждения типа (далее испытания), являются средством узаконения средств измерений (далее СИ) при выпуске из производства или продажи (продажа касается в основном импортируемых СИ) на территории Российской Федерации.

ФГУП «Уральский - научно исследовательский институт метрологии» является аккредитованным государственным центром испытаний СИ (далее ГЦИ СИ) с утверждённой областью.

Согласно основополагающим документам в области испытаний СИ [2 ,3], при испытаниях, проводимых в соответствии с утвержденной ГЦИ СИ программой испытаний, проводится ряд измерений, связанных с получением достоверной информации о:

- нормируемых метрологических и технических характеристиках испытываемых СИ;
- параметрах, определяющих влияние внешних воздействующих факторов на характеристики СИ, так как создание и поддержание условий испытаний, приближенных к условиям эксплуатации, определяет возможность получения объективных результатов этих испытаний и измерений, а также ряда других испытаний СИ.

В связи с появлением на отечественном рынке нового поколения разрабатываемых СИ (в том числе импортируемых), усложнился и сам процесс испытаний, наряду с этим соответственно возросли требования, предъявляемые к:

- испытательной базе,
- уровню и качеству эталонных средств измерений, испытательному оборудованию, используемых при испытаниях.

При этом возросли требования и к самим испытателям, а также к уровню их квалификации.

В качестве примера, можно привести следующее: большинство СИ нового поколения, как правило, содержат программное обеспечение, которое согласно ГОСТ Р 8.654 [4] подлежит обязательной аттестации, а все его идентификационные данные проверяются именно при проведении испытаний, а в дальнейшем и при поверке, что в свою очередь требует определенных знаний и навыков в этой области.

По нашему мнению, в некоторых случаях основная задача испытаний, а в дальнейшем и поверка СИ, может быть решена достаточно просто и корректно, путем использования государственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГСО), как отечественного, так и импортного производства (порядок узаконения и использования которых на территории РФ, регламентирован требованиями [2], ГОСТ 8.315[5]).

Так как ФГУП «УНИИМ», является также государственным научно-методическим центром стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, то объединение функций института значительно расширяет возможности использования ГСО в качестве эффективного средства контроля правильности измерений при проведении испытаний СИ и поверки.

Использование ГСО в качестве эталонных средств измерений при испытаниях и поверке СИ позволяет:

-проводить испытания СИ в режимах его работы так часто, как этого требуют условия эксплуатации средств измерений;

- воспроизводить ряд значений одной и той же величины в достаточно широком диапазоне измерений, что позволяет избежать применения, а в ряде случаев, и изготовления целой системы эталонных или специальных средств измерений и (или) вспомогательного оборудования;

-осуществлять комплексную поверку средств измерений используя ГСО заимствованные из различных поверочных схем.

Преимущества ГСО относительно любых других эталонных СИ совершенно очевидны: простота использования, доступность, компактность, не большие габаритные размеры и вес позволяют проводить испытания СИ непосредственно на местах их установки.

Исходя из всего выше перечисленного, изготовителям СИ рекомендуется еще на этапе разработки нового СИ рассматривать целесообразность разработки и создания новых типов ГСО, а также рационального использования парка уже имеющихся, внесенных в Госреестр СО, который ведется по аналогии с Госреестром СИ, существующим уже много лет.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон от 26.06.2008 г. №102 –ФЗ «Об обеспечении единства измерений».
- [2] «Порядок проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа», утверждённый приказом Минпромторга России от 30 ноября 2009 г. №1081.
- [3] МИ 3290 - 2010 « ГСИ. Рекомендация по подготовке, оформлению и рассмотрению материалов испытаний средств измерений в целях утверждения типа».
- [4] ГОСТ Р 8.654 - 2009 « ГСИ. Требования к программному обеспечению средств измерений. Основные положения».
- [5] ГОСТ 8.315 – 1997 «ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения».

CERTIFIED REFERENCE MATERIALS AS AN EFFECTIVE MEANS OF CONTROL FOR TESTING AND VERIFICATION OF MEASURING INSTRUMENTS

Grigorieva T.N, Plasunova S.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 350 -24 -64

Keywords: testing of measuring instruments for type approval, verification, reference materials, standard measurements tools.

In accordance with the law of the Russian Federation [1], testing of measuring instruments for type approval (the tests) are a means of legalization of measuring instrument (MI) with the release of manufacturing or selling (selling mainly imports MI) on the territory of the Russian Federation.

Ural Scientific Research Institute of Metrology is an accredited State testing center of MI (STC) with approved area.

The fundamental docs for the testing of MI [2, 3], when tested in accordance with the approved test program in STC, a series of measurements related to obtaining reliable information on:

- normalized metrological and technical characteristics of MI;
- settings that define the influence of external factors on characteristics of MI, so as to create and maintain test conditions, close to operational conditions, determines the availability of objective of the results of these tests and measurements, as well as a number of other tests.

Due to the emergence of a new generation of emerging domestic market (including imports), become more complex and the process of testing, along with this increased respectively to:

- test base;
- the level and quality of standard measuring instruments, testing equipment used in performing the tests.

The increased requirements for the testers themselves, as well as to the level of their qualifications.

As an example: most of the new generation of MI tend to contain software that according to GOST R 8.654 [4] is subject to obligatory certification, and all his identity is verified in tests, and later during verification, which in turn requires certain knowledge and skills in this area.

In our view, the main objective in some cases tests, and further verification of MI can be solved fairly simply and correctly, by using the certified reference materials of (CRM), both domestic and foreign production (order of legalization and use of which on the territory of the Russian Federation, is governed by the requirements of [2], GOST 8.315 [5]).

As UNIIM, also is the State scientific-methodological center of certified reference materials, so the consolidation of the Institute greatly enhances the use of CRM as an effective means of control accuracy of measurements in tests and calibration.

Use of the CRM as standard measuring instruments and verification test allows you:

- MI tests in his work as often as required by the conditions of operation for means of measurements;
- reproduce the range of values of the same magnitude in a fairly wide range of dimensions, which avoids the use of and, in some cases, and making the whole system of standard or special measuring and/or auxiliary equipment;
- implement a comprehensive verification of measuring instruments using CRM borrowed from various verification schemes.

Benefits of CRM as any other standard MI are obvious:

usability, accessibility, portability, not big dimensions and weight allow for tests of MI in the field.

Based on all the above MI, manufacturers should still at the design stage of a new MI consider the desirability of developing and creating new types of CRM, as well as the management of the Park has already made available in the State register, which is maintained by analogy with State register of MI, existing for many years.

REFERENCES

- [1] The Federal Law 26.06.2008 № 102-FZ «On ensuring the uniformity of measurements.»
- [2] «The order of testing of standard samples or measuring instruments for type approval», approved by order of Industry and Trade of Russia on November 30, 2009 number 1081.
- [3] MR 3290 - 2010 «GSI. Recommendation for the preparation, design and review of materials testing equipment for the measurement of type approval. «
- [4] GOST R 8.654 - 2009 «GSI. Software Requirements of measurement. The main provisions. «
- [5] GOST 8.315 - 1997 «GSI. Standard samples of the composition and properties of substances and materials. The main provisions».

НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ РЕДКИХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ОБЪЕКТАХ И СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ

Кабанов Д.В., Нестерова Ю.В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Российская Федерация, г. Томск, проспект Ленина, д. 30
тел: +7 3822 723-825; e-mail: yvn@tpu.ru

Известно, что довольно значительное число золоторудных и благороднометалльных месторождений мира ассоциируется с углеродсодержащими породами, в том числе с черными сланцами. Помимо этого, в последнее время достоверно показано, что некоторые угли [1], в особенности бурые, содержат явно сверхкларковые концентрации благородных и редких металлов. Было найдено также, что некоторые экологические объекты (торф, мхи) Ямало-Ненецкого АО содержат повышенное содержание благородных металлов (иридий, палладий, цветные металлы), что связано с деятельностью Норильского промышленного района. В тоже время, несмотря на разнообразие объектов анализа, число стандартных образцов чрезвычайно ограничено. Используемый ГСО «Сухой Лог» имеет низкий уровень аттестации, особенно по благородным металлам. Появившиеся недавно стандартные образцы листьев табака (OBTL-5, PVTL-6) из благородных металлов аттестованы только по серебру, хотя группа РЗЭ представлена достаточно полно. Стандартные образцы углей вообще представлены только золами.

Очевидной причиной отсутствия достаточного количества СО данных объектов, является отсутствие надежных методик их анализа, поскольку ведомственные инструкции по определению благородных металлов ориентированы для анализа объектов исключительно неорганического происхождения. При анализе углеродсодержащих объектов с использованием утвержденных методик полученные результаты часто многократно ниже данных, полученных с использованием исследовательских лабораторных схем. Это связано с тем, что в данных объектах многие элементы присутствуют в виде органометаллических соединений, переходящих частично в летучее состояние в условиях пробирной плавки или обработки кислородсодержащими окислителями.

Нейтронно-активационный анализ при этом играет особую роль [2], поскольку в процессе облучения объектов без доступа кислорода происходит сильнейший радиолиз органической части. С другой стороны, образующиеся аналитические радионуклиды или ядра отдачи стабилизируются (разрывом прежних химических связей) в иной, более простой, химической форме. Протекание данных процессов приводит к дополнительной гомогенизации (на атомарном уровне) проб и практически полному разрушению органометаллических кластеров. В связи с этим, целесообразно использовать при радиохимическом анализе УВ-содержащих объектов метод окислительно-фторидного разложения механо-активированных проб с KBrF_4 , с последующей конверсией в необходимую химическую форму и проведения последующих операций селективного радиохимического концентрирования (например, экстракционного).

Таким образом, использование радиохимического варианта нейтронно-активационного анализа может быть альтернативным методом определения благородных и редких металлов в углеродсодержащих объектах анализа. В докладе представлены результаты анализа некоторых существующих и предполагаемых стандартных образцов (СЛг, КСО ЧС), а также продуктов пострадиационного термолиза облученных углей на содержание Au, Ag, Ir, Pt и Pd. Проведено сопоставление полученных результатов с ориентированными паспортными данными, а также результатами других методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Митькин В.Н., Меркулов В.Г., Сорокин А.П. и др. // Известия высших учебных заведений. Физика – 2012. Т.55 №11/2, С.410-414.
- [2] Меркулов В.Г., Кабанов Д.В., Чибисов Е.В., Митькин В.Н. // Материал III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналит. химии и радиохимии» - Краснодар, 2011 С. 193.

NEUTRON-ACTIVATION ANALYSIS OF RARE AND PRECIOUS METALS IN CARBONACEOUS OBJECTS AND REFERENCE MATERIALS

Kabanov D.V., Nesterova Yu.V.

National Scientific Research Polytechnic University
634050, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 30
tel: (3822) 723-825 e-mail: yvn@tpu.ru

Nowadays, significant amount of golden and precious metals ore deposits of the world are associated with carbonaceous ores and black slates. Besides, it has been recently proven that several carbons [1], primarily lignite, contain super quark concentrations of precious and rare metals. It has also been found that several ecological objects (top soils, turf grass) of Yamalo-Nenets Autonomous Okrug have increased content of precious metals (iridium, palladium, colored metals), which is connected with Norilsk industrial area activity. At the same time, despite great variety of analyzed objects the number of reference materials is extremely limited. The state reference materials «Sukhoy Log» has rather low level of reliability, especially for precious metals. New reference materials of leaves of tobacco (OBTL-5, PVTL-6) are certificated only for silver, although the rare-earth elements group is presented quite fully. Reference materials of carbons are presented only by slag.

An obvious reason for the absence of standard object samples is the lack of reliable methodology of their analysis, as the departmental instructions for precious metals detection are suitable for analyzing objects of inorganic origin. The results of analysis of carbonaceous objects on the basis of authorized procedures are often several times lower in comparison with the results of research laboratory schemes application. This is conditioned by the presence of organometallic compounds in the analyzed objects, which are partially transformed into volatile state when melted in vitro or treated by acid containing oxidizing agents.

Neutron-activation analysis plays an important role [2] here, because when there is no oxygen during the process of irradiation of objects, there is strong radiolysis of organic part. On the other hand, analytical radionuclides and recoil nuclei are formed and stabilized (by bonds opening) in another more simple chemical form. The processes pass and lead to additional homogenization of samples (on the atomic level) and practically total destruction of organometallic clusters. Thus, it is essential to use the method of oxidative-fluoride decomposing of mechanically activated samples with KBrF_4 during radiochemical analysis of carbon-containing objects. Their further conversion into necessary chemical form and sequential operations of selective radiochemical concentrating (for example, extracting) are required.

Hence, the use of radiochemical version of neutron-activation analysis can be a perfect alternative method for detection of precious and rare metals in carbonaceous objects of analysis. The report presents the results of analysis of existing and supposed reference materials (Sukhoy Log ore and, consequently, black slate) and products of post traditional thermolysis of irradiated carbons for the determination of Au, Ag, Ir, Pt and Pd presence. The comparison of the received data with the rated value and the results of other methods of analysis have been carried out.

REFERENCE

- [1] Mitkin V.N., Merkulov V.G., Sorokin A.P. // В.Н., Меркулов В.Г., Сорокин А.П. и др. // *Izvestiya Visshih Uchebnyh Zavedeniy. Physics* – 2012. V.55 №11/2, P.410-414.
[2] Merkulov V.G., Kabanov D.V., Chibisov E. V., Mitkin V.N. // *Materials of the III Russian Symposium «Decomposing and concentrating in analytical chemistry and radiochemistry»* – Krasnodar, 2011, P.193.

РОЛЬ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ СЛИЧЕНИЙ

Крашенинина М.П.¹, Медведевских М.Ю.¹, Неудачина Л.К.², Собина Е.П.¹

¹ ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел: +7 343 350-60-63 e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

²Уральский Федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина

Стандартные образцы (далее - СО), характеризующие состав или свойства веществ или материалов, имеют разнообразные сферы применения, среди них наиболее распространенными являются поверка, калибровка и градуировка средств измерений, а также аттестация методик и контроль точности результатов измерений. При этом одной из наиболее важных функций СО является передача единиц и обеспечение прослеживаемости. Цель данной работы - показать значимость стандартных образцов при проведении сличений на примере пилотных сличений в области измерений массовой доли азота в молочных продуктах, которые были поставлены в 2010 году и зарегистрированы КОOMET под номером 508/RU/10. В качестве лаборатории-пилота выступал ФГУП «УНИИМ», участниками сличений были 4 НМИ: БелГим (Беларусь); ЦСМ (Киргизия); ГП «Укрметртестстандарт» (Украина) и ФГУП «УНИИМ» (Россия).

В качестве образца для сличений был использован стандартный образец утвержденного типа состава молока сухого ГСО 9563-2010, поскольку в ходе его разработки в ФГУП «УНИИМ» было проведено исследование по оцениванию характеристик неоднородности u_h , нестабильности u_{stab} , нестабильности, связанной с транспортировкой $u_{sh,stab}$, методами дисперсионного анализа, естественного и изохорного старения. Сумма стандартных неопределенностей от неоднородности, долговременной и кратковременной нестабильностей образца молока сухого меньше стандартной неопределенности типа А и практически не увеличивает наблюдаемый случайный разброс результатов измерений, поэтому можно считать материал стандартного образца вполне пригодным для проведения сличений.

Объектом сличений являлась массовая доля азота (белка). Каждый участник сличений получил по два образца со значениями массовой доли азота в диапазоне (1±6) %. Все участники использовали титриметрический метод измерений по Кьельдалю, который основан на минерализации органического вещества пробы продукта концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора с образованием сернокислого аммония, переведении его в аммиак, отгонке последнего в раствор борной кислоты, количественном учете аммиака титриметрическим методом и расчете массовой доли азота в анализируемой пробе продукта с последующим пересчетом результатов на общий белок, с использованием коэффициентов пересчета азота на молочный или растительный белки. Лабораторией-пилотом был использовано Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010. От участников требовалось предоставить результаты измерений в сопровождении стандартной неопределенности (дополнительно, в качестве информации, участникам сличений было предложено провести измерения массовой доли влаги и предоставить полученный результат в сопровождении расширенной неопределенности).

В декабре 2010 года были получены результаты измерений массовой доли азота от всех участников сличений для двух образцов. Обработка результатов показала, что значения массовой доли азота в средней части диапазона согласуются между собой с учетом заявленных

неопределенностей, в то время как результаты измерений в нижней части диапазона показали значительные расхождения.

Для выявления причин расхождения результатов измерений были рассмотрены все источники неопределенности и их вклады, которые представлены на рисунках 1, 2.

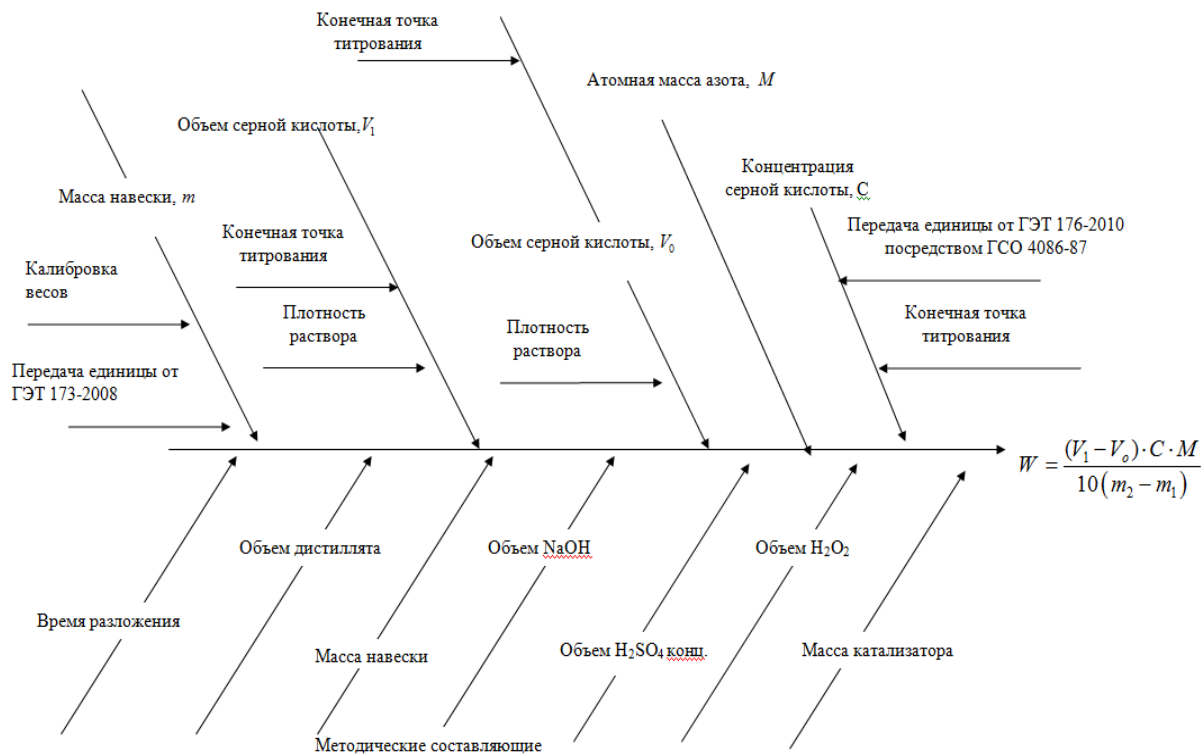


Рис. 1 Диаграмма «причинно-следственных связей»

Вклады источников неопределенности в расширенную неопределенность

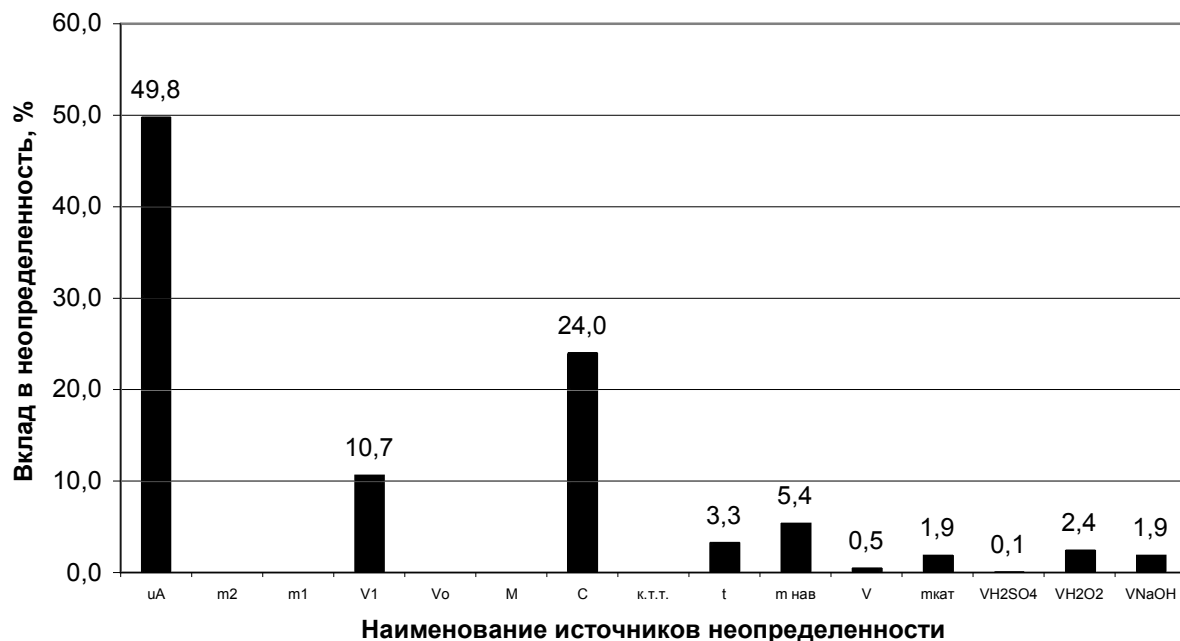


Рис. 2 Вклады источников неопределенности

Как видно из рисунка 2 наибольшие вклады в неопределенность связаны со стандартной неопределенности типа А и неопределенностью измерения молярной концентрации титранта.

Анализируя данные вклады лаборатория-пилот предложила, во-первых, для уменьшения неопределенности типа А использовать большую массу навески, поскольку проведенные ранее исследования показали, что при увеличении массы навески до ~1 г происходит значительное уменьшение разброса результатов измерений. Во-вторых, для обеспечения прослеживаемости измерений лаборатория-пилот предложила использовать Государственный стандартный образец состава натрия углекислого ГСО 4086-87. Массовая доля основного вещества в ГСО 4086-87 аттестована путем прямых измерений на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176-2010, который регулярно подтверждает свои измерительные и калибровочные возможности в сличениях (ССQM-К34.2). Предложения были оформлены в виде более подробного протокола сличений, который был направлен всем участникам сличений.

Результаты повторных измерений массовой доли азота в молоке сухом (ГСО 9563-2010) всех стран согласуются в пределах заявленной неопределенности. Обработка результатов проведена с помощью [0,0,0].

Таким образом, стандартизация растворов всеми участниками при помощи ГСО 4086-87 позволила получить прослеживаемые и сравнимые результаты измерений и завершить сличения с положительным результатом. С учетом полученного опыта ФГУП «УНИИМ» планирует предложить на ближайшем заседании ССQM ключевые сличения для подтверждения измерительных и калибровочных возможностей в области измерений массовой доли азота в молочных продуктах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cox M.G. «The evaluation of key comparison data», Metrologia 39 (2002) 589-595
- [2] Jorg W.Muller. «Possible Advantages of a Robust Evaluation of Comparisons», Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology Vol.105, No.4 (2000) 551-555
- [3] Чуновкина А.Г. Оценивание данных ключевых сличений национальных эталонов. СПб.: Проффессионал, 2009. 120 с.

REFERENCE MATERIAL ROLE WHEN CONDUCTING COMPARISONS

Krasheninina M.P.¹, Medvedevskih M.Yu.¹, Neudachina L.K.², Sobina E.P.¹

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
phone: (343) 650-60-63, e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

The First President of Russia B. Elstyn Ural Federal University B.²
620002, Russian Federation, Ekaterinburg, Mira str., 19

Reference materials (further - RM) characterizing composition or properties of substances and materials have different areas of application, among them the most widespread checking, calibration and graduation of measurement instruments as well as checking of measurement procedure quality and control of measurement results accuracy. But the most significant function of RM is producing units and ensuring traceability. The purpose of this work is to demonstrate the importance of reference materials in carrying out comparison using data of pilot comparisons in the field of nitrogen mass fraction measurements in the dairy products that were launched in 2010 and checked in by COOMET under the number 508/RU/10. FSUE «The Ural scientific research institute of metrology» was a pilot laboratory. Four national institutes of metrology took part in u_{stab} e comparisons: BelGIM (Belorussian), CSM (Kyrgyz Republic), «SE «Ukrmetrteststandard» (the Ukraine) and FSUE «UNIIM» (Russia).

Certified reference material of dried milk powder composition GSO 9563-2010 was used as a sample for these comparisons because during certification process characteristics of homogeneity u_h , stability u_{stab} and long-term stability $u_{sh,stab}$ were determined by FSUE «UNIIM» using classical stability study, isochronous stability study and variance analysis. It is necessary to notice that sum of uncertainties from inhomogeneity, instability and short-term instability of certified reference material of dried milk powder is less than standard measurement uncertainty type A and almost doesn't increase random scatter of measurement results, therefore it is possible to think that certified reference material of dried milk powder is appropriate material for holding comparisons.

Nitrogen mass fraction was a subject of these comparisons. Every participant of comparisons received two samples with nitrogen mass fraction ranging from 2 % to 6 %. All participants used the method of base-acid titration of Kejldal that is based on mineralization of organic substance sample by means of the concentrated sulfuric acid in the presence of the catalyst with formation of ammonium sulphate. Then ammonium sulphate is converted in ammonia and distilled into solution of boric acid, the measurement of quantitative account of ammonia is carried out by titration. Protein mass fraction is calculated using special calculation factor on dairy protein mass fraction and vegetable protein mass fraction. The State secondary measurement standard of mass fraction and mass (molar) concentration of components in liquid and firm substances and materials by volumetric titration (GVET 176-1-2010) was used by the pilot laboratory. The participants were required to provide their measurement results in the form of a report with calculation of expanded uncertainty of measurement results in accordance with Technical protocol of comparisons. In addition it was suggested that all participants carry out measurement of water mass fraction and send obtained results accompanied by expanded uncertainty to the pilot laboratory.

All measurement results of nitrogen mass fraction for both samples from all participants were received by pilot laboratory in 2010. Data processing of obtained measurement results showed that values of nitrogen mass fraction in the middle part of the range were comparable taking into account the expended uncertainty just as values of nitrogen mass fraction in the down part of the range showed significant difference.

In order to understand the reason of difference of nitrogen mass fraction measurement results all sources of uncertainty and their contributions were analyzed. The diagram of «reason-consequence» is given on fig.1 and the sources of uncertainty contributions are given on fig. 2.

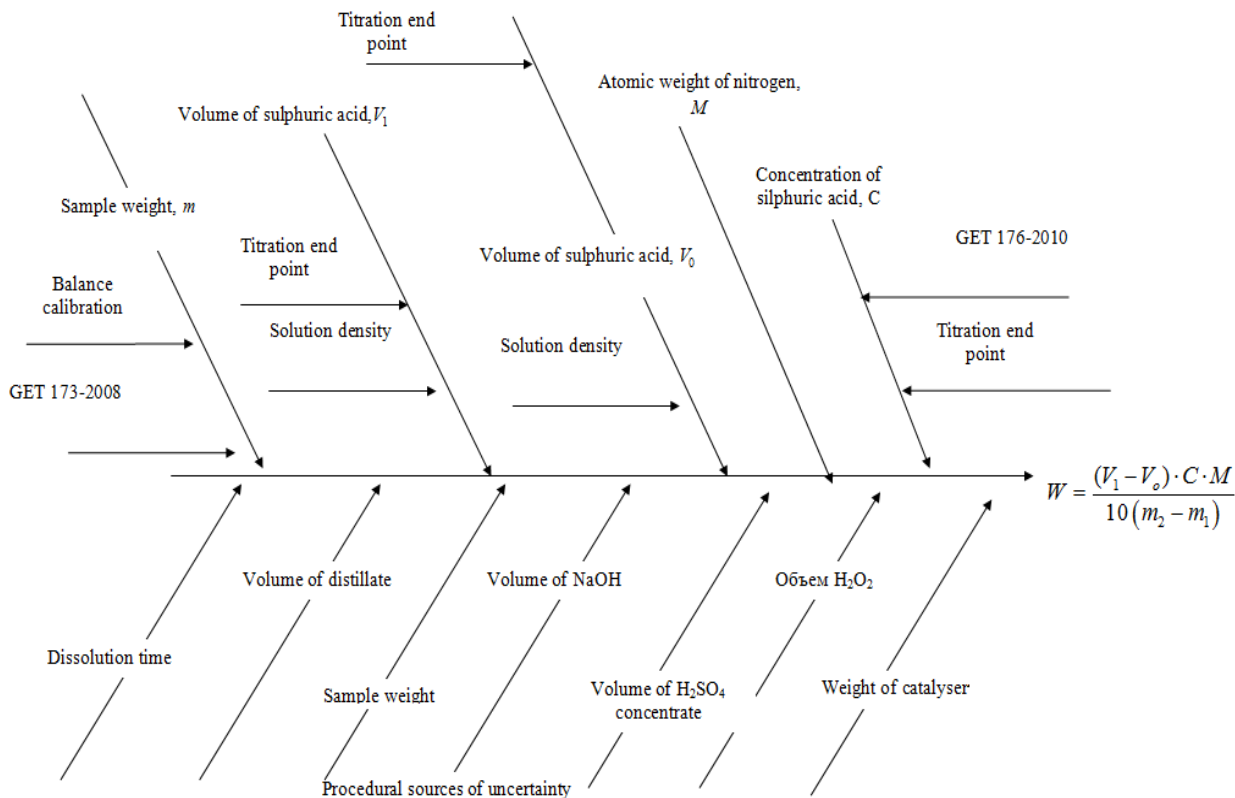


Fig. 1 The diagram of «reason-consequence»

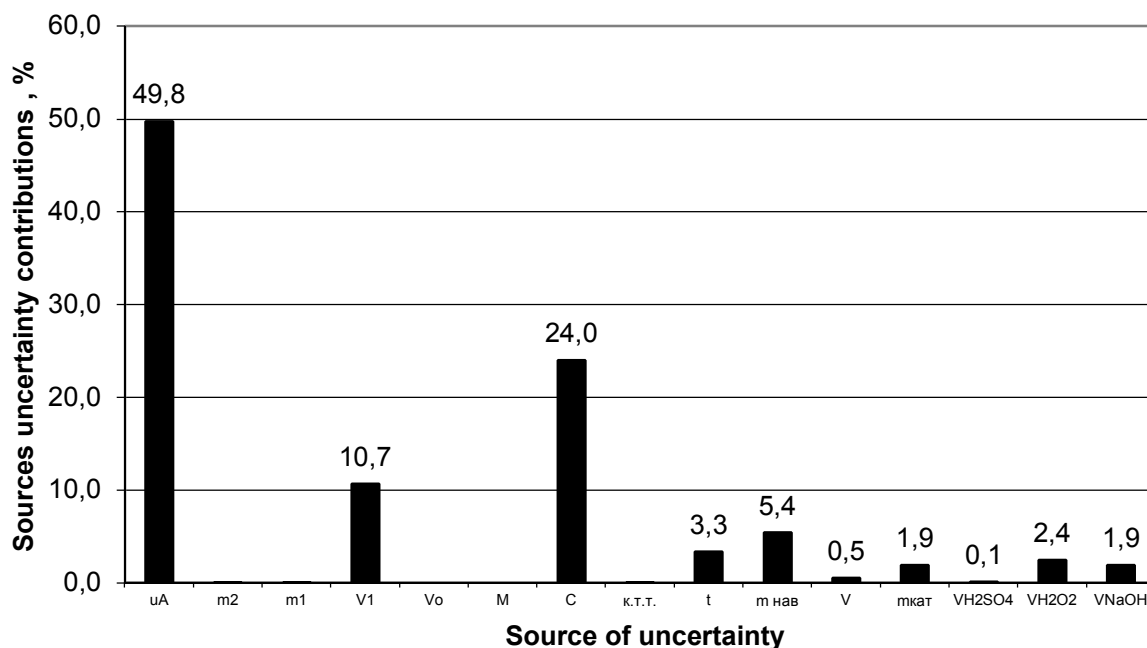


Fig. 2 Sources uncertainty contributions

As can be seen in Fig. 2 the biggest sources of uncertainty are connected with standard measurement uncertainty type A and measurement uncertainty of sulphuric acid molar concentration. Analyzing these uncertainty sources contributions the pilot laboratory suggested firstly for decreasing standard measurement uncertainty type A to use bigger sample weight, as far as conducted previously investigation showed that bigger sample weight leads to less standard deviation. So when sample weight is to 1 g we have optimum value of standard deviation. Secondly, for traceability assurance of measurement results of nitrogen mass fraction pilot laboratory offered to use certified reference material of sodium carbonate composition GSO 4086-87. Mass fraction of base material in GSO 4086-87 was certified by direct measurements at State primary measurement standard of mass (molecular) and mass fraction (molar) concentration of the component in the liquid and solid substances and materials by coulometric titration GET 176-2010 that successfully confirms its measurement capabilities through regular participation in international comparisons (CCQM-K34.2) and has lines of calibration and measurement capabilities in the database of Bureau International des Poids et Mesures, BIPM.

Repeated measurement results of nitrogen mass fraction in dried milk powder (GSO 9563-2010) received by all countries are agreed taking onto account expended uncertainty. Data processing was carried out by [1, 2, 3].

So standardization of titrant solution by all participants allowed to obtain comparable and traceable results and finish comparisons with a decent result. To obtain the corresponding lines of measurement and calibration capabilities in the database of Bureau International des Poids et Mesures UNIIM offers statement of CCQM topic «Key comparisons in the field of nitrogen (protein) mass fraction measurements in dairy products ranging from 1 % to 6 %».

REFERENCES

- [1] Cox M.G. «The evaluation of key comparison data», Metrologia 39 (2002) 589-595
- [2] Jorg W.Muller. «Possible Advantages of a Robust Evaluation of Comparisons», Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology Vol.105, No.4 (2000) 551-555
- [3] Chunovkina A.G. Estimation of key comparisons data of national standard. Saint-Petersburg.: Professional, 2009. 120

ОЦЕНКА ПРИГОДНОСТИ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Маркова Ю.Н.¹, Анчутина Е.А.², Кербер Е.В.¹, Максимовская В.В.³

¹ ФБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского 1А
e-mail: markova.julia.igc@yandex.ru

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

³ ФГУП Институт ядерной физики Сибирского отделения Российской академии наук
630090, Российская Федерация, г. Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 11

Возможности получения детальных палеоклиматических записей Прибайкалья в прошлом значительно расширились в связи с начавшимися систематическими исследованиями в регионе донных отложений малых озерных котловин. Особый интерес для исследований представляют озерно-болотные отложения Восточного побережья озера Байкал, поскольку они получили обширное развитие в постгляциальный этап его формирования и существовали как изолированная природная система со спокойным режимом седиментации. Для получения информации об элементном составе этих отложений требуется многоэлементный метод анализа, позволяющий работать с малым количеством материала, такой как рентгенофлуоресцентный анализ с использованием синхротронного излучения (РФА СИ), получивший широкое применение при проведении палеоклиматических исследований [1]. Ранее было показано, что методика измерений [2] на основе РФА СИ дает достоверную информацию о составе донных отложений озер при палеоклиматических реконструкциях [3].

Однако необходимо было оценить возможность применения данной методики для анализа состава торфа озерно-болотных отложений, так как они отличаются по составу от донных осадков, имеют повышенное содержание органики, что делает их схожими с растительными материалами. Для этого на экспериментальной станции «Рентгенофлуоресцентный элементный анализ» в ЦКП «Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения» ИЯФ СО РАН был выполнен элементный анализ следующих стандартных образцов (ГСО) состава: элодеи канадской (ЭК-1), травсмеси (Тр-1) и листа березы (ЛБ-1). Все перечисленные ГСО разработаны в ИГХ СО РАН [4]. Элодея является водным растением, произрастающим в стоячих и медленно текущих водах в районе пролива Малого моря озера Байкал. Поэтому для исследования торфяных отложений, ГСО ЭК-1, на наш взгляд, является наиболее подходящим для контроля точности результатов измерений. ГСО Тр-1 и ЛБ-1 также могут применяться для этой цели при элементном анализе торфяных отложений, как представители СО растительных материалов.

Для приготовления аналитической пробы отбирали по 9 навесок от материала каждого ГСО массой 30 мг. Проводили определение массовых долей калия, кальция, железа, мышьяка, брома, кобальта, хрома, меди, галлия, марганца, рубидия, стронция, титана, ванадия, иттрия и цинка. Измерения проводились на энергии возбуждения 25 КэВ. Время экспозиции каждого образца составляло 200 секунд.

Было установлено, что для некоторых элементов, например, кальция, рубидия в ГСО Тр-1, кобальта, хрома в ГСО ЛБ-1, наблюдается систематическое завышение результатов относительно аттестованного значения – даже минимальное значение выборки выше аттестованного значения. В общем случае для всех трех ГСО можно отметить, что

установленные средние значения массовых долей калия, кальция, железа, кобальта, галлия, марганца, ванадия, иттрия и цинка несколько выше аттестованных значений даже в тех случаях, когда условие правильности, установленное по t-критерию, достигается. Для остальных элементов получены средние результаты определения их содержания как выше, так и ниже аттестованных значений разных стандартных образцов. Наилучшие результаты (как по условиям приемлемости результатов в выборке, так и по оценке правильности) показали результаты определения содержания брома, мышьяка и стронция.

В результате проведенного эксперимента была оценена возможность применения методики измерений массовых долей элементов в растительных материалах, применяя рентгенофлуоресцентный анализ с синхротронным излучением. Методика показывает приемлемую правильность определения калия в диапазоне 0,7-3,2 млн⁻¹, кальция в диапазоне 1,6-2,8 млн⁻¹, железа в диапазоне 0,07-0,26 млн⁻¹, мышьяка в диапазоне 0,2-0,8 млн⁻¹, брома в диапазоне 3-33 млн⁻¹, кобальта в диапазоне 0,2-1,5 млн⁻¹, меди в диапазоне 7-11 млн⁻¹, галлия в диапазоне 0,02-0,08 млн⁻¹, марганца в диапазоне 50-1000 млн⁻¹, рубидия в диапазоне 0,3-0,9 млн⁻¹, стронция в диапазоне 70-180 млн⁻¹, титана в диапазоне 33-77 млн⁻¹, иттрия в диапазоне 0,2-0,7 млн⁻¹ и цинка на уровне 90 млн⁻¹. Диапазоны сформированы с учетом содержания элементов в примененных для анализа ГСО состава элодеи канадской (ЭК-1), травосмеси (Тр-1) и листа березы (ЛБ-1) и результатов статистической обработки полученных данных. Применяя методику для определения содержания хрома и ванадия необходимо учитывать возможность разброса в результатах, возможно, вследствие влияния неоднородности распределения этих элементов при использовании аналитических навесок 30 мг.

Данную методику можно рекомендовать для получения аналитических данных при аттестациях стандартных образцов растительного состава, в том числе при исследованиях однородности и межлабораторных экспериментах, в частности, когда аттестуемыми характеристиками являются массовые доли таких важных при палеоклиматических реконструкциях и экологическом мониторинге элементов, как бром и мышьяк.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гольдберг Е.Л., Федорин М.А., Грачев М.А. и др. Геохимические индикаторы изменений палеоклимата в осадках озера Байкал // Геология и геофизика. 2001, Т. 42, № 1-2. С. 76-86.
- [2] М №3-06. Методика выполнения измерений при определении элементного состава образцов горных пород методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения / отв. исп. А.В. Дарьин. Новосибирск: ФГУП СНИИМ, 2006. – 16 с.
- [3] Маркова Ю.Н., Кербер Е.В., Анчутина Е.А. и др. Применение стандартных образцов донных отложений для оценки качества результатов методики рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения // Стандартные образцы. 2012, № 2. С. 52 - 58.
- [4] Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред ИГХ СО РАН [Электронный ресурс]. – Иркутск: ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН. (Дата обращения 17.06.2013) – Электрон. данные. – Режим доступа: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
- [5] Е.А. Анчутина. Оценка неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов состава природных сред // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 30-36.
- [6] ОСТ 41-08-212-04. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2004. 24 с.
- [7] ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. М: Стандартинформ, 2004. 23 с.

[8] РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2012. 59 с.

VARIFICATION OF THE MEASUREMENT PROCEDURE OF PLANT MATERIALS COMPOSITION BY X-RAY FLUORESCENT ANALYSIS WITH SYNCHROTRON RADIATION

Markova Yu.N.¹, Anchutina E.A.², Kerber E.V.¹, Maksimovskaya V.V.³

¹ A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
664033, Russian Federation, Irkutsk, Favorsky str., 1A, e-mail: markova.julia.igc@yandex.ru

² FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya str., 4, e-mail: anchut@uniim.ru

³ G.I. Budker Institute of Nuclear Physics Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
630090, Russian Federation, Novosibirsk, Academician Lavrentev av., 11

The possibilities of receiving the detailed paleoclimatic records of Pribaikalye in the past are considerably extended in connection with the beginning of systematic researches of bottom sediments of small lake basins in the region. Lake and marsh sediments of the Eastern coast of Lake Baikal are of particular interest for the researches as these sediments had extensive development in a postglacial stage of its formation and existed as the isolated natural system with a still regime of sedimentation. To get the information about the element composition of these sediments requires a multielement method of the analysis, which is allowing to work with small quantity of a material, such as the X-ray fluorescent analysis with use of the synchrotron radiation (XRF SR), received the broad application for the paleoclimatic researches [1]. Earlier it was shown that the measurement procedure [2] on the basis of XRF SR gives the reliable information about the composition of bottom sediments of lakes for the paleoclimatic reconstructions [3].

However, it was necessary to estimate possibility of application of this measurement procedure for the analysis of composition of peat from lake and marsh sediments as they differ from bottom sediments in its composition, have the increased organic content which makes them similar to plant materials. For this purpose, the elemental analyses of the following certified reference materials (CRM) of: Elodea Canadian (EK-1), herb mixture (Tr-1) and leaf of a birch (LB-1), were carried out at experimental station «X-ray Fluorescent Element Analysis» in Collective Using Center «Siberian Center of Synchrotron and Terahertz Radiation Center « of INP of the Siberian Branch of Russian Academy of Science. All listed CRMs were developed at the Institute of Geochemistry of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences [4.] Elodea is the water plant growing in lentic and slowly current waters around the passage of Small Sea Strait (Lake Baikal). Therefore, in our opinion, CRM EK-1 is the most suitable for control of accuracy of results of measurements for peat sediments researches. CRMs Tr-1 and LB-1 are also can be applied for the element analysis of peat sediments, as the representatives of plant CRMs.

For the preparation of analytical samples it was selected 9 subsamples from a material of each CRM weighing 30 mg. It was carried out definition of mass fractions of potassium, calcium, iron, arsenic, bromine, cobalt, chrome, copper, gallium, manganese, rubidium, strontium, the titan, vanadium, yttrium and zinc. Measurements were carried out with the energy of excitation of 25 keV. The exposition time of each sample was 200 seconds.

Experiment showed that for some elements, for example, calcium, rubidium in CRM Tr-1, cobalt, chrome in CRM LB-1, systematic bias of results of rather certified value is observed – even the minimum value of selection is higher than the certified value. Generally for all three CRMs it is possible to note that the established average values of contents of potassium, calcium, iron, cobalt, gallium, manganese, vanadium, yttrium and zinc are slightly higher than the certified values even when the condition of correctness established by t-criterion, is reached. For other elements average

results of definition of their contents as above, and below the certified values of different CRMs are received. The best results (according to chi-square test and t-test) showed results of determination of the content of bromine, arsenic and strontium.

The measurement procedure shows acceptable correctness of potassium determination in the range of 0,7-3,2 ppm, calcium in the range of 1,6-2,8 ppm, gland in the range of 0,07-0,26 ppm, arsenic in the range of 0,2-0,8 ppm, bromine in the range of 3-33 ppm, cobalt in the range of 0,2-1,5 ppm, copper in the range of 7-11 ppm, gallium in the range of 0,02-0,08 ppm, manganese in the range of 50-1000 ppm, rubidium in the range of 0,3-0,9 ppm, strontium in the range of 70-180 ppm, the titan in the range of 33-77 ppm, yttrium in the range of 0,2-0,7 ppm and zinc at the level of 90 ppm. Ranges are formed taking into account the contents of elements in CRMs applied and results of statistical treatment of the data obtained. Applying the technique for determination of contents of chrome and vanadium it is necessary to consider possibility of dispersion in results, probably, owing to influence of heterogeneity of distribution of these elements when weight of analytical sample is 30 mg.

This measurement procedure can be recommended for obtaining analytical data at certifications of reference materials of a plant composition, including the homogeneity study and interlaboratory experiments, in particular, when contents of such important elements at paleoclimatic reconstruction and environmental monitoring, as bromine and arsenic, are certified.

REFERENCES

- [1] Goldberg E.L., Fedorin M. A., Grachev M. A. etc. Geochemical indicators of paleoclimate changes in bottom sediments of Lake Baikal//Geology and geophysics. 2001, V. 42, No. 1-2. P. 76-86.
- [2] M No. 3-06. Technique of measurements for element composition determination of rocks samples by the method of X-ray fluorescent analysis with the use of synchrotron radiation / executive A.V.Daryin. Novosibirsk: Federal State Unitary Enterprise SNIIM, 2006. – 16 p.
- [3] Markova Yu.N., Kerber E.V. Anchutina E.A. etc. Application of reference materials of bottom sediments for the quality assessment of the results of the measurement technique of X-ray fluorescent analysis with use of synchrotron radiation// Certified Reference Materials. 2012, No. 2. Page 52 - 58.
- [4] Electronic resource: <http://www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html> the Catalogue of reference materials of composition of the natural and technogenic environments developed by A.P.Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Science. Irkutsk, 2013.

ПРИМЕНЕНИЕ СО МАССОВОЙ ДОЛИ ВЛАГИ В СУХИХ МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ВЛАЖНОСТИ МОРОЖЕНОГО

Парфенова Е.Г., Запорожец А.С., Гущина М.О., Ильюк М.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4
тел. +7 343 350-26-18, 350-16-98, факс +7 343 350-25-43
e-mail: uniim@uniim.ru, vlaga@uniim.ru

С введением в действие Федерального закона от 12 июня 2008 № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию» [1] утвержден список молока и молочной продукции, подлежащих обязательному подтверждению соответствия на таможенной территории Российской Федерации, в котором одним из наиболее распространенных объектов технического регулирования являются мороженое и смеси для мороженого.

В техническом регламенте также регламентированы физико-химические показатели идентификации продуктов переработки молока, одним из наиболее значимых показателей для мороженого является массовая доля сухих веществ и массовая доля влаги, которые определяются термогравиметрическим методом в соответствии с требованиями ГОСТ 3626 [2]. В данной стандартизованной методике нет требований к показателям точности по ГОСТ Р 8.563 [3], приведены только расхождения между параллельными определениями. В соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563 национальные стандарты, включающие в себя методы исследований (испытаний) и измерений, для применения технических регламентов должны содержать только аттестованные методики измерений.

Таким образом, для производителей мороженого и для органов по сертификации создалась сложная ситуация: есть обязательные требования технического регламента в части измерений массовой доли сухих веществ и массовой доли влаги, выполнение которых необходимо контролировать с применением аттестованных стандартизованных методик измерений, но в действительности существующая стандартизованная методика не соответствует современным требованиям ГОСТ Р ИСО 5725-1 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

Для решения данной проблемы ФГУП «УНИИМ» было предложено разработать аттестованную методику измерений массовой доли влаги мороженого с использованием термогравиметрических анализаторов универсального назначения утвержденного типа. Таким образом, была разработана и аттестована методика измерений М № 243.0026/01.00258/2013 «ГСИ. Мороженое методика измерений массовой доли влаги (влажности) и сухих веществ с применением влагомеров весовых «MS-70», «MX-50», «MF-50». Влагомеры весовые ME-50, ME-50, MS-70, MX-50 реализуют термогравиметрический метод, основанный на ИК-сушке, и внесены в Государственный реестр средств измерений под № 40496-09. Преимуществом данных приборов перед средствами измерений, регламентированными в стандартизованных методиках, является их экспрессность и универсальность, т.е. возможность проводить анализ влажности в течение нескольких минут. Поскольку влагомеры предназначены для измерения влажности (массовой доли влаги) твердых, монолитных, сыпучих, пастообразных материалов и др. веществ и имеют универсальное назначение, то в процессе экспериментальных исследований необходимо было определить режимы высушивания: время сушки, температуру высушивания, массу навески, дискретность отчетного устройства, а также апробировать методику измерений и установить ее метрологические характеристики. Установленные показатели точности результатов измерений по данной методике не превышают регламентированных значений и соответствуют характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица № 1

Показатели точности (стандартные отклонения повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, границы абсолютной погрешности) в установленном диапазоне измерений

Диапазон измерений массовой доли влаги, %	Диапазон измерений массовой доли сухих веществ, %	Влагомер	Стандартное отклонение повторяемости σ_r , %	Стандартное отклонение внутрилабораторной прецизионности (при $n=2$, $P=0,95$) $\sigma_{R,л}$, %	Границы абсолютной погрешности результатов измерений $\pm \Delta_n$, % ($P=0,95$)
от 55,0 до 75,0	от 45,0 до 25,0	MS-70 MX-50 MF-50	0,09	0,15	0,50

Контроль точности результатов измерений можно проводить двумя способами: путем непосредственного сличения с эталоном или путем прямых измерений с применением стандартных образцов утвержденных типов. Первый вариант представляет неудобство, поскольку связан с транспортировкой прибора. Поэтому был предложен второй вариант с применением стандартных образцов, которые легко и удобно транспортировать. Стандартных образцов мороженого утвержденного типа с аттестованным значением массовой доли влаги или сухих веществ в Банке данных стандартных образцов не зарегистрировано. В связи с этим, проанализировав состав мороженого без наполнителей, которая представляет собой смесь, основным ингредиентом которой является молоко цельное сухое, сахар и вода. Было предложено и подтверждено экспериментальными исследованиями возможность применения стандартных образцов массовой доли влаги в сухих молочных продуктах (ГСО 10148-2012) для контроля точности результатов измерений.

Стандартные образцы (СО) массовой доли влаги в сухих молочных продуктах были разработаны в рамках Государственного контракта ГК 120-94 от 21.0.3.2012 г. по теме «Создание высокоточных стандартных образцов твердых и жидких неорганических и органических веществ для обеспечения достоверности и сопоставимости результатов измерений в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, прослеживаемых к государственным первичным эталонам ГЭТ 176-2010 и ГЭТ 173-2008». СО предназначены для поверки в соответствии с поверочной схемой по ГОСТ Р 8.681 [4], калибровки средств измерений массовой доли влаги в сухих молочных продуктах, а также для контроля точности методик измерений массовой доли влаги. Аттестованное значение СО устанавливается с применением Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах ГЭТ 173-2008: установки высокотемпературной вакуумной сушки [5]. Метрологические характеристики ГСО 10148-2012 приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы, интервал допускаемых аттестованных значений СО составляет от 2,0 до 10,0%, а диапазон измерений массовой доли влаги по методике составляет от 55,0 до 75,0%, поэтому была проведена расчетно-экспериментальная процедура по подготовке образцов в виде смеси ГСО 10148-2012 и дистиллированной воды. Подготовка образца для контроля точности осуществляется путем разбавления навески ГСО 10148-2012 массой $m_{ГСО}$ дистиллированной водой массой $m_в$ до требуемого значения массовой доли влаги непосредственно перед проведением измерений на влагомере (расчет значений и примеры расчетов $m_{ГСО}$, $m_в$ приведены в методике измерений). Методика приготовления смеси

ГСО 10148-2012 и дистиллированной воды, полученной расчетным методом по процедуре приготовления, приведена в методике измерений.

Таблица 2

Нормированные метрологические характеристики СО массовой доли влаги в сухих молочных продуктах ГСО 10148-2012

Интервал допускаемых аттестованных значений СО, %	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения СО (P = 0,95), %	Расширенная неопределенность аттестованного значения СО при k=2 (при P=0,95), %
от 2,00 до 4,00 вкл.	± 0,08	0,10
св. 4,00 до 10,00 вкл.	± 0,12	0,14

Применение ГСО 10148-2012 для контроля точности результатов измерений массовой доли влаги мороженого позволило обеспечить:

- прослеживаемость результатов измерений массовой доли влаги мороженого;
- выполнение требований ГОСТ Р ИСО 5725-1 ÷ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 в части контроля точности с применением стандартных образцов;
- возможность контроля точности результатов измерений стандартизованной методики измерений, а также возможность оценки ее показателей точности;
- возможность контроля точности результатов измерений во всем диапазоне измерений массовой доли влаги, приведенном в методике измерений.

Таким образом, разработка и внедрение в практику измерений стандартных образцов и аттестованной методики измерений позволило обеспечить единство измерений массовой доли влаги мороженого, а также возможность выполнения обязательных требований технического регламента.

Алгоритм проведения контроля точности результатов внедрен в практику контроля качества выпускаемой продукции конкретного молокоперерабатывающего предприятия, эксплуатирующего данные типы приборов. Но экспериментальные исследования позволяют сделать вывод о возможности распространения данного алгоритма на методики измерений массовой доли мороженого с применением анализаторов универсального назначения других утвержденных типов.

ФГУП «УНИИМ» имеет соответствующую техническую базу для проведения данного вида работ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон Российской Федерации от 12 июня 2008 г. N 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»;
- [2] ГОСТ 3626-73 «Молоко и молочные продукты. Методы определения влаги и сухого вещества»;
- [3] ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) измерений;
- [4] ГОСТ Р 8.681-2009 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания влаги в твердых веществах и материалах»;
- [5] Научно-технический отчет о разработке стандартных образцов массовой доли влаги в сухих молочных продуктах, Екатеринбург, 2012.

**THE USE OF CRMs OF MOISTURE MASS FRACTION IN DRIED DAIRY
PRODUCTS FOR METROLOGICAL ASSURANCE OF ICE-CREAM MOISTURE
MEASUREMENTS**

Parfenova E.G., Zaporozhets A.S., Guschina M.O., Ilyuk M.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel. +7 343 350-26-18, 350-16-98, fax +7 343 350-25-43
e-mail: uniim@uniim.ru, vlaga@uniim.ru

Certified reference materials of the moisture mass fraction in dried dairy products (GSO 10148-2012) can be used to control the accuracy of measurement results of moisture mass fraction in ice cream, because milk powder is the main component of ice cream. The measurement procedure with application of weight analyzers was worked out and certified by FGUP «UNIIM». The procedure is used for ice cream quality control to meet the requirements of technical regulations.

КОНТРОЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В ПРОЦЕССЕ ТЕЧЕЙСКАНИЯ НА ОПАСНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТАХ И АНАЛИЗ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДЛЯ КАЛИБРОВКИ АКУСТИЧЕСКОГО МЕТОДА КОНТРОЛЯ ГЕРМЕТИЧНОСТИ

Сумкин П.С.¹, Моисеев Ю.Н.²

¹ Московский государственный университет приборостроения и информатики (МГУПИ), 107996,
Российская Федерация, г. Москва, ул. Стромынка, д. 20
тел: + 7 917-537-7297 e-mail: pavelsumkin@rambler.ru

² Центральное управление Федеральной службы по экологическому,
технологическому и атомному надзору,
125993, Российская Федерация, г. Москва, Газетный пер., д. 3-5, стр. 1
тел: +7 903 530-36-25

Проведение контроля герметичности технических устройств и сооружений, применяемых и эксплуатируемых на опасных производственных объектах (ОПО) – системах газораспределения, регламентируется рядом нормативных документов [1-4]. Общие подходы к технике течеискания регламентируются [5-9]. Для указанных ОПО класс герметичности назначается разработчиком объектов контроля (исходя из норм герметичности) и определяется конструкционными и технологическими особенностями объекта контроля (ОК), контролепригодностью ОК, а также технико-экономическими показателями контроля.

В технике течеискания, для ОПО - системах газораспределения, как систем (сосудов) работающих под давлением, добавляется еще один критерий – условие безопасности персонала неразрушающего контроля (НК) при проведении испытаний на прочность и герметичность, что накладывает дополнительные требования к системам защиты персонала НК от возможного взрыва и поражения осколками (наличие бронешитов на участках проведения испытаний) [12,13].

Согласно [1-4] испытания газопроводов на герметичность проводят манометрическим методом контроля герметичности (способ контроля по падению давления) путем подачи в ОК, например, газопровод сжатого воздуха и создания в газопроводе испытательного давления. Герметичность разъемных соединений проверяют пневматическим способом надува пробного газа (способом обмыливания).

Недостатком манометрического метода контроля герметичности (способа контроля по падению давления) является отсутствие локализации точного места дефекта, что существенно снижает возможности дальнейшего диагностирования и ремонта.

Проверка герметичности разъемных соединений пневматическим способом надува пробного газа (способом обмыливания) не обеспечивает безопасность персонала НК при проведении испытаний в нагруженном состоянии, этот вывод подтверждается на основе анализа [14]. Методики контроля, определяемые [1-4] не отражают в полной мере новые возможности проведения испытаний, разработанные для других объектов контроля, так, например, в [15] предложено использование акустического течеискателя при проведении комплексного диагностирования трубопроводов и оборудования газораспределительных станций магистральных трубопроводов. Однако методика контроля с помощью акустического течеискателя [15] не гарантирует выявления мест утечек, т.к. нижний порог чувствительности данного способа не калибруется, согласно [9] заключение по результатам контроля герметичности, в следствии этого, не выдается.

Отсутствие контрольных образцов для акустического газового метода, как средств проверки работоспособности акустических течеискателей не позволяет надежно (т.е. с наличием браковочного признака) применять их при проведении контроля герметичности сетей

газораспределения. Необходимо также отметить, что сама методика проведения контроля в [15] не обеспечивает безопасности проведения контроля для специалистов НК. Так методика контроля герметичности должна однозначно определять безопасное расстояние контроля с помощью акустического течеискателя, исключая поражение специалистов НК. Это безопасное расстояние должно являться главным критерием при разработке контрольных образцов (расстояние от щупа акустического течеискателя до точки истечения пробного газа контрольного образца), обеспечивающих проверку нижнего порога чувствительности и работоспособности средств контроля герметичности. Согласно [15], как средства контроля герметичности применяются течеискатели, имеющие следующие основные технические характеристики:

- избыточное давление внутри исследуемого объекта не менее $0,1 \text{ кГс/см}^2$
- частотный диапазон 38 - 45 кГц.

Данные характеристики не могут быть применены в чистом виде для контроля систем газоснабжения (газораспределения) т.к. рабочие давления и давления испытаний при контроле герметичности значительно превышают указанный диапазон (не менее $0,1 \text{ кГс/см}^2$) см. табл. 1.

Радиус разлета осколков при взрыве трубопроводов, согласно перечисленных параметров, определяется согласно [13]:

Таблица №1.

Значения испытательного давления, потоки пробного газа через течь в ОК и примерный радиус разлета осколков при авариях стальных подземных газопроводов

№	Рабочее давление газа, МПа	Испытательное давление, МПа	Продолжительность испытаний, ч	Поток пробного газа (воздуха) через течь, $\text{м}^3 \cdot \text{Па/с}$	Примерный радиус разлета осколков при авариях, м
1	До 0,005	0,6	24	0,01	4
2	Св. 0,005 до 0,3	0,6	24	0,01	4
		1,5	24	0,04	25
3	Св. 0,3 до 0,6	0,75	24	0,02	6,2
		1,5	24	0,04	25
4	Св. 0,6 до 1,2	1,5	24	0,04	25
	Св. 0,6 до 1,6 для резервуаров	2,0	24	0,08	44
5	Газовые вводы до 0,005 при их раздельном строительстве с распределительным газопроводом	0,3	2	0,005	0,99

В практике течеискания контролю подвергаются самые разнообразные изделия. При этом контрольные течи изготавливаются в весьма широком диапазоне величин потоков пробных газов: от 10^{-14} до нескольких $\text{м}^3 \cdot \text{Па/с}$. Разработаны и широко применяются на практике различные контрольные течи, различающиеся по назначению, принципу действия, стабильности воспроизводимого потока, габаритным размерам и т.п.

Механические регулируемые течи. Принцип действия таких течей основан на истечении пробного газа через регулируемый зазор, образуемый парой седло – игла. Диапазон потоков, создаваемых такими течами, $10^{-6} \dots 7 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$. Недостатком таких средств калибровки является невысокая стабильность, метрологически такие течи не аттестуются и служат для калибровки средств течеискания начиная с 4-го класса систем контроля герметичности [9, 10, 11].

Контрольные течи капиллярного, пористого и диафрагменного типов. Капиллярные, пористые и диафрагменные течи широко применяются в практике течеискания. Их принцип действия основан на истечении пробных газов соответственно через канал капилляра, отверстие в диафрагме, каналы многочисленных пор. Диапазон потоков, создаваемых капиллярными течами, $10^{-9} \dots 10^{-2} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$. Стабильность капиллярных течей относительно невелика.

Калиброванные течи диффузионного типа. Принцип действия диффузионных течей основан на избирательной проницаемости пробного газа через мембрану.

Промышленно выпускаются течи «Гелит-1» с кварцевой мембраной, создающие потоки гелия в диапазоне $1 \cdot 10^{-10} \dots 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ м}^3 \cdot \text{Па/с}$.

Диффузионно-капиллярная контрольная течь «КТ-1». Конструктивно она представляет собой полимерную проницаемую мембрану из фторопласта «Ф-4Э», закрепленную в корпусе течи, сквозь которую под действием избыточного давления диффундирует пробный газ - гелий. Течь «КТ-1» калибруется пузырьковым способом.

С каждой течью такого типа предоставляется калибровочная характеристика, (зависимость расхода течи через капилляр в $\text{м}^3 \cdot \text{Па/с}$ от давления контрольного газа в Па) [9].

Для целей калибровки, исходя из норм герметичности, объектов контроля газового надзора подходят механические регулируемые течи, контрольные течи капиллярного, пористого и диафрагменного типов. Этот вывод следует из анализа [17, 18, 19], т.к. теоретические аспекты истечения газа из отверстий малого диаметра с образованием акустического поля достаточно хорошо изучены. При этом, попытки создать контрольный образец для калибровки акустических течеискателей предпринимались неоднократно, так в работе [17] для объектов судостроения разработаны капиллярные течи (как источники акустических колебаний в широком частотном диапазоне), а также методика их поверки, однако в разработанных макетах контрольных образцов (они так и не дошли до серийного производства) не учтена специфика других объектов контроля, а также не разработаны четкие методические рекомендации по процессу настройки течеискательной аппаратуры. Например, технология контроля магистральных трубопроводов должна учитывать параметры конструкции, схему проведения контроля (в особенности для трубопроводов, испытываемых в заглубленном в землю состоянии), параметры отражения звуковой волны и ослабление звуковой волны для различных грунтов, а также все остальные параметры изложенные в [20, 21]. Кроме того, как показано выше, настроечные контрольные образцы должны обеспечивать проверку нижнего порога чувствительности на удаленном (до 40 м.) расстоянии, с учетом всех возможных технологических приемов усиления акустического поля дефекта определенных [9]. Контрольные образцы для акустического метода контроля должны быть протестированы для всех современных течеискателей, использующих анализатор течи данного типа.

Выводы:

Таким образом, для повышения эффективности контроля герметичности (достоверной локализации мест утечек с последующим ремонтом) объектов газораспределения (газопотребления) требуется разработка не только контрольных образцов, но и методик контроля, включающих их настройку, калибровку и применение, согласно правил

безопасности проведения испытаний. Определение требований к указанному контрольному образцу само по себе представляет довольно сложную техническую задачу, для решения которой необходимы знания не только технологий течеискания, но и анализ большого количества нормативных документов определяющих порядок сооружения и эксплуатации объектов газового надзора.

В настоящей статье определены современные требования к контрольному образцу для проведения контроля герметичности с использованием акустического течеискателя и пробного газа воздуха, определены нормативные документы [1-9, 12, 13, 15, 16, 20, 21], руководствоваться которыми необходимо при разработке данного контрольного образца.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] СНиП 42-01-2002 Строительные нормы и правила Российской Федерации. Газораспределительные системы.
- [2] ГОСТР 53402- 2009 Арматура трубопроводная. Методы контроля и испытаний.
- [3] ГОСТ 9544-93 Арматура трубопроводная запорная. Нормы герметичности затворов.
- [4] ВРД 39-1.10-069-2002 Положение по технической эксплуатации газораспределительных станций магистральных газопроводов.
- [5] ГОСТ26790-75 Техника течеискания. Термины и определения.
- [6] ГОСТ 18353-79 Контроль неразрушающий. Классификация видов и методов.
- [7] ГОСТ 30703-2001 Контроль неразрушающий. Безопасность испытаний на герметичность. Общие требования.
- [8] ГОСТ 51780-2001 Методы и средства испытаний на герметичность.
- [9] СДОС-07-2012 Методические рекомендации о порядке проведения контроля герметичности, технических устройств и сооружений, применяемых и эксплуатируемых на опасных производственных объектах.
- [10] Евлампиев А.И., Попов Е.Д., Сажин С.Г., Сумкин П.С., Течеискание. Учебное пособие., Москва, 2011 г., Издательский дом Спектр., 208 с.
- [11] Неразрушающий контроль.Т.2. Справочник под ред. В.В. Клюева. Москва, 2003 г., Издательство машиностроение., 688 с.
- [12] ПБ 03-576-03 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением.
- [13] РД 26-12-29-88 Правила проведения пневматических испытаний изделий на прочность и герметичность.
- [14] Красных Б.А., Мартынюк В.Ф., Сергиенко Т.А., Сорокин А.А., Феоктистов А.А., Нечаев А.С., Анализ аварий и несчастных случаев на объектах газового надзора. Учебное пособие. Москва, 2003 г. ООО «Анализ безопасности». 255 с.
- [15] СТО ГАЗПРОМ РД 1.10-098-2004 Методика проведения комплексного диагностирования трубопроводов и обвязок технологического оборудования газораспределительных станций магистральных газопроводов.
- [16] ПБ 12-529-03 Правила безопасности систем газораспределения и газопотребления.
- [17] Уткин В.Е. Разработка путей совершенствования технологии проверки герметичности корпусных конструкций и определение применимости неконтактного акустического метода испытаний. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург, 1999 г., –26 с.
- [18] Шиманский С. Б. Совершенствование акустического метода обнаружения и локализации течей ЯЭУ с использованием микрофонов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2007 г., 20 с.
- [19] Покора И.Н. Исследование акустических спектров звука струи, возникающего при истечении газов из отверстия малого диаметра. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Одесса, 1970 г., 24 с.
- [20] СНиП 2.04.08-87 Строительные нормы и правила. Газоснабжение.
- [21] СП 42-102-2004 Свод правил по проектированию и строительству. Проектирование и строительство газопроводов из металлических труб.

**CONTROL LEAKS APPLIED IN THE PROCESS OF LEAK DETECTION
ON DANGEROUS INDUSTRIAL OBJECTS AND ANALYSIS OF THEIR USE
FOR THE CALIBRATION OF THE ULTRASOUND TECHNIQUES
FOR LEAK DETECTION**

Sumkin P.S.¹, Moiseev Yu.N.²

Moscow State University of Instrument Engineering and Computer Sciences (MGUPI)
107996, Moscow, Stromynka str., e 20
+7(917)537-7297, e-mail: pavelsumkin@rambler.ru

Central Directorate of the Federal service for ecological, technological and nuclear supervision
125993, Moscow, Gazetnyi str., 3-5, str. 1
+7 (903) 530-36-25, e-mail: moiss66@yandex.ru

The article describes that to increase the efficiency of the leak detection control (reliable localization of leaks with subsequent repairs) of objects of the gas distribution (consumption) requires the development not only of the reference samples (control leaks), and control methods, including their configuration, calibration, and use of, according to the rules of safety testing. Definition of requirements to the specified control sample (control leak).

In itself is quite a technical challenge, which needs not only knowledge technologies leak detection and analysis of a large number of regulatory documents governing the procedure for construction and operation of gas supervision.

In the present article the modern requirements to the control sample. for the control of tightness using ultrasound techniques for leak detection and sample gas air, defined normative documents, guide which is necessary in the design of the control sample (control leak) for gas supervision.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ АНАЛИЗАТОРОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АЗОТА И КИСЛОРОДА В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ СТАЛИ

Шахова Ю.Н., Эндебера Т.С., Федорова С.Ф.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
тел: +7 343 228-18-96 e-mail: analytic@icrm-ekb.ru

В настоящее время в связи с актуальностью вопроса о метрологической прослеживаемости результатов измерений [1,2] градуировка анализаторов для определения газообразующих элементов с применением соединения постоянного стехиометрического состава представляет особый интерес.

Данная работа является обобщением предыдущих исследований [3,4], связанных с изучением возможности применения раствора азотнокислого калия для градуировки газоанализатора LECO-436 при определении азота и кислорода и оценкой в этих условиях результатов воспроизведения массовой доли этих элементов в стандартных образцах (СО), выпущенных Институтом стандартных образцов в 2008-2010 г.г. [5].

Проведено сравнение градуировочных зависимостей, полученных в одних и тех же условиях по стандартным пробам азотнокислого калия [6,7] и по СО, в диапазоне массовых долей азота от 0,0005 до 0,05% и кислорода от 0,001 до 0,01 %.

Соответствие между массовой долей азота и кислорода в стандартной пробе (из расчёта на навеску 0,5 г) и навеской азотнокислого калия приведено в табл.1.

Таблица № 1.

Соответствие между массовой долей азота и кислорода и навеской азотнокислого калия

№ п/п	Масса азотнокислого калия, г	Объем раствора, см ³	Аликвота, см ³	Масса азота в никелевой капсуле, мг	Массовая доля азота, %	Масса кислорода в никелевой капсуле, мг	Массовая доля кислорода, %
1	0	200	0,1	0	0	0	0
2	0,0180			0,00125	0,00025	0,0043	0,00086
3	0,0361			0,0025	0,0005	0,0086	0,0017
4	0,0721			0,0050	0,0010	0,0171	0,0034
5	0,1804			0,0125	0,0025	0,0428	0,0086
6	0,3607			0,0250	0,0050	0,0857	0,0172
7	0,3607	100	0,1	0,050	0,0100	0,1713	0,0344
8	0,7214			0,100	0,0200	0,3427	0,0686
9	1,8035			0,250	0,0500	0,8567	0,172

Методика подготовки и измерения стандартных проб включала следующие этапы:

- высушивание соли азотнокислого калия при температуре 100-105 °С в течение 2 ч;
- отбор навесок (табл.1) на аналитических весах Sartorius CP 124S;
- растворение навесок в бидистиллированной воде;
- отбор с помощью механического дозатора BIONIT PROLINE аликвот объемом 0,1 см³ в предварительно подготовленную [8] никелевую капсулу;
- сушка никелевых капсул с раствором при температуре 90-95 °С в течение 2 ч;
- измерение массовой доли азота и кислорода (в автоматическом режиме) на анализаторе LECO TC-436.

Снижение сигнала холостого опыта для стандартных проб было достигнуто применением бидистиллированной воды (при приготовлении растворов азотнокислого калия) и введением (при сжигании) железа металлического высокой чистоты.

Одновременно в этих же условиях анализировали СО с массовой долей азота в диапазоне от 0,002 до 0,05% и кислорода в диапазоне от 0,001 до 0,01 %. Для построения градуировочной зависимости использовали стандартные образцы России (ЗАО «ИСО», ОАО «УИМ»), США (LECO), Германии (EURONORM), Японии.

По полученным данным производили расчёт уравнений линейной регрессии $y = bx + a$, устанавливающих зависимость сигнала анализатора y (воспроизведённое значение массовой доли элемента) от массовой доли элемента x в стандартных пробах или СО сталей.

Статистическое сравнение полученных уравнений линейной регрессии для подтверждения предположения о случайном характере отклонений линий регрессии друг от друга (совпадении или взаимозаменяемости) проводилось в три этапа [9], которые подробно рассматривались в работах [3,4].

С помощью статистических критериев [9,10] показано (табл.2 и 3), что градуировочные графики, полученные по стандартным пробам, приготовленным из азотнокислого калия, и стандартным образцам, совпадают.

Таблица № 2

Табличные и наблюдаемые значения критериев для сравнения двух уравнений регрессии в диапазоне от 0,001 до 0,01% кислорода

$F_{(0,05; 4; 5)}$	$F_{набл.}$	$t_{(0,05; 9)}$	$t_b_{набл.}$	$t_a_{набл.}$
5,19	2,05	2,26	0,211	0,0022

Таблица № 3.

Табличные и наблюдаемые значения критериев для сравнения двух уравнений регрессии в диапазоне от 0,002 до 0,05% азота

$F_{(0,05; 12; 5)}$	$F_{набл.}$	$t_{(0,05; 17)}$	$t_b_{набл.}$	$t_a_{набл.}$
4,68	4,20	2,11	0,36	0,031

Одновременно с построением градуировочных зависимостей по стандартным пробам и по СО в тех же условиях анализировались монолитные ГСО стали 7-6 – 7-9 [5] производства ЗАО «Институт стандартных образцов». Указанные образцы выпущены способом межлабораторной аттестации с привлечением 12-19 квалифицированных аналитических лабораторий, использовавших метод восстановительного плавления в атмосфере инертного газа, при этом для градуировки анализаторов применялись преимущественно СО зарубежного производства: Японии, США, Германии, Великобритании.

Результаты воспроизведения массовой доли азота и кислорода представлены в табл. 4 и 5, соответственно.

Обработку экспериментальных данных проводили по схеме, использованной в работах [3,4], а именно: после проверки приемлемости полученных результатов в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности для оценивания воспроизведения массовой доли элемента в ГСО использовали норматив контроля Δ , вычисляемый по формуле:

$$\Delta = \sqrt{\Delta_{CO}^2 + 4\sigma_{Rt}^2 / N},$$

где σ_{Rt} - среднее квадратическое отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность результатов измерений; N – число средних результатов.

Таблица № 4.

Результаты воспроизведения массовой доли азота в образцах 7-6 – 7-9 (N=4, n=2) в условиях градуировки по азотнокислому калию

ГСО	Номер СО по Госреестру	Аттестованное значение массовой доли азота в ГСО, \hat{A} , %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95, $\pm\Delta_{co}$, %	Средний результат определения массовой доли азота, \bar{X} , %	Воспроизведение массовой доли азота $ \hat{A} - \bar{X} $, %	Норматив контроля для воспроизведения массовой доли азота в ГСО, Δ , %	
						ГОСТ 17745-90 [11]	СТО 2087205 0. СМК.С К. 09-2012 [12]
7-6	9110-2008	0,0067	0,0002	0,0065	0,0002	0,0009	0,0005
7-7	9454-2009	0,0292	0,0004	0,0293	0,0001	0,0020	0,0009
7-8	9724-2010	0,0072	0,0002	0,0073	0,0001	0,0009	0,0005
7-9	9725-2010	0,0043	0,0001	0,0044	0,0001	0,0007	0,0003

Таблица № 5.

Результаты воспроизведения массовой доли кислорода в образцах 7-6 – 7-9 (N=4, n=2) в условиях градуировки по азотнокислому калию.

ГСО	Номер СО по Госреестру	Аттестованное значение массовой доли кислорода в ГСО, \hat{A} , %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95, $\pm\Delta_{co}$, %	Средний результат определения массовой доли кислорода, \bar{X} , %	Воспроизведение массовой доли кислорода $ \hat{A} - \bar{X} $, %	Норматив контроля для воспроизведения массовой доли кислорода в ГСО, Δ , %. ГОСТ 17745-90
7-6	9110-2008	0,0009	0,0001	0,0010	0,0001	0,0004
7-7	9454-2009	0,0055	0,0004	0,0054	0,0001	0,0007
7-8	9724-2010	0,0121	0,0002	0,0121	0	0,0014
7-9	9725-2010	0,0200	0,0004	0,0203	0,0003	0,0018

Результаты воспроизведения массовой доли азота и кислорода $|\hat{A} - \bar{X}|$ в ГСО 7-6 – 7-9, в условиях градуировки по азотнокислому калию (табл. 4 и 5) не превосходят нормативов контроля. Это свидетельствует о правомерности использования теоретической градуировки при анализе сталей на содержание азота в диапазоне (0,002 – 0,05)% и кислорода в диапазоне (0,001 – 0,01)%, а также обеспечивает прослеживаемость результатов к веществу постоянного стехиометрического состава.

Очевидно, что вследствие трудоемкости метод градуирования анализаторов по стандартному раствору азотнокислого калия может быть приемлем только в обоснованных случаях, например, при аттестационном анализе СО.

На основе выводов настоящей работы была произведена аттестация массовой доли азота в ГСО сталей У23, У24, У25, С7е, УНЛ 17, а также в комплекте СО для спектрального анализа УГ 115-УГ 119.

В настоящее время институт участвует в международной аттестации ECRMs сталей (083-2, 055-2, 194-2, 284-3, 196-2, 269-1), в которых для определения массовой доли азота используются как метод восстановительного плавления в инертной атмосфере (градуировка по азотнокислому калию), так и химические методы - дистилляционно-ацидиметрический и фотометрический с биспиразолоном или реактивом Несслера (исходное вещество - хлорид аммония [13]).

Использование при статистической обработке результатов измерений, полученных в межлабораторном эксперименте методами, в основе которых лежат разные принципы, является, наряду с обеспечением метрологической прослеживаемости при проведении измерений, важным фактором получения несмещенной оценки количества вещества в анализируемом материале, что особенно важно в сфере производства стандартных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Добровинский И.Е. // Стандартные образцы. 2008. № 2. С. 8 -15.
- [2] Терентьев Г.И., Кузнецова М. Ф., Скутина А.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. №6. С.62-68.
- [3] Фёдорова С.Ф., Шахова Ю.Н., Эндебера Т.С. // Стандартные образцы. 2011. №2. С. 31-36.
- [4] Фёдорова С.Ф., Шахова Ю.Н., Эндебера Т.С. // Стандартные образцы. 2012. №4. С. 64-69.
- [5] Степановских В.В., Устименко В. Н., Козьмин В. А., Фёдорова С.Ф., Шахова Ю.Н., Эндебера Т.С., Щукина М.Ю. // Стандартные образцы. 2011. №2. С. 26-30.
- [6] ISO 10720-1997. Steel and iron – Determination of nitrogen content – Thermal conductimetric method after fusion in a current of inert gas
- [7] ISO 17053-2005. Steel and iron – Determination of oxygen – Infrared method after fusion under inert gas
- [8] Leco corporation. Application bulletin. Nitrogen and oxygen in refractory metals. FORM NO. 203-601-211. June 1989.
- [9] Шторм Р. Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества / Р. Шторм. М.: Мир, 1970. 368 с.
- [10] Налимов В. В. Применение математической статистики при анализе вещества / В. В. Налимов. М.: Физматиздат, 1960. 430 с.
- [11] ГОСТ 17745-90. Стали и сплавы. Методы определения газов
- [12] СТО 20872050.СМК.СК.09-2012. Стандарт организации. Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава стандартных образцов. Издание ЗАО «Институт стандартных образцов». Екатеринбург 2012.
- [13] ГОСТ 4212-76. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. М.: Издательство стандартов 1988.

APPLICATION OF STANDARD SOLUTIONS FOR ANALYZERS CALIBRATION IN DETERMINING NITROGEN AND OXYGEN IN STEEL STANDARD SAMPLES

Shahova J.N., Endeberya T.S., Fedorova S.F.

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM)
13-a, Ulyanovskaya str., Ekaterinburg, Russia, 620057
tel/fax: +7 (343) 228-18-91, +7 (343)228-18-98, e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

The method of analyzer calibration for determination of nitrogen and oxygen by fusion in a current of inert gas, using a standard solution of potassium nitrate is considered. Proved applicability of the theoretical calibration analyzer TC-436 in the nitrogen concentration from 0,002 to 0,05 % and the oxygen concentration from 0,001 to 0,01%.

Evaluated data on the reproduction of the mass fraction of nitrogen and oxygen in the monolithic state certified reference materials released by The Institute for Certified Reference Materials.

ОЦЕНКА КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ
ASSESSMENT OF LABORATORY PERFORMANCE

LONG TERM PARTICIPATION IN A PROFICIENCY TEST SCHEME FOR RADIONUCLIDES DETERMINATION IN WATER

Gonzaga C.L.¹, Bacchi M.A.¹, De Nadai Fernandes E.A.¹, Sarriés G.A.²

¹Laboratório de Radioisótopos (LRi), Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)
Universidade de São Paulo (USP), P.O. Box 96, 13400-970, Piracicaba – SP, Brazil
tel: + 55 19 3429 4658; e-mail: claudio@cena.usp.br

²Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz» (ESALQ)
Universidade de São Paulo (USP), Av. Pádua Dias, 11 – P.O. Box 9 – 13418-900, Piracicaba – SP, Brazil

Laboratory comparisons and proficiency tests are important mechanisms to assess and demonstrate the metrological capability of analytical laboratories, evaluating their performance and the reliability of data produced. The Radioisotopes Laboratory (LRi) of CENA/USP has been operating according to the ISO Guide IEC/EN 17025 [1], performing gamma-ray spectrometry for determination of natural and artificial radionuclides, as well chemical elements by neutron activation analysis. Considering the focus on agriculture and environmental studies, the matrices of interest have mainly included plant and animal tissues, soil, water, feed and food. Several actions were implemented to ensure the quality of results, including frequent participation in laboratory comparisons and proficiency tests. In this context, LRi has participated since 1993 in the National Intercomparison Program (PNI) [2] coordinated by the Institute of Radioprotection and Dosimetry, Brazilian Nuclear Energy Commission (IRD/CNEN). The main objective of PNI is to evaluate the analytical performance of Brazilian laboratories for measuring low-level activity radionuclides in environmental samples. Along the 20-year period, LRi participated in 46 runs of the intercomparison on determination of gamma-emitting radionuclides (⁶⁰Co, ⁶⁵Zn, ¹⁰⁶Ru, ¹³³Ba, ¹³⁴Cs and ¹³⁷Cs) in water. A normalized deviation (D) from the reference value was used by IRD/CNEN to assess laboratory performance showing that 90% of the results reported by LRi had good accuracy and precision ($|D| \leq 1$). Moreover, only one value out of 276 reported was outside the limits of acceptable results ($|D| \leq 3$). In view of the long time frame of the intercomparison and the determination of six radionuclides emitting gamma-rays over a relatively wide energy range (from 276 keV to 1332 keV), the results have demonstrated the competence for measuring low level activities of radionuclides in water by high resolution gamma-ray spectrometry.

REFERENCES

- [1] ISO Guide IEC/EN 17025 General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories
- [2] L. Tauhata, M. E. C. M. Vianna, A. E. Oliveira, A. C. M. Ferreira, C. C. S. da Conceição, «Metrological capability of the Brazilian laboratories of analyses of radionuclides in environmental samples. Appl. Radiat. Isot. vol. 56, pp. 409-414, 2002.

INFANT FORMULA MILK TEST MATERIAL FOR PROFICIENCY TESTING ON PROXIMATES

Portugal, T.R., Parcon, M.R.V., Soriano, M.G.C.

Food and Nutrition Research Institute, Department of Science and Technology
DOST Cmpd., General Santos Avenue, Bicutan, Taguig City 1631 Philippines
tel.: + 63 02 837-2071, e-mail: fnri_pt@yahoo.com, richparcon08@yahoo.com

An infant formula milk test material was developed and used to evaluate the performance of testing laboratories through a proficiency testing (PT) scheme on proximates (moisture, fat, protein, and ash). A sufficiently homogeneous and stable infant formula PT material was distributed to thirty-five (35) local and foreign laboratories registered to the PT Scheme. The standard deviations for proficiency assessment, σ_p , for moisture, fat, protein, and ash were derived by perception based on the coefficient of variation (CV) of a Thailand Laboratory Performance Study 7: *Analysis of mandatory nutrients for nutrition labeling in milk*, taking into consideration the fitness-for-purpose criteria. The assigned values from the consensus of the PT participants' results for the analytes were derived as the robust averages using Algorithm A of ISO 13528:2005, the standard for statistical methods in PT. The assigned values were 2.32g/100g, 22.09g/100g, 9.70g/100g, and 2.51g/100g for moisture, fat, protein, and ash, respectively. The assigned values for fat and ash have negligible uncertainties, i.e. $u_x \leq 0.3\sigma_p$. For moisture and protein, there was a wide variability of results, resulting in assigned values having quite high uncertainties (i.e. $0.3\sigma_p < u \leq 0.6\sigma_p$). Thus, the assigned values for moisture and protein were given *for information only*, i.e. not for evaluative purposes. Laboratories with satisfactory, questionable, and unsatisfactory performance were identified based on z-score. The participants obtained the following percentage of «Satisfactory» performance, i.e. $|z\text{-score}| \leq 2.0$ for each analyte: moisture-79%, fat-80%, protein-71%, and ash-88%. The developed infant formula PT materials are made available for method validation and internal quality control work of local food testing laboratories.

REFERENCE

- [1] FNRI Proficiency Testing (PT) Supplement on Statistical Procedures. 2011.
- [2] Thompson, M. and Fearn, T. 2001. *A new test for «sufficient» homogeneity*. Analyst, 126, pp 1414-1417.
- [3] ISO 13528:2005 *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*. Geneva, Switzerland.
- [4] Puwastien, P., Pinprapai, N., Judprasong, K., Sungpuag, P., 2003. *Laboratory performance study 7: Analysis of mandatory nutrients for nutrition labeling in milk*. Institute of Nutrition, Mahidol University, Regional ASEANFOODS Centre, Salaya, Putthamonthon, Nakhon Pathom, 73170 Thailand.
- [5] Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R., 2006. *The international harmonized protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories*. IUPAC Technical Report, Pure Applied Chemistry, vol. 78, no. 1. pp 145-196.

КОРПОРАТИВНЫЙ ПРОВАЙДЕР НК «РОСНЕФТЬ»

Занозин И.Ю., Тыщенко В.А., Бабинцева М.В., Спиридонова И.В., Занозина И.И.

ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»
446200, Российская Федерация, Самарская область, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, д.1
тел: + 7 4636 3-69-81 e-mail: zanzoinai@svniinp.ru

Проведение проверок квалификации лаборатории, персонала выполняющего измерения — обязательная процедура для аккредитованной испытательной, химико-аналитической, исследовательской лаборатории. Следует реально оценивать значимость правильности выполнения измерений на каждой стадии производства: входном контроле сырья, переработке, сбыте товарной продукции. Кроме того, рациональный аналитический контроль технологических процессов способствует повышению эффективности производства, снижению потерь и увеличению выхода целевых продуктов, в итоге — получению конкурентоспособной продукции и расширению рынка сбыта. С целью обеспечения достоверности результатов измерений необходимо вести как внутренний, так и внешний контроль процедур измерения. Проверка квалификации испытательной лаборатории (ИЛ) посредством межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) служит: средством повышения качества результатов испытаний, ответственность за достоверность которых предусмотрена ФЗ «О техническом регулировании»; одной из форм управления качеством результатов испытаний (п.5.9 ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2009); процедурой объективного контроля точности результатов испытаний в ИЛ и принятия мер, направленных на повышение качества испытаний.

Поскольку ОАО «НК «Роснефть» — это десятки, сотни дочерних обществ (ДО), осуществляющих добычу и продажу нефти, производство и реализацию нефтепродуктов, на определенном этапе руководство Компании согласовало предложение Департамента информационных технологий (ДИТ) и уполномочило ОАО «СвНИИ НП» в качестве организатора проведения корпоративных сравнительных испытаний для оценки качества измерений в лабораториях ДО.

В 2009 г. институт по итогам первого раунда корпоративных межлабораторных сравнительных испытаний получил Свидетельство о признании ОАО «СвНИИ НП» координатором проведения межлабораторных сравнительных испытаний № К01.021, в августе 2011 г. — Свидетельство о признании провайдера проверок квалификации лабораторий № К01.021 (действительно до 08.08.2016 г.).

При проведении МСИ провайдером особое внимание уделяется следующим вопросам:

- созданию образцов для контроля;
- подбору перечня применяемых в лабораториях стандартизованных методов испытаний;
- разработке документации (Программа МСИ, технические требования к ОК, инструкция для участника МСИ и др.);
- доставке образцов нефтепродуктов лабораториям-участницам МСИ;
- обработке результатов испытаний, включая расчёт аттестованных значений контролируемых показателей в ходе МСИ.

Для оценки качества результатов испытаний при проверке квалификации испытательных лабораторий применялся алгоритм с использованием Z-индексов по Р 50.2.011-2005. Заключение по результатам испытаний лабораторий-участниц МСИ выдавалось на основе сравнения величин Z-индекса по каждому определяемому показателю контролируемого объекта с установленными нормативами контроля.

В первом (2009 г.) и третьем (2011 г.) раундах корпоративных МСИ принимали участие лаборатории ДО ОАО «НК «Роснефть»:

- 37 испытательных лабораторий предприятий нефтепродуктообеспечения ОАО «НК «Роснефть»;
- 8 испытательных лабораторий и центров нефтеперерабатывающих заводов: Новокуйбышевского, Куйбышевского, Сызранского, Ачинского, Комсомольского, Туапсинского (2009 г.), Стрежевского (2011 г.), Ангарской нефтехимической компании и ОАО «СвНИИ НП».

Из сорока пяти лабораторий-участников корпоративных МСИ-2011 три не аккредитованы, две имеют свидетельства об аттестации, 27 ИЛ (ИЦ) предприятий нефтепродуктообеспечения и шесть ИЛ НПЗ имеют аккредитацию в системе ГОСТ Р, семь лабораторий — в системе аккредитации аналитических лабораторий (СААЛ).

В табл. 1 приведен перечень образцов для контроля (ОК) и контролируемых показателей качества ОК. Образцы для контроля готовились на основе товарных топлив.

Таблица № 1

Объекты и показатели для контроля испытаний — МСИ-2009, 2011

Образец для контроля	Контролируемый показатель	
	МСИ-2009	МСИ-2011
Бензин	Плотность при 15 и 20°C	Плотность при 15°C (два метода)
	Фракционный состав	Фракционный состав
	Массовая доля серы	Массовая доля серы (два метода)
	Массовая доля бензола	Концентрация смол, промытых растворителем
		Октановое число — моторный метод
		Октановое число — исследовательский метод
Дизельное топливо	Плотность при 15 и 20°C	Плотность при 15°C (два метода)
	Фракционный состав	Фракционный состав
	Массовая доля серы	Массовая доля серы (два метода)
	Массовая доля меркаптановой серы	Предельная температура фильтруемости
	Температура вспышки в закрытом тигле	Температура вспышки в закрытом тигле
	Кинематическая вязкость	
	Содержание полициклических ароматических углеводородов	

Второй раунд корпоративных МСИ (2010 г.) охватывал 42 ИЛ предприятий добычи нефти и переработки:

- 34 химико-аналитических и испытательных лабораторий нефтегазодобывающих предприятий ОАО «НК «Роснефть»;
- 5 испытательных лабораторий нефтеперерабатывающих заводов (Новокуйбышевский, Куйбышевский, Сызранский, Ачинский, Комсомольский) и два испытательных центра (ИЦ) — ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» и ОАО «СвНИИ НП»;
- 1 ИЛ предприятия нефтепродуктообеспечения — ООО «Самара-Терминал» (г. Сызрань).

Из 42 ИЛ — 4 не аккредитованы, 10 ИЛ (ИЦ) имеют аккредитацию в системе ГОСТ Р, 29 лабораторий — в системе аккредитации аналитических лабораторий (СААЛ). Перечень объектов испытаний включал и нефть, и нефтепродукты (табл. 2).

Таблица № 2

Объекты и показатели для контроля испытаний — МСИ-2010

Образец для контроля	Контролируемый показатель
Нефть	Плотность при 15 и 20°C
	Массовая доля серы
	Массовая доля воды
	Массовая концентрация хлористых солей
Бензин автомобильный	Плотность при 15 и 20°C
	Массовая доля серы
	Массовая доля углеводородов (алкенов)
	Массовая доля углеводородов (аренов)
Дизельное топливо	Плотность при 15 и 20°C
	Массовая доля серы
	Кинематическая вязкость
	Смазывающая способность
	Массовая доля полициклических ароматических углеводородов

По результатам всех раундов корпоративных МСИ составлялся детальный отчёт — «Дело» с исчерпывающей информацией по подготовке, организации, проведению МСИ, обработке и анализу результатов; для каждого ДО оформлялся «пакет» документов, включающий Свидетельство и Заключение с оценкой качества испытаний, сводные таблицы с результатами испытаний всех ИЛ-участников раунда в кодированной форме. Для наглядности обобщенные данные приводились в виде круговых диаграмм, результаты испытаний всех ИЛ-участников (кодированных) корпоративных МСИ — в виде точечных графиков.

Обязательным мероприятием каждого раунда МСИ являлось проведение итогового совещания-семинара, организованного ДИТ, для констатации и обсуждения результатов МСИ с целью предупреждения и своевременного устранения неудовлетворительных результатов.

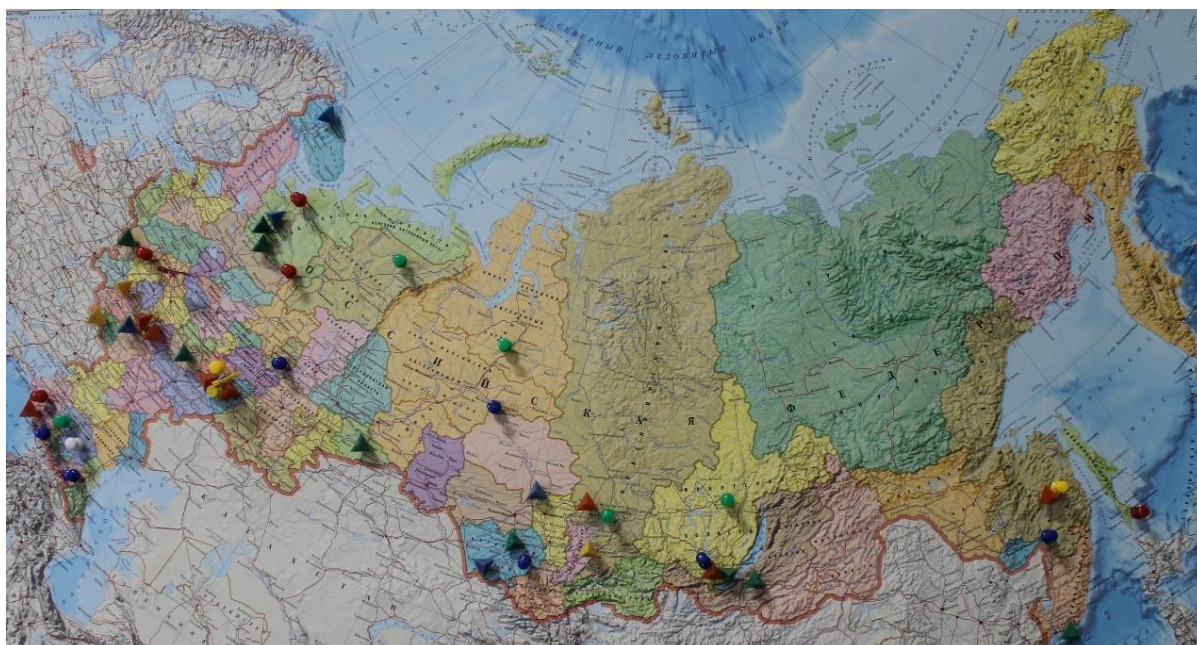


Рис. 1. География корпоративных МСИ

Инициатива Департамента информационных технологий, реализованная институтом в качестве провайдера, по централизованной организации и проведению межлабораторных сравнительных испытаний среди лабораторий ДО Компании к третьему раунду дала положительные результаты: к корпоративным МСИ было привлечено более 130 лабораторий ОАО «НК «Роснефть» от Кольского полуострова, Центральной России, Черноморского побережья, Сибири до Сахалина (рис. 1); составлена база данных по оснащённости ИЛ. Однако основным достижением совместной работы ДИТ, ОАО «СвНИИ НП» и персонала ИЛ-участников корпоративных МСИ является тенденция улучшения качества измерений и, как правило, снижение количества неудовлетворительных результатов более чем в три раза (табл. 3). Данный факт подтверждает целесообразность проведения централизованных корпоративных мероприятий.

Таблица № 3

Сопоставительные данные итогов корпоративных МСИ

Раунд МСИ	Результаты, % (количество испытаний)		
	удовлетворительные	сомнительные	неудовлетворительные
1-й	85,8 (574)	7,3 (49)	6,9 (46)
3-й	91,6 (604)	6,4 (42)	2,0 (13)

CORPORATE PROVIDER «NK «ROSNEFT»

Zanozin I.Yu., Tyshchenko V.A., Babintseva M.V., Spiridonova I.V., Zanozina I.I.

OJSC «Srednevolzhsky Research Institute on Oil Processing»,
446200, Russian Federation, Samara province, Novokuybyshevsk, Nauchnaya str., 1
tel: + 7 4636 3-69-81 e-mail: zanozinai@svniinp.ru

Carrying out checks of qualification of laboratory, the personnel of carrying-out measurement — a compulsory procedure for the accredited test, chemical analysis, research laboratory. It is necessary to estimate really the importance of correctness of performance of measurements at each stage of production: entrance control of raw materials, processing, products sale. Besides, rational analytical control of technological processes promotes production efficiency increase, decrease in losses and increase in an exit of target products, as a result — to receiving competitive production and sales market expansion. For the purpose of ensuring reliability of results of measurements it is necessary to conduct both internal, and external control of procedures of measurement. Check of qualification of the test laboratory (TL) by means of the interlaboratory comparative researches (ICR) serves: means of improvement of quality of results of tests, responsibility for which reliability is provided by Federal Law «On Technical Regulation»; one of the forms of government quality of results of tests (item 5.9 GOST R ISO/MEK 17025-2009); procedure of objective control of accuracy of results of tests in SILT and taking measures, the tests directed on improvement of quality.

As JSC «NK «Rosneft» — is tens, hundreds subsidiaries (S) which are carrying out production and sale to oil, production and realization of oil products, at a certain stage the management of the Company coordinated the offer of the Department of Information Technologies (DIT) and authorized JSC SVNIINP as the organizer of carrying out corporate comparative tests, for an assessment of quality of measurements in DO laboratories.

In 2009 the institute following the results of the first round of corporate interlaboratory comparative researches received the Certificate on JSC SVNIINP recognition by the coordinator of carrying out interlaboratory comparative researches No. K01.021, in August, 2011 — the Certificate on recognition of provider of checks of qualification of laboratories No. K01.021 (it is valid till 08.08.2016).

When carrying out MSI by provider the special attention is paid to the following questions:

- to creation of samples for control;
- to selection of the list of the standardized methods of tests applied in laboratories;
- to development of documentation (The ICR program, technical requirements to samples for control, the instruction for the participant of ICR, etc.);
- to delivery of samples of oil products to ICR participating laboratories;
- to processing of results of tests, including calculation of the certified values of controlled indicators during ICR.

The algorithm was applied to an assessment of quality of results of tests at check of qualification of test laboratories with use of Z-indexes on P 50.2.011-2005. The conclusion by results of tests of ICR participating laboratories was issued on the basis of comparison of sizes of a Z-index on each defined indicator of controlled object with the established standards of control.

In first (2009) and third (2011) rounds of corporate ICR JSC «NK «Rosneft» DO laboratories took part:

- 37 test laboratories of the enterprises of oil products supply of JSC Rosneft;
- 8 test laboratories and centers of oil refineries: Novokuybyshevsk, Kuibyshev, Syzran, Achinsk, Komsomol, Tuapse (2009), Strezhevsky (2011), Angarsk Petrochemical Company and JSC SVNIINP.

From forty five participating laboratories corporate ICR-2011 three aren't accredited, two have certificates on certification, 27 SILT (ITs) of the enterprises of oil products supply and six SILT of oil refinery have accreditation in GOST R system, seven laboratories — in the system of accreditation of analytical laboratories (SAAL).

The list of samples for control and controlled indicators of quality is provided in tab.1. Samples for control prepared on the basis of commodity fuels.

Table № 1.

Objects and indicators for control of tests — ICR-2009, 2011

Sample for control	The Controlled indicator	
	ICR-2009	ICR-2011
Gasoline	Density at 15 and 20 °C	Density at 15 °C (two methods)
	Distillation	Distillation
	Sulfur content	Sulfur content (two methods)
	Benzene content	Existent gum
		Motor Octane number
		Research Octane number
Gas Oil	Density at 15 and 20 °C	Density at 15 °C (two methods)
	Distillation	Distillation
	Sulfur content	Sulfur content (two methods)
	Mercaptan sulphur	Cloud Filter Plugging Point (CFPP)
	Flash point (closed cup)	Flash point (closed cup)
	Kinematic viscosity	
	Polycyclic arenovy hydrocarbons	

The second round of corporate ICR (2010) covered 42 SILT of the enterprises of oil production and processing:

- 34 chemical analysis and test laboratories of the oil and gas extraction enterprises of JSC Rosneft;
- 5 test laboratories of oil refineries (Novokuybyshevsk, Kuibyshev, Syzran, Achinsk, Komsomol) and two test center (TC) — JSC «Angarsk Petrochemical Company» and JSC «SVNIINP»;
- 1 SILT of the enterprise of oil products supply — JSC «Samara Terminal» (Syzran).

From 42 SILT — 4 aren't accredited, 10 SILT (ITs) have accreditation in system of GOST R, 29 of laboratories — in the system of accreditation of analytical laboratories (SAAL). The list of objects of tests included both oil, and oil products (tab. 2).

Table № 2
Objects and indicators for control of tests — ICR-2010

Sample for control	The Controlled indicator
Crude Oil	Density at 15 and 20 °C
	Sulfur content
	Water content
	Salts content
Gasoline	Density at 15 and 20 °C
	Sulfur content
	Hydrocarbons content (alkene)
	Hydrocarbons content (areny)
Gas Oil	Density at 15 and 20 °C
	Sulfur content
	Kinematic Viscosity
	Lubricity
	Polycyclic aromatics hydrocarbons

By results of all rounds of corporate ICR the detailed report — «Business» with exhaustive information on preparation, the organization, carrying out ICR, processing and the analysis of results was formed; for everyone TO the «package» of documents including the Certificate and the Conclusion with an assessment of quality of tests, summary tables with results of tests of all round participating SILT in the coded form was made out. For descriptive reasons generalized data were provided in a type of circular charts, results of tests of all participating SILT (coded) corporate ICR — in the form of dot schedules. Obligatory action of each round of ICR was carrying out the total meeting seminar organized by DIT, for ascertaining and discussion of results of ICR for the purpose of the prevention and timely elimination of unsatisfactory results.

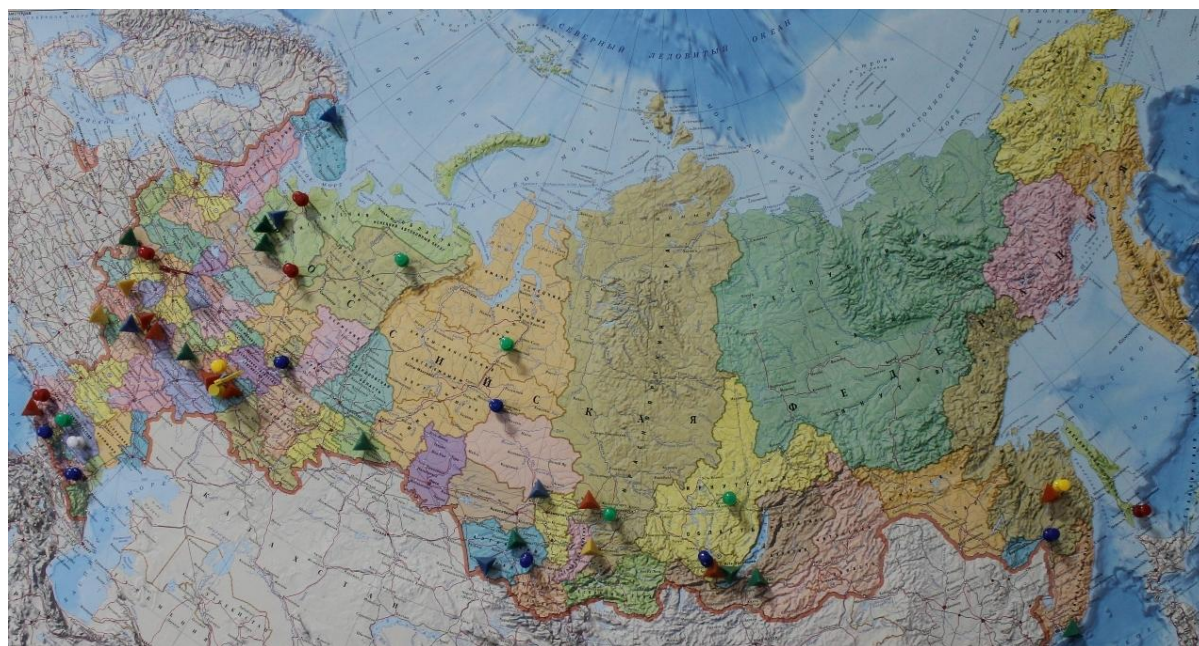


Fig. 1. Geography of corporate MSI

The initiative of Department of the information technologies, realized by institute as provider, on the centralized organization and carrying out interlaboratory comparative researches among

Company DO laboratories to the third round yielded positive results: more than 130 laboratories of JSC «NK «Rosneft» were attracted to corporate ICR from the Kola Peninsula, the Central Russia, the Black Sea coast, Siberia to Sakhalin (fig. 1); the database on equipment SILT is made. However the main achievement of collaboration of DIT, JSC «SVNIINP» and the personnel participating SILT of corporate ICR is a tendency of improvement of quality of measurements and, as a rule, decrease in quantity of unsatisfactory results more than three times (tab. 3). This fact confirms expediency of carrying out the centralized corporate actions.

Table № 3

Comparative data of results of corporate MSI

ICR round	Results, % (number of tests)		
	satisfactory	doubtful	unsatisfactory
1	85,8 (574)	7,3 (49)	6,9 (46)
3	91,6 (604)	6,4 (42)	2,0 (13)

ЗАО «ИСО» - ПРОВАЙДЕР ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ ПОСРЕДСТВОМ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Колпакова Е.К., Степановских В.В., Новикова Р.К.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
тел: +7 343 228-18-94 e-mail: iso@icrm-ekb.ru

За свою 50-летнюю историю ЗАО «ИСО» приобрел статус крупнейшего разработчика стандартных образцов материалов черной металлургии.

Номенклатура выпускаемых институтом государственных стандартных образцов (ГСО) включает широкий круг материалов: сталь; чугун; сплавы на никелевой и кобальтовой основе; рудные материалы; ферросплавы и лигатур, шлаки, флюсы, огнеупоры, пылевыбросы металлургических агрегатов.

В табл. 1 приведены данные о количестве выпущенных СО в 2008-2012 гг., а также разрабатываемых СО в 2013 г.

Таблица № 1

Номенклатура СО, разработанных ЗАО «ИСО» в 2008 – 2012 гг., а также планируемых к выпуску в 2013 г.

Наименование материала СО	Общее количество ГСО за год					
	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.
1. Сталь углеродистая и низколегированная						
- для химического анализа (стружка)	2	2	7	3	1	3
- для спектрального анализа (монолит)	16	10	5	11	5	15
2. Сталь легированная						
- для химического анализа (стружка)	1	1	1	1	1	1
- для спектрального анализа (монолит)	9	5	-	5	-	4
3. Чугун						
- для химического анализа (стружка)	-	1	1	2	5	-
- для спектрального анализа (монолит)	4	11	4	-	11	5
4. Ферросплавы	3	1	2	-	5	3
5. Сплавы на никелевой основе						
- для спектрального анализа (монолит)	3	-	-	7	-	-
6. Сплавы прецизионные (стружка)	-	-	-	3	-	-
7. Сырье черной и цветной металлургии: руды, концентраты, агломераты, окатыши, кокс (порошок)	2	3	4	3	-	2
8. Огнеупоры (порошок)	-	1	-	1	-	-
9. Шлаки, флюсы (порошок)	1	-	-	1	-	1
Всего ГСО:	41	35	24	37	28	34

В отсутствие эталона моля и достаточно надежных (и доступных) первичных методов химического анализа метод межлабораторной аттестации (межлабораторный эксперимент – МЛЭ) является наиболее приемлемым способом установления метрологических характеристик стандартных образцов. При установлении содержания элементов в таких сложных матрицах, как металлургические материалы, МЛЭ является единственным способом аттестации СО, применяемым в отечественной и мировой практике. Проведение измерений в ряде независимых квалифицированных лабораторий различными методами позволяет получить наиболее достоверную оценку значений аттестуемых характеристик СО.

В МЛЭ по аттестации разрабатываемых институтом СО ежегодно принимают участие до 90 аналитических лабораторий, в том числе лаборатории ведущих предприятий черной металлургии и машиностроительного комплекса России, Украины, Казахстана, Беларуси. Информация о количестве лабораторий, принимавших участие в МЛЭ в 2008-2011 гг., приведена в табл. 2.

Таблица № 2

Количество лабораторий, принимавших участие в МЛЭ в 2008 – 2012 гг.

	2008 г.	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.
Лаборатории России	79	73	73	88	64
Лаборатории Украины	6	4	4	6	5
Лаборатории Казахстана	4	6	6	3	3
Лаборатории Белоруссии	-	1	1	-	-

Современные способы планирования и проведения МЛЭ позволяют по результатам эксперимента расширить круг решаемых задач. В первую очередь – это проверка квалификации лабораторий, как участников межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ). В черной металлургии такой способ проверки квалификации лабораторий был внедрен институтом в 1981 г. как «внешний контроль качества работы аналитических лабораторий».

В настоящее время результаты участия лаборатории в МСИ и обобщенные данные по МСИ учитывают при проведении аккредитации и последующего инспекционного контроля аналитических лабораторий [1]. В частности ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009 устанавливает участие лабораторий в МСИ в качестве обязательного требования при оценке компетентности лабораторий.

В 2004 г. ЗАО «ИСО» признан Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии в качестве координатора МСИ, в августе 2011 г. – в качестве провайдера проверок квалификации лабораторий (в соответствии с требованиями международного стандарта ИСО/МЭК 17043:2010).

После установления аттестованного значения СО – A_{CO} , (опорного значения) результаты, полученные участниками МСИ, оценивают в соответствии с РМГ 103-2010 [2]. Испытуемый СО выступает в качестве образца для контроля (ОК). Алгоритм оценки качества результатов испытаний при проверке квалификации лабораторий предусматривает вычисление Z-индекса

$$Z = (X - C) / \sigma_R \quad (1)$$

где X – результат, полученный лабораторией;

C – приписанное значение ОК (аттестованное значение СО – A_{CO} , опорное значение МСИ);

σ_R – СКО воспроизводимости, регламентированные М 20-2010 [2], ГОСТ Р 54569-2011 [3], либо НД на методику измерений.

По итогам года каждая лаборатория-участник получает Свидетельство об участии в МСИ по установленной форме [3] с приложением, содержащим результаты её участия, а также полную информацию о результатах всех участвовавших лабораторий (под кодовыми номерами).

Анализ полученных лабораторией в МСИ результатов позволяет принять меры к повышению достоверности и стабильности результатов испытаний, повышению качества испытаний в целом.

Регулярно участвующие в программах проверки квалификации лаборатории имеют, как правило, удовлетворительные (положительные) результаты.

С 2008 года Институт организует МСИ методами спектрального анализа с применением монокристаллических ОК. Были проведены МСИ межлабораторные сличения для стали углеродистой, стали легированной, чугуна передельного, чугуна легированного. Полученные результаты использованы при разработке проекта национального стандарта ГОСТ Р 54153-2010 [4].

Институт ежегодно публикует программу МСИ на своем сайте (www.icrm-ekb.ru). Программа МСИ на 2014 г. (табл. 3) включает чугун литейный, сталь углеродистую для химического анализа, а также образцы для спектрального анализа стали легированной.

Таблица № 3
Программа МСИ, организуемых ЗАО «ИСО» в 2014 г.

Индекс СО	Контролируемый объект	Контролируемые показатели	Срок проведения МСИ
Комплект СО ЛГ70 – ЛГ75 (6 ОК, монокристаллический)	Сталь легированная	углерод, кремний, марганец, хром, никель, вольфрам, молибден, титан, медь, алюминий, кобальт, сера, фосфор, азот	Февраль 2014 г.
Ч4и	Чугун литейный	углерод, кремний, марганец, хром, никель, медь, сера, фосфор, графит	Февраль 2014 г.
УНЛ2д	Сталь углеродистая	углерод, кремний, марганец, хром, никель, медь, алюминий общий, алюминий кислоторастворимый, сера, фосфор	Апрель 2014 г.
Ч12в	Чугун литейный	углерод, кремний, марганец, сера, фосфор	Июнь 2014 г.
ЛГ57а, ЛГ59а, ЛГ62а, ЛГ63а, ЛГ64а (5 ОК, монокристаллический)	Сталь легированная	углерод, кремний, марганец, хром, никель, вольфрам, молибден, титан, ванадий, медь, алюминий, сера, фосфор	Июнь 2014 г.
С5д	Сталь углеродистая	углерод, кремний, марганец, хром, никель, молибден, медь, алюминий общий, алюминий кислоторастворимый, сера, фосфор	Июль 2014 г.

Наряду с проведением национальных (российских) МСИ институт с 2006 года является дистрибьютором Чешской национальной программы проверки квалификации (Proficiency tests – PT), организуемой фирмой Ing. Iva Vogumaska – SPL (г. Богумин, Чешская Республика) в Российской Федерации. В международных PT постоянно участвуют лаборатории Чехии, Словакии, Польши, Германии, Венгрии и других государств, а с 2004 г. и ряд российских лабораторий [5], в том числе и Испытательный аналитический центр ЗАО «ИСО».

Количество участвующих российских лабораторий постоянно растет (рис. 1).

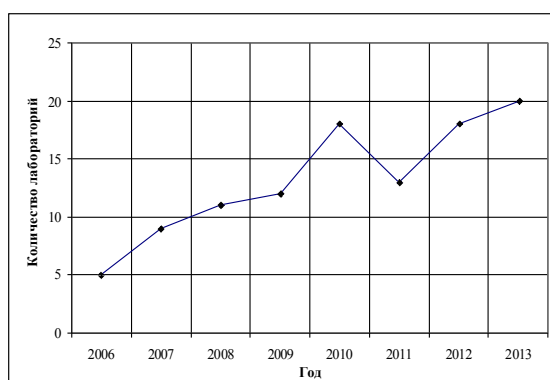


Рисунок 1. Динамика участия Российских лабораторий в Чешской национальной программе проверки квалификации (2006 – 2013 гг.)

Международные МСИ включают испытания различных металлургических материалов как классическими химическими методами «мокрой» химии, так и спектральными методами. Программа РТ-2013 приведена в табл. 4.

Следует отметить достаточно высокий уровень квалификации российских лабораторий-участниц международных МСИ, в том числе и Испытательного аналитического центра ЗАО «ИСО» [5]. Авторы считают, что эта программа имеет потенциал для роста, как по числу участников, так и по количеству объектов анализа (анализируемых матриц и ОК).

Таблица № 4

Программа проверок квалификации (МСИ) лабораторий РТ-2013, осуществляемая провайдером Ing. Iva Vogumská – SPL (Чешская Республика)
Программа осуществляется в соответствии с EN ISO/IEC 17043:2010

Индекс ОК	Контролируемый объект	Контролируемые показатели	Сроки проведения	Количество российских лабораторий-участниц
1. РТ 21/1 (образец монолитный)	Сталь низколегированная	C < 0.45%, Mn < 1.5%, Si < 1.5%, P < 0.03%, S < 0.015%, Cr < 0.1%, Ni < 0.05%, Cu < 0.03%, Al < 0.05%, Mo < 0.02%, N < 0.0085%	Февраль 2013	12
2. РТ 21/2 2.1. РТ 21/2А (стружка)	Сталь низколегированная	C < 0.3%, S < 0.025%, N < 0.008%	Февраль 2013	8
2.2. РТ 21/2В (порошок)	Чугун	C < 3.8%, S < 0.025%		2
3. РТ 21/3 (образец монолитный)	Латунь свинцовая	Pb < 3%, Fe < 1%, Sn < 0.05%, Mn < 3%, Ni < 0.1%, Zn < 45%	Март 2013	1
4. РТ 21/4 (образец монолитный)	Чугун	C < 4%, Mn < 0.6%, Si < 2.1%, P < 0.06%, S < 0.015%, Cu < 0.3%, Cr < 0.2%, Ni < 0.7%, Al < 0.03%, Mo < 0.05%, Sn < 0.05%, Pb < 0.03%, Ti < 0.06%, V < 0.02%, Mg < 0.02%, Ce < 0.01%	Март 2013	4

Индекс ОК	Контролируемый объект	Контролируемые показатели	Сроки проведения	Количество российских лабораторий-участниц
5. РТ 21/5 (стружка)	Сталь низколегированная	Mn < 1.5%, Si < 0.5%, P < 0.015%, Cu < 0.15%, Cr < 1.3 %, Ni < 0.25, Mo < 0.1%	Май 2013	4
6. РТ 21/6 (образец монолитный)	Сталь нержавеющая	C < 0.2%, Mn < 2%, Si < 1.7%, P < 0.05%, S < 0.01%, Cu < 0.5%, Cr < 22%, Ni < 12%, Mo < 0.8%, W < 0.15%, V < 0.1%, Co < 0.1%, Nb < 0.1%, N < 0.09%	Май 2013	4
7. РТ 21/7 (образец монолитный)	Сплав алюминиевый	Si < 0.6%, Fe < 0.3%, Cu < 0.05%, Mn < 0.1%, Mg < 0.7%, Zn < 0.01%, Ti < 0.01%	Сентябрь 2013	-
8. РТ 21/8 (образец монолитный)	Сплав алюминиевый	Si < 9%, Fe < 1.1%, Cu < 0.5%, Mn < 0.5%, Mg < 0.5%, Zn < 0.1%, Ni < 0.15%, Cr < 0.1%, Pb < 0.1%, Sn < 0.05, Ti < 0.1%	Сентябрь 2013	3
9. РТ 21/9 9.1. РТ 21/9А (порошок)	Шлак доменный	Fe < 0.7%, Mn < 1%, SiO ₂ < 45%, Al ₂ O ₃ < 10%, CaO < 40%, MgO < 10%, S < 0.8%, TiO ₂ < 0.5%, Na ₂ O < 1%, K ₂ O < 1.5%	Октябрь 2013	4
9.2. РТ 21/9В (порошок)	Шлак конвертерный	Fe < 20%, MnO < 4%, SiO ₂ < 12%, Al ₂ O ₃ < 1.5%, CaO < 51%, MgO < 8%, P ₂ O ₅ < 1%, S < 0.09%, Cr ₂ O ₃ < 0.2%, TiO ₂ < 0.5%		2

ЛИТЕРАТУРА

- [1] РМГ 103-2010 ГСИ. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам) посредством межлабораторных сравнительных испытаний
- [2] М 20-2010 Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. Екатеринбург: изд. ЗАО «ИСО», 2010. -37 с
- [3] ГОСТ Р 54569-211 Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа
- [4] ГОСТ Р 54153-2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа
- [5] Богумска И., Степановских В.В., Колпакова Е.И. Участие российских лабораторий в Чешской программе проверки квалификации лабораторий металлургического анализа / Стандартные образцы № 4 2011. С. 57-63

**ICRM - PROFICIENCY TESTING PROVIDER
THROUGH INTERLABORATORY COMPARISON**

Kolpakova E., Stepanovskikh V., Novikova R.

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM)
13-a, Ulyanovskaya str., Ekaterinburg, Russia, 620057
tel: +7 343 228-18-94 e-mail: iso@icrm-ekb.ru

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM) is recognized as a proficiency testing provider through interlaboratory comparison. Its program, organized by ICRM in 2014 by chemical methods and methods of spectral analysis, includes samples of alloy steels, foundry cast irons, carbon steels.

The results of the interlaboratory comparison are used by ICRM in characterization of the produced CRMs. The nomenclature of CRM materials, worked out in 2008-2013, and the information about the number of laboratories taking part in the interlaboratory comparison is represented.

ICRM is also a distributor of the Czech national program of Proficiency tests (PT), organized by the company Ing. Iva Bogumska – SPL (Bohumin, Czech Republic), in Russia. The proficiency test program PT 2013 is given.

СЛИЧЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ КОНТРОЛЬНЫХ ПРОБ СРЕДИ ЛАБОРАТОРИЙ РАДИАЦИОННОГО КОНТРОЛЯ ФГУП «ПО «МАЯК»

Мурашова Е.Л., Левунин С.Л., Антушевский А.С., Афанасенко Д.В.

ФГУП «ПО «Маяк»

456780, Российская Федерация, Челябинская обл., г. Озёрск, пр. Ленина, д. 31
тел. +7 35130 2 57 44, факс +7 35130 2 69 45; e-mail: cpl@po-mayak.ru

ФГУП «ПО «Маяк» является одним из крупнейших предприятий атомной промышленности РФ и представляет собой комплекс реакторного, радиохимического, химико-металлургического и изотопного производств. На каждом производстве имеются свои аналитические лаборатории, которые обеспечивают анализ технологических, прецизионных, экологических проб. От качества выполняемых анализов в лабораториях зависит правильность принимаемых решений и безопасность работы предприятия в целом.

Тритий - один из контролируемых радионуклидов на предприятии. Контроль трития на предприятии проводят жидкосцинтилляционным радиометрическим методом в разных объектах исследования (технологических, биологических, экологических пробах). Несмотря на то, что используется один метод измерений трития, характеристики методик и радиометрическое оборудование различаются.

С целью контроля качества выполнения измерений, выявления различий между лабораториями и оценки квалификации персонала лабораторий в подразделениях предприятия ФГУП «ПО «Маяк» периодически проводят межлабораторные сличения результатов измерения. Это позволяет учесть некоторые дополнительные составляющие погрешности измерений, обусловленные неконтролируемыми влияющими факторами, или выявить проблемы в лабораториях, связанные, например, с применением неправильных процедур измерений, некорректной калибровкой оборудования и т.д.

Для проведения сличения результатов измерений трития лабораторией ядерно-физических методов анализа (далее ЛЯФМА) центральной заводской лаборатории (далее ЦЗЛ) были подготовлены контрольные пробы (далее КП) из стандартных образцов тритиевой воды (далее СОТВ). Пробы представляли собой образцы воды, содержащие тритий и другие примеси, имитирующие объекты окружающей среды и технологические пробы, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица №1

Опорные значения объемных активностей трития КП

Номер пробы	Объемная активность СОТВ по паспорту, Бк/см ³	Объем аликвоты, см ³	Объем раствора, см ³	Опорные значения объемной активности КП, Бк/дм ³		Примечание
				Расчетное значение	Погрешность приготовления	
КП-1	45,86	10	500	917	± 28	Примеси - хлорид железа, проба окрашена в желтый цвет
КП-2	92,85	1	500	186	± 6	Примеси отсутствуют
КП-3	1316	1	500	2632	± 80	Примеси отсутствуют
КП-4	1316	1,32	500	3474	± 106	Примеси: A(Eu-152)=6,9 кБк/г; A(Sr-90+Y-90)= 9,4 кБк/г; A(Pm-147)= 17,8 кБк/г

КП делили на три равные части и направляли каждому участнику межлабораторного сличения. Лаборатория-участник проводила необходимую подготовку полученных проб, выполняла измерения активности трития в пробах согласно действующим методикам измерений (далее МИ) и направляла протокол результатов измерений в указанной форме в адрес ЦЗЛ. Результаты измерений объемной активности трития КП в двух параллелях представлены в таблице 2.

Таблица № 2

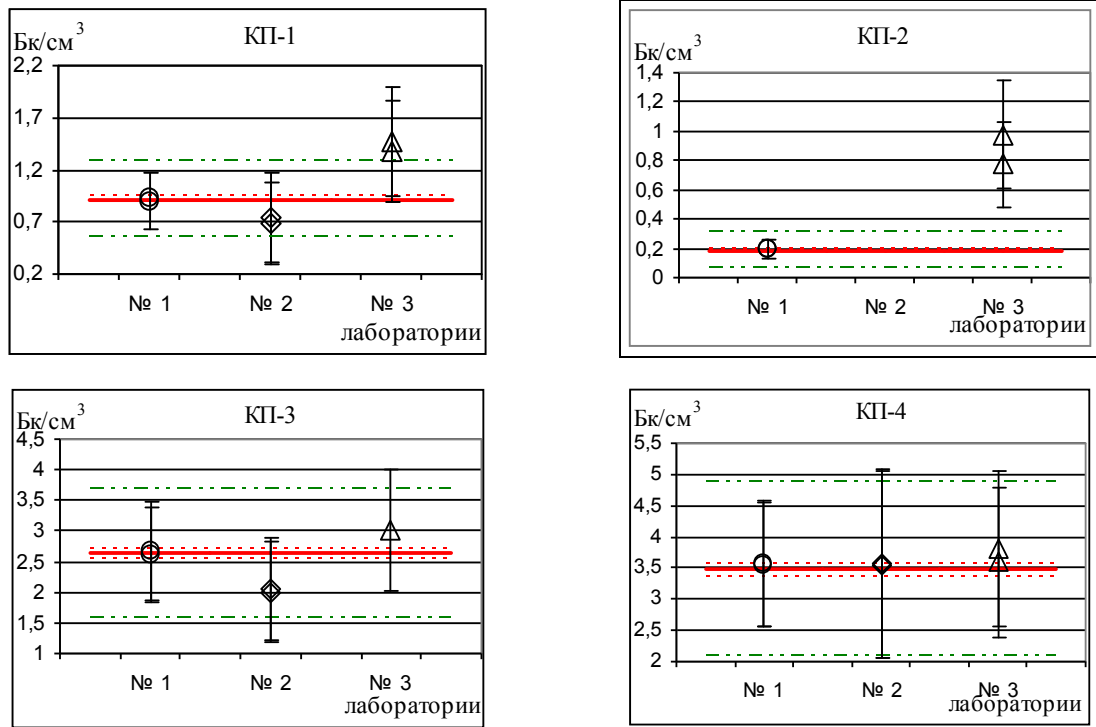
Результаты измерений объемной активности трития КП и значения показателя сходимости внутри лаборатории

Номер пробы	Результаты измерений объемной активности, Бк/см ³						Значения показателя сходимости			
	Лаб. № 1		Лаб. № 2		Лаб. № 3		Лаб. № 1	Лаб. № 2	Лаб. № 3	Норматив
	1	2	1	2	1	2				
КП-1	0,900	0,925	0,68	0,74	1,475	1,375	2,7	8,5	7,0	21
КП-2	0,195	0,190	фон	фон	0,775	0,975	2,6	-	22,9	
КП-3	2,67	2,62	2,05	2,00	3,025	3,025	1,9	2,5	1,0	
КП-4	3,57	3,55	3,02	3,22	3,8	3,6	0,6	6,4	5,4	

Для проверки соответствия полученных результатов измерений нормативу точности по МИ [1] сравнили результаты измерений каждой лаборатории в отдельности с опорными значениями объемной активности трития КП. На рисунке 1 представлены результаты, полученные в лабораториях с соответствующими погрешностями, опорные значения объемной активности трития в контрольных образцах и границы погрешности по МИ. Как видно из рисунка 1, все результаты удовлетворяют нормативу точности по МИ, кроме результата для пробы КП-2, полученной в лаборатории № 3.

Полученные результаты измерения объемной активности трития в контрольных образцах оценили на норматив сходимости внутри лаборатории в соответствии с [1]. Значения показателя сходимости КП внутри лабораторий приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, результаты значений показателя сходимости внутри лабораторий удовлетворяют контрольному нормативу, за исключением результата КП-2, полученного в лаборатории № 3. КП-2 содержала объемную активность трития на уровне минимально детектируемой активности трития на установках, имеющихся в лабораториях № 2 и № 3, поэтому и вызвала затруднения в установлении значения активности: лаборатория № 3 превысила норматив, лаборатория № 2 выдала результат как фоновое значение.

Анализ данных, полученных в лабораториях, на межлабораторную совместимость и наличие выбросов проводили по [2, 3]. Для этого использовали две меры статистик Манделя h и k . Статистика h отражает разброс средних значений результатов измерений между лабораториями, статистика k отражает разброс СКО результатов измерений. Результаты вычислений статистик приведены в таблице 3 и на диаграммах рисунка 2.



— опорное значение; - - - - - граница погрешности опорного значения;
- - - - - границы погрешности по МИ

Рис. 1 Исходные данные, опорные значения, границы погрешности по МИ [1].

Таблица № 3

Расчет статистик h и k

Условные обозначения характеристик	Контрольные образцы											
	КП-1			КП-2			КП-3			КП-4		
	Лаб. № 1	Лаб. № 2	Лаб. № 3	Лаб. № 1	Лаб. № 2	Лаб. № 3	Лаб. № 1	Лаб. № 2	Лаб. № 3	Лаб. № 1	Лаб. № 2	Лаб. № 3
\bar{x}_i	0,913	0,193	0,193	0,193	МДА	0,875	2,645	2,025	3,025	3,560	3,12	3,7
\bar{x}	1,016			-			2,565			3,46		
$(\bar{x}_i - \bar{x})$	-0,103	-0,306	0,409	0,193		0,875	0,08	-0,54	0,46	0,10	-0,34	0,24
S_{cp}	0,368			-			0,505			0,303		
h	-0,28	-0,83	1,11	-	-	-	0,16	-1,07	0,91	0,33	-1,12	0,79
$h_{0,95}$	1,15											
S_i	0,018	0,042	0,071	0,004	-	0,141	0,035	0,035	0	0,014	0,141	0,141
k	0,369	0,862	1,456	-	-	-	1,225	1,225	0,000	0,121	1,222	1,222
$k_{0,95}$	1,65											

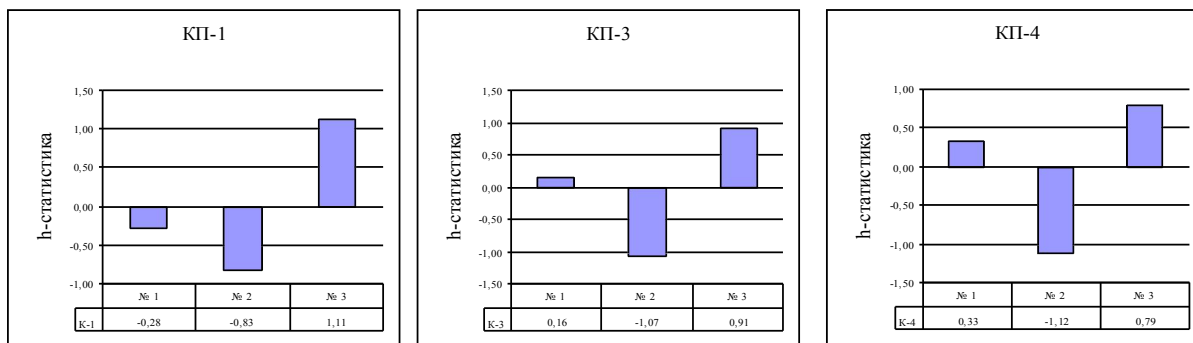


Рис. 2 Значения статистики межлабораторной совместимости Менделя h .

Как видно из таблицы 3, результаты измерений, полученные в различных лабораториях, совместимы, выбросы не наблюдались, за исключением контрольного образца КП-2, содержащего предельно малые объемные активности трития. Значения статистики h не превышают нормативного значения 1,15 (для $P=0,95$), а статистики k – значения 1,65 (для $P=0,95$). Из графических зависимостей статистики h видно, что лаборатория № 2 имеет отрицательные значения h на различных уровнях, лаборатория № 3 – положительные h (рисунок 2). Наиболее близкие значения результатов измерений к опорному значению на различных уровнях наблюдались в лаборатории № 1.

Таким образом, проводимое межлабораторное сличение позволяет получать информацию о качестве измерений, проводимых в лабораториях подразделений предприятия. Систематическое проведение таких сличений позволяет обеспечивать высокое качество измерений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тритий. Методика выполнения измерений объемной и поверхностной активности [Текст]: И.ЦЗЛ.МВИ.254-2008/ ФГУП ПО «Маяк»; исполн.: В.М. Коковина, Е.Л. Мурашова. - Инв. № ЦЛ/8873.
- [2] ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Государственный стандарт Российской Федерации «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений» [Текст]: - – Введ. 2002-23-04. – М.: Стандартинформ, 2002.
- [3] Практическое руководство по использованию ГОСТ Р ИСО5725-2-2002 при планировании, выполнении и статистическом анализе межлабораторной повторяемости и воспроизводимости результатов. [Текст]: Р 50.1.061-2007 — Стандартинформ, 2007.

COMPARISON OF REFERENCE MATERIAL MEASUREMENT RESULTS BETWEEN RADIATION MONITORING LABORATORIES AT FGUP «MAYAK PA»

Murashova E.L., Levunin S.L., Antushevskij A.S., Afanasenko D.V.

FGUP «MAYAK PA», 31 Lenin str., 456780, Ozyorsk, Cheliabinsk Region, Russia
tel. 007 (35130) 2 57 44, fax 007 (35130) 2 69 45; e-mail: cpl@po-mayak.ru

FGUP «MAYAK PA» is one of the largest enterprises of the nuclear industry in Russia and includes reactor, radiochemical, chemical-metallurgical and isotope production facilities. Each facility is provided with analytical laboratories, that perform analysis of process, precision and environmental samples. The quality of analyses performed in laboratories conditions the correctness of the decisions and operation safety of the enterprise as a whole.

Tritium is one of the radionuclides monitored at the enterprise. It is monitored by liquid scintillation radiometric method in various investigated objects (process, biological, environmental samples). In spite of the fact that the same method of tritium measurements is applied, procedure characteristics and radiometric equipment are different.

Interlaboratory comparison of measurement results are carried out on a regular basis in the subdivisions of Mayak PA with the aim to check the measurement quality, to reveal differences between laboratories and to assess personnel qualification. This comparison allow accounting for some additional components of measurement errors conditioned by influencing factors out of control or revealing problems in laboratories concerning application of wrong measurement procedures, faulty equipment calibration etc.

To compare the results of tritium measurements by the laboratory for nuclear-physical analysis methods the Central Plant Laboratory prepared reference samples (further referred to as RS) made of tritium water standard samples (further referred to as TWSS). Samples contained water with tritium and other impurities simulate both environmental objects and process solutions, the parameters of which are represented in Table 1.

Table № 1

Reference values of tritium activity concentrations in reference samples

Sample No.	TWSS activity concentration according to the certificate, Bq/cm ³	Aliquot volume, cm ³	Solution volume, cm ³	Reference values of RS activity concentration, Bq/dm ³		Notes
				Calculated value	Preparation error	
RS 1	45.86	10	500	917	± 28	Impurities – ferrous chloride, sample is yellow
RS 2	92.85	1	500	186	± 6	No impurities
RS 3	1316	1	500	2632	± 80	No impurities
RS 4	1316	1.32	500	3474	± 106	Impurities: A(Eu-152)=6.9 kBq/g; A(Sr-90+Y-90)=9.4 kBq/g; A(Pm-147)=17.8 kBq/g

Reference sample was divided into three equal parts and distributed to intercomparison participants. The participating laboratory performed duly preparation of obtained samples, measured tritium activity in the sample according to the actual measurement procedures and sent measured data protocol in duly form to the Central Plant Laboratory. Results of tritium activity concentration measured by laboratories in two parallel reference samples each are represented in table 2.

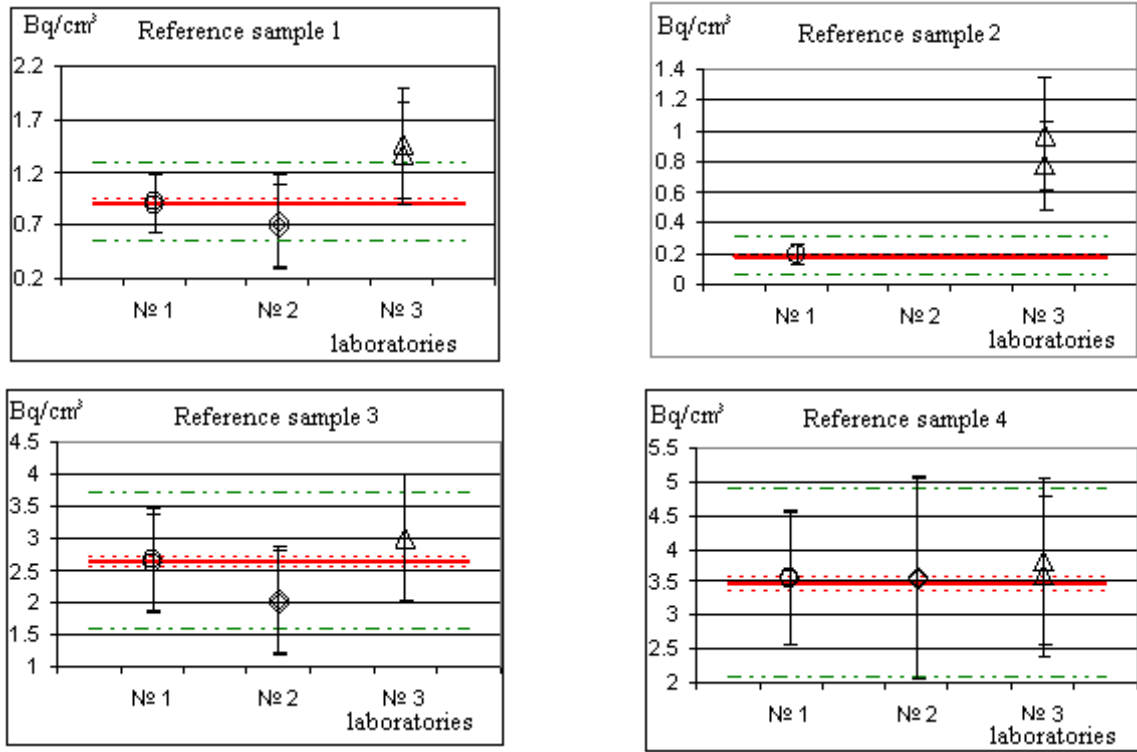
Table № 2
Measured tritium activity concentration in reference samples and convergence factors within laboratory

Sample No.	Measured activity concentration, Bq/cm ³						Convergence factor			
	Lab 1		Lab 2		Lab 3		Lab 1	Lab 2	Lab 3	Standard
	1	2	1	2	1	2				
RS-1	0.900	0.925	0.68	0.74	1.475	1.375	2.7	8.5	7.0	21
RS-2	0.195	0.190	background	background	0.775	0.975	2.6	-	22.9	
RS-3	2.67	2.62	2.05	2.00	3.025	3.025	1.9	2.5	1.0	
RS-4	3.57	3.55	3.02	3.22	3.8	3.6	0.6	6.4	5.4	

Measured data of each lab were compared with reference values of tritium activity concentration in reference sample to check the compliance of the derived results with measurement procedures accuracy standard [1]. Fig. 1 represents data derived by laboratories with indication of relevant errors, reference values of tritium activity concentration in reference samples, and error limits in terms of measurement procedures. Fig. 1 demonstrates that all results comply with the measurement procedures accuracy standard except for the sample RS-2 of the lab 3.

The measured data of the tritium activity concentration in reference samples were evaluated in terms of convergence standard within laboratory according to [1]. Reference sample convergence factors within laboratories are represented in table 2. As it is clear from the table 2 convergence factors within laboratories meet the standard except for the sample RS-2 of the lab 3. Tritium activity concentration in RS-2 was near the minimum detectable level for the facilities used in labs 2 and 3 resulting in difficulties for activity value determination: lab 3 exceeded the standard, and lab 2 determined the value as a background one.

Analysis of data derived in laboratories in terms of interlaboratory coincidence and presence of outliers was carried out according to [2, 3]. For this aim two Mandel statistics h and k were used. Mh reflects dispersion of average measured data among laboratories; Mk reflects mean-square deviation dispersion of measured data. Results of statistics calculations are represented in table 3 and Fig.2.



— - reference value; - - - - reference value limits;
- - - - error limits in terms of measurement procedures
 Fig. 1 – Initial data, reference values, error limits in terms of measurement procedures [1].

Table № 3
Calculation of h and k

Characteristic codes	Reference samples											
	RS-1			RS-2			RS-3			RS-4		
	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 1	Lab 2	Lab 3	Lab 1	Lab 2	Lab 3
\bar{x}_i	0.913	0.193	0.193	0.193	МДА	0.875	2.645	2.025	3.025	3.560	3.12	3.7
\bar{x}	1.016			-			2.565			3.46		
$(\bar{x}_i - \bar{x})$	-0.103	-0.306	0.409	0.193		0.875	0.08	-0.54	0.46	0.10	-0.34	0.24
S_{cp}	0.368			-			0.505			0.303		
h	-0.28	-0.83	1.11	-	-	-	0.16	-1.07	0.91	0.33	-1.12	0.79
$h_{0,95}$	1.15											
S_i	0.018	0.042	0.071	0.004	-	0.141	0.035	0.035	0	0.014	0.141	0.141
k	0.369	0.862	1.456	-	-	-	1.225	1.225	0.000	0.121	1.222	1.222
$k_{0,95}$	1.65											

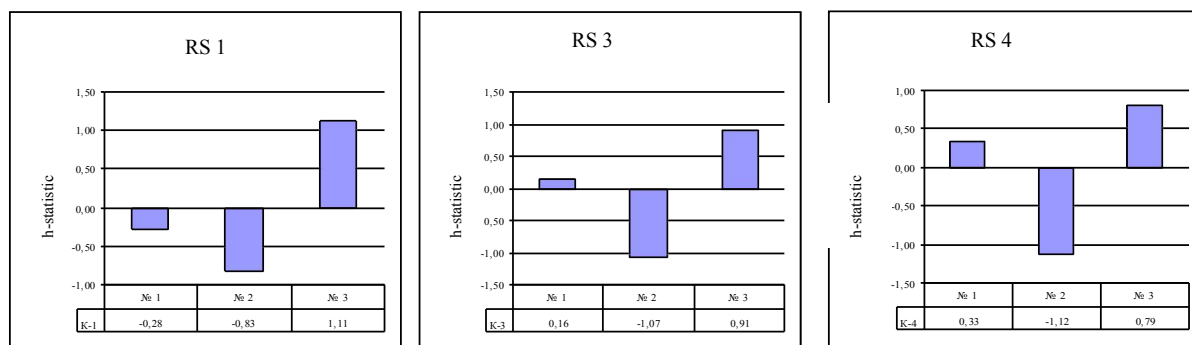


Fig. 2. Mendel statistic h of interlaboratory coincidence.

Table 3 demonstrates that measured data derived in different laboratories are coincident; there were no outliers observed except for the reference sample RS-2, which contained minimum tritium activity concentration. Mandel h didn't exceed the standard value 1.15 (for $P=0.95$), and k didn't exceed 1.65 (for $P=0.95$). From the h statistic diagram we can see that the lab 2 had different h values and different levels, but the lab 3 positive h (Fig. 2). The measured data mostly close to the reference one at different levels were observed in the lab 1.

So, the interlaboratory comparison provides information on measurement quality in laboratories of the enterprise subdivisions. Regular comparisons provide high measurement quality.

REFERENCES

- [1] Tritium. Procedure of activity concentration and surface activity measurements [Text]: И.ЦЛ.МВИ.254-2008/ FSUE Mayak PA; compiled by V.M. Kokovina, E.L. Murashova – Inv. No. ЦЛ/8873.
- [2] Standard ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 National Standard of the Russian Federation Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Principal method of determination of repeatability and reproducibility of the standard measurement method [Text]: - enforced in 2002-23-04. – M.: Standartinform, 2002.
- [3] Practical guidance for the application of the standard ГОСТ Р ИСО5725-2-2002 for planning, performance and statistical analysis of interlaboratory repeatability and reproducibility of results. [Text]: P 50.1.061-2007 — Standartinform, 2007.

**ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НЕФТИ В ХОДЕ
ПРОВЕДЕНИЯ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ
В УДМУРДСКОЙ РЕСПУБЛИКЕ**

Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю.

ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
426034, Российская Федерация, УР, г. Ижевск, ул. Университетская, 1 корп. 1

**THE EXPERIENCE IN THE USE OF PETROLEUM REFERENCE MATERIALS
IN THE COURSE OF INTERLABORATORY COMPARISON TESTS
IN UDMURT REPUBLIC**

Trubacheva L.V., Lohanina S.Yu.

FGBOU VPO «Udmurt State University»
426034, Russian Federation, UR, Izhevsk, Universitetskaya Str., 1 bldg. 1

Наиболее объективным методом независимо, конфиденциально и компетентно оценить качество работ испытательных лабораторий нефтяных компаний, проводимых в ходе подготовки, приемки-передачи нефти и нефтепродуктов, является их участие в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ), проводимых признанными провайдерами проверок квалификации [1 – 4].

Нефтедобывающая отрасль – одна из отраслей промышленности Удмуртской Республики развивающихся стабильно, поэтому оценивание квалификации испытательных лабораторий нефти, расположенных на территории республики важный вопрос, требующий независимого и компетентного решения.

В область деятельности регионального провайдера ФГБОУ ВПО «УдГУ» входят организация и проведение МСИ нефти. Провайдер осуществляет внешний контроль работы лаборатории в форме исследования отдельных образцов шифрованных проб.

С момента признания в качестве провайдера реализовано семь программ проверок для нефтяных лабораторий. Количество участников за время с 2006 по 2012 год повышалось, достигнув в 2010 году максимального значения, равного количеству испытательных нефтяных лабораторий, расположенных на территории республики (с 5 до 11 участников). Количество показателей качества, при определении которых лаборатории подтверждают квалификацию, изменялось аналогичным образом (с 6 до 10). При этом лаборатории применяют разные стандартизованные методы испытаний.

Для реализации программ проверок провайдер применяет стандартные образцы нефти на естественной основе, разрабатываемые и производимые ЗАО «Сибтехнология» (г. Тюмень).

Экспериментальные значения показателей качества нефти, полученные от лабораторий-участниц межлабораторных сравнительных испытаний обрабатываются по следующей схеме (рис 1.).

При проведении МСИ отмечено, что все лаборатории-участницы внедрили системы менеджмента, которые предусматривают управление такими процедурами как:

- документация лаборатории;
- непрерывное повышение квалификации персонала;
- поддержание необходимых условий работы, предусмотренных нормативными документами на методики измерений;
- проведение внутренних и внешних аудитов;
- внутрилабораторный контроль качества результатов измерений,

- установление показателей качества при реализации методик в лаборатории;
- анализ со стороны руководства лабораторий результатов, полученных в ходе МСИ и улучшение качества работ.

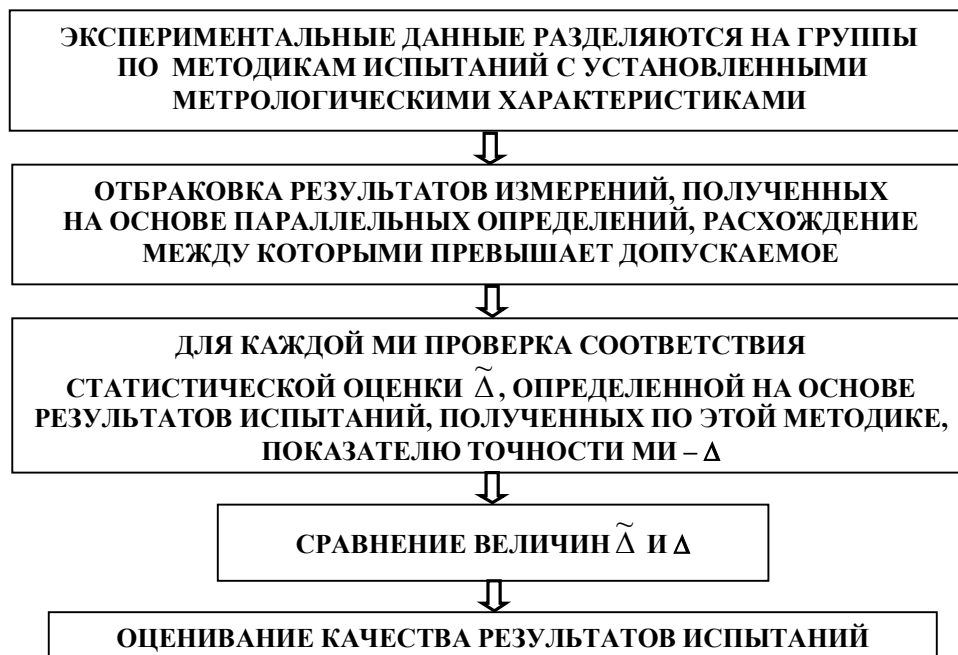


Рис.1. Порядок обработки экспериментальных данных, полученных в ходе проведения МСИ

Выше указанные процедуры позволяют лабораториям УР ежегодно подтверждать свою техническую компетентность по результатам МСИ.

Ожидалось, что в ходе испытаний образцов «тюменской» нефти, лаборатории УР получат неудовлетворительные результаты, поскольку состав нефти в Удмуртской Республике резко отличается от сибирской. Однако, по результатам МСИ с 2006 года по настоящее время лаборатории показывают высокое качество и достаточную степень близости получаемых результатов к аттестованным значениям. При оценивании результатов участия количество неудовлетворительных составляет менее 10% от всей совокупности. В этом случае лаборатории предлагается провести оперативный контроль точности и при получении положительных результатов провайдер предоставляет образец для проведения повторной процедуры испытаний нефти. В случае необходимости сотрудники рабочей группы провайдера оказывают консультативную и методическую помощь лаборатории.

Сегодня можно говорить о положительном опыте применения для проведения МСИ нативных нефтяных образцов, предоставляемых ЗАО «Сибтехнология».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Панева В.И. О роли МСИ в деятельности по оценке соответствия/Методы оценки соответствия. 2008. №7.С.4-9.
- [2] Пономарева О.Б., Горяева Л.И., Шпаков С.В. МСИ – от теории к практике/Методы оценки соответствия. 2008. №7. С.10-14.
- [3] Р 50.2.011-2005. Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий посредством межлабораторных сличений. М.: Стандартиформ, 2005. – 3 с.
- [4] Прокошина Н.Ю. Участие в МСИ – независимое подтверждение компетентности лаборатории /Методы оценки соответствия. №3. 2013. С.5-9.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНО СОЗДАНЫХ НАТИВНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ВНУТРЕННЕГО АУДИТА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Трубачева Л.В.¹, Лоханина С.Ю.¹, Трубачев А.В.²

¹ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»
426034, Удмуртская республика, г. Ижевск, ул. Университетская, 1 корп 1

²ФГБУН «Институт механики» УрО РАН
426067, Удмуртская республика, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

THE USE OF SPECIALLY CREATED NATIVE REFERENCE MATERIALS OF SOIL IN CONDUCTING INTERNAL AUDIT OF MEASUREMENT RESULTS

Trubacheva L.V.¹, Lohanina S.Yu.¹, Trubachev A.V.²

FGBOU VPO «Udmurt State University»
426034, Russian Federation, UR, Izhevsk, Universitetskaya Str., 1 bldg. 1

FGBUN «Institute of Mechanics», Udmurt Republic, Izhevsk, T. Baramzina Str., 34

Для подтверждения технической компетентности и обеспечения прослеживаемости и достоверности получаемых результатов измерений в лабораториях в соответствии с законом «Об обеспечении единства измерений» и РМГ 76 [1] предусмотрен контроль качества выполняемых работ. Контроль может быть как внешний – при участии в межлабораторных сравнительных испытаниях, проводимых признанными провайдерами, так и внутренний – при проведении оперативного и статистического контроля качества, а так же установление показателей качества методик количественного химического анализа при реализации их в лаборатории. Для реализации процедур контроля качества лаборатории применяют различные образцы для контроля - государственные стандартные образцы, образцы предприятий, отраслевые и специально созданные самой лабораторией или сторонними организациями образцы [2].

Желательно чтобы по своему составу применяемые образцы приближались по составу к объекту анализа. Успешная разработка и внедрение процедур контроля качества основывается на привлечении современных методов при решении вопросов, связанных с обеспечением сопоставимости, прослеживаемости применяемых средств к эталонам, а так же их близости по составу к анализируемым объектам [3].

В ходе выполнения работы отобраны почвенные образцы разного генезиса, которые исследованы по ряду основных агрохимических показателей качества почв: гидролитическая кислотность, водородный показатель, подвижный фосфор, обменный кальций, обменный магний, органическое вещество, подвижный марганец, содержание хлорид- и сульфат-ионов, сумма поглощенных оснований, сумма обменных оснований, а также проведено определение содержания ряда тяжелых металлов методом инверсионной вольтамперометрии.

Все образцы относятся к урбанотехноземам: характеризуются низким содержанием гумуса, повышенным солесодержанием, превышением предельно допустимой концентрации меди и свинца. Нативные образцы почв прошли метрологическую аттестацию, получены такие характеристики как аттестованное значение и его неопределенность, оценены стабильность и однородность. Полученные образцы могут быть использованы для целей внутреннего аудита результатов измерений в испытательных лабораториях и контроля стабильности градуировочных характеристик средств измерений. Проведенный эксперимент показал удовлетворительные результаты при проведении внутреннего аудита в ряде аккредитованных

лабораторий с использованием разработанных образцов. С их помощью получены значения показателей качества методик при реализации их в лаборатории, с использованием различных алгоритмов – с использованием образцов для контроля, с применением метода добавок, метода разбавления.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] РМГ 76 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа М.: Стандартинформ, 2006. – 81 с.
- [2] Горяева Л.И. Требования к образцам для контроля, применяемым при проверках квалификации испытательных лабораторий/Стандартные образцы, 2009 г., № 3. С. 22 – 26.
- [3] Шаталов Э.В., Шанешкин В.А., Гаврюшин С.А., Шаталова Е.В. Внутренний аудит лаборатории химического контроля/Методы оценки соответствия. 2013. №3. С.44-47.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Шпаков С.В.

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

Уже в течение нескольких десятилетий в промышленно развитых странах наиболее эффективным средством проверки деятельности испытательных, аналитических лабораторий признана проверка квалификации (proficiency testing). Под проверкой квалификации понимают оценивание деятельности участника по предварительно установленным критериям путем межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ). Основным международным стандартом, определяющим понятия в области проверок квалификации, комплекс требований к ним, в настоящее время является [1].

И за рубежом, и у нас в стране проверками квалификации занимаются их провайдеры – организации, берущие на себя ответственность за все задачи в разработке и выполнении программы проверки квалификации. Провайдеры реализуют конкретные программы проверки квалификации для определенной области испытаний (измерений). Провайдеры планируют программы проверки квалификации, как правило, регулярно. Так, в нашей стране ФГУП «УНИИМ», назначенный Росстандартом научно-методическим центром по организации и проведению МСИ, ежегодно формирует план проверок квалификации лабораторий, включающий программы, запланированные всеми провайдерами, компетентность которых на соответствие [1] признана в установленном порядке [2]. Ознакомиться с планом потенциальный участник может на официальном сайте ФГУП «УНИИМ» (www.uniim.ru), получая таким образом возможность выбрать наиболее подходящие ему программы и соответствующих провайдеров.

Осуществление проверок квалификации невозможно без использования так называемых образцов для проверки квалификации (ОПК), предоставляемых участнику с целью его проверки. ОПК может представлять собой, в числе прочего, проба, продукт, стандартный образец, часть оборудования, изделие, набор данных или другую информацию, используемая для проверки квалификации.

Стандарт [1] определяет различные типы программ. Если подразделять программы по типам определяемых характеристик, могут быть выдены несколько основных: 1) количественные программы, предусматривающие количественную оценку измеряемых характеристик ОПК, 2) качественные программы, предусматривающие идентификацию или описание одной или нескольких характеристик ОПК, 3) интерпретационные программы, предусматривающие определенной информации участнику и интерпретацию им этой информации.

В программах типов 2) и 3) использовать в качестве ОПК стандартные образцы нецелесообразно, т.к. в критериях оценки результатов участника не используют важнейшие метрологические характеристики СО – аттестованное значение и его погрешность (неопределенность).

Совсем другое дело – количественные программы. Основным международным стандартом по статистической обработке результатов количественных программ [3] (внедрен у нас в стране в качестве идентичного национального стандарта) предложен целый ряд статистических критериев оценки результатов участников, основанных на сравнении количественного результата участника с приписанным значением ОПК.

Как указано в [3], в качестве ОПК может быть использован аттестованный стандартный образец (CRM). Это имеет ряд неоспоримых преимуществ. Задача провайдера по установлению

приписанного значения и его неопределенности предельно упрощена – они берутся из документа (паспорта) на стандартный образец. Использование при проверках квалификации стандартных образцов с установленной прослеживаемостью аттестованных значений [4] позволяет участнику путем участия в МСИ подтвердить прослеживаемость своих результатов измерений.

В нашей стране при проверках квалификации провайдеры используют весьма широкий спектр государственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

Однако общеизвестно, что далеко не для всех веществ, материалов, видов продукции и определяемых в них характеристик существуют CRM. В этой ситуации выходом является использование при проверках квалификации специально приготовленных ОПК. Изготовителем таких ОПК может быть сам провайдер или привлекаемая им по субподряду компетентная организация.

Специальные образцы для ОПК должны удовлетворять требованиям однородности и быть достаточно стабильными хотя бы на срок реализации программы проверки квалификации. В стандарте [3] очень подробно изложены рекомендации по оцениванию однородности и стабильности ОПК (для случаев, когда это необходимо)

Другая задача, стоящая перед провайдером – установление приписанного значения ОПК и его неопределенности. Стандартом [3] предложено несколько способов: 1) по процедуре приготовления, 2) путем сравнения с CRM, 3) согласованное значение от экспертных лабораторий (как правило, до реализации программы), 4) согласованное значение участников (после реализации программы).

Не стоит забывать, что стандартом [1] одной из типичных задач МСИ названо приписывание значений стандартным образцам. Таким образом, провайдеры по результатам реализации программ проверки квалификации с использованием ОПК могут, при желании, организовать в установленном порядке их утверждение в качестве государственных стандартных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment – General requirements for proficiency testing (ИСО/МЭК 17043:2010 Оценка соответствия – Общие требования к проверкам квалификации)
- [2] Порядок проверки компетентности организаций, претендующих на признание в качестве провайдеров проверок квалификации лабораторий посредством межлабораторных сравнительных испытаний» (приложение № 3 к приказу Росстандарта от 20.12.2011 г. № 6390)
- [3] ГОСТ Р ИСО 13528–2010 Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний
- [4] МИ 3174–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Установление прослеживаемости аттестованных значений.

THE USE OF REFERENCE MATERIALS FOR INTERLABORATORY COMPARISON TESTS

Shpakov S.V.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4, tel + 7 343-217-29-21

The presentation considers the basic concepts, related to proficiency testing by interlaboratory comparison tests and their role in quality assurance of testing laboratory performance, positive role in the use of reference materials during proficiency testing and also the possibilities of RM use for proficiency testing and the methods of establishing their assigned values.

The presentation takes into consideration the provisions of international standards ISO/IEC 17043 and ISO 13528.

**НОВЫЕ СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ,
МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ**

**NEW MEASUREMENT INSTRUMENTS,
MEASUREMENT METHODS, MEASUREMENT
PROCEDURES**

METROLOGICAL CHARACTERIZATION OF ANALYTICAL METHODS FOR SPECIATION ANALYSIS OF Hg

Kotzeva B.G.¹, Karadjova I.B.²

¹Bulgarian institute of metrology, National centre of metrology, Department
of Chemical measurements and ionizing radiations
Bulgaria, Sofia 1040, 52 B, G.M. Dimitrov Blvd.
tel.: +359 2 9702 720; e-mail: b.kotzeva@bim.government.bg

²University of Sofia «St. Kliment Ohridski», Faculty of Chemistry
Bulgaria, Sofia 1164, 1 James Baucher Blvd.,
e-mail: ahik@chem.uni-sofia.bg

Generally, metrological characterization of the analytical methods includes validation of the whole analytical procedure. The main part of validation process is connected with applying suitable Certified Reference Materials (CRM) that appear to be a necessary tool almost at every single step of traceability insurance, evaluation of procedure characteristics, as well as during the compilation of a respective uncertainty budget [1]. Additionally, the best way for approving the ready validation procedure is by utilizing of reference materials.

As a separated step of our investigation, a special sorbent (L-cysteine grafted silica gel) has been applied in separation and enrichment of dissolved inorganic i-Hg(II) and methylmercury CH₃Hg(I) from surface waters at sub- $\mu\text{g L}^{-1}$ levels [2]. Analytical schemes for the determination of Hg species, using selective column solid phase extraction (SPE) with continuous flow chemical vapor generation atomic absorption spectrometry (CF-CVG-AAS) compared to inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) were developed. Total dissolved Hg was determined by the two methods as well. For preparation of standard solutions for calibration for Hg species the following reference materials were used: (i) inorganic Hg(II), stock standard solution for AAS, Trace CEPTTM, ($1000 \pm 2 \mu\text{g mL}^{-1}$), and (ii) methylmercury(I) chloride, PESTANAL[®], analytical standard, Fluka (33368), ($99.96 \pm 0.04 \%$).

For partial validation of the methods, as well as for recovery estimation, a BCR[®]-505 Estuarine Water CRM was applied.

In the present study detailed uncertainty budgets of the analytical measurements of the concentrations of Hg species via developed methods mentioned above are drawn up and compared.

The standard uncertainty for every single i-Hg(II), CH₃Hg(I) and total dissolved Hg determination in the separated samples was evaluated using the method of bracketing calibration (or so called Two-standard bracket method) [1]. In this calibration method, the sample is measured along with two standard solutions that are close in concentration to the sample (typically one lower than and one higher than the sample concentration). Bracketing calibration method has the advantage of approximately compensating for non-linearity in the analytical curve, if the two standards are close in concentration to the sample. However, this method still assumes that calibration error conditions (additive and/or multiplicative interferences) are absent. A disadvantage is that it requires more time and uses twice the amount of standard material as the single-standard method.

The concentration of the sample C is calculated by [linear interpolation](#) between two standard solutions and is given after the equations:

$$C_{\text{br.cal.}} = C_x \times d \quad (1)$$

and

$$C_x = C_{\text{min}} + ((C_{\text{max}} - C_{\text{min}}) \times (I_x - I_{\text{min}}) / (I_{\text{max}} - I_{\text{min}})) \quad (2)$$

and the uncertainty formula: $u_r(\text{br.cal.}) = ((u_r(C_x))^2 + (u_r(I_x))^2 + (u_r(C_{st}))^2 + (u_r(m))^2)^{1/2}$
where $u_r = u(Y)/Y$ for the different components (Y) of the uncertainty.

Here C is the element concentration, C_x – element concentration found by bracketing calibration, m – mass (volume) factor, C_{\min} – element concentration in the standard with minor concentration, C_{\max} – element concentration in the standard with major concentration, I_x – blank corrected sample signal (abs or cps), I_{\min} – blank corrected element signal (abs or cps) in the standard with minor concentration, I_{\max} – blank corrected element signal (abs or cps) in the standard with major concentration; abs – absorbance (the signal height in the case of AAS), cps – counts per second (the signal intensity in the case of ICP-MS).

The predicted standard deviation of C is more complex to compute in the case of bracketing calibration, but it can be done by breaking down the equation into a series of differences, sums, products, and ratios, and applying the rules for error propagation to each step [3].

The factors with greatest significance during analytical procedures were chosen after careful examination and were found to be: (i) the specificity of instrumental method, (ii) bracketing calibration applied for every single analyte determination (here the reference values of the respective certified reference material, mass factor, preconcentration factor and analytical signals participate in the formula), (iii) pH, and (iv) sorbent capacity. The influence of temperature factor T was found to be negligible. Therefore it was excluded from participation in formula for combined uncertainty estimation.

This way the equation for the combined relative uncertainty estimation of the final concentration is as follows [4]:

$$u_c = ((u_r(C_{\text{br.cal.}}))^2 + (u_r(\text{rep}))^2 + (u_r(\text{pH}))^2 + (u_r(s))^2)^{1/2}$$

and for the combined uncertainty is: $u = u_c \times C$

And the expanded combined uncertainty is: $U = u \times k$, where $k = 2$.

The evaluated combined relative uncertainties for different Hg species determined by CVG-AAS and ICP-MS are given in Table 1.

The results obtained for uncertainties show general tendency of dependence on the uncertainty factor with greatest value. Thus, because of the relatively low absorbance absolute value and its comparatively big standard deviation, the uncertainties obtained for CVG-AAS measurements are higher than these resulted from ICP-MS method. As a whole, the main factors determining the uncertainty magnitude are both connected with the utilized instrumental method.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support provide by the National Scientific Fund, Project NANOSORBLAB, DFNI-T01/5.

REFERENCES

- [1] EURACHEM/CITAC Guide «Quantifying Uncertainty in Analytical Measurements», Second Edition. QUAM:2000.P1.
- [2] Mladenova E.K., Dakova I.G., Tsalev D.L., Karadjova I.B. //Cent. Eur. J. Chem., 10(4), 2012, 1175-1182.
- [3] Radev Ch. Metrology and measurement technique, book 3, chapter 11 (Tsalev D.L., Simeonov V. Analytical measurements), 1st Edition, Sofia, 2012, p. 903.
- [4] BIM, GD NCM, «Chem. Measur. Ioniz. Radiat.» Dprtmnt. Analytical procedure for determination of cuprum, cadmium and plumbum in pure water by inductively coupled plazma massspectrometry (ICP-MS).

Table 1
Evaluation of combined relative uncertainties for different Hg species determined by CVG-AAS and ICP-MS

parameter	Hg species	i-Hg(II)				methyl-Hg(I)				total dissolved Hg			
	instrumental method	CVG-AAS		ICP-MS		CVG-AAS		ICP-MS		CVG-AAS		ICP-MS	
	source of uncertainty	st. u *	rel.st.u **	st. u *	rel.st.u **	st. u *	rel.st.u **	st. u *	rel.st.u **	st. u *	rel.st.u **	st. u *	rel.st.u **
rep	reproducibility (standard deviation) from the instrumental method	-	0.090 (9 %)	-	0.09 (9 %)	-	0.12 (12 %)	-	0.10 (10 %)	-	0.10 (10 %)	-	0.09 (9 %)
bracket calibration	- concentration of stock solution; - preconcentration (elution); - calibration (mass factor)	0.005 µg/l	0.41 (41 %)	0.0001 µg/l	0.05 (5 %)	0.005 µg/l	0.42 (42 %)	- 0.0001 0.01	0.0004 (0.04%) 0.0021 0.002	- 0.0001 0.01	0.0001 (0.01%) 0.0021 0.002	- 0.0001 0.01	0.0001 (0.01%) 0.0021 0.002
pH		0.05	0.00065	0.05	0.00065	0.05	0.00065	0.05	0.00065	0.05	0.00065	0.05	0.00065
s	sorbent capacity	0.1	0.02	0.1	0.02	0.1	0.02	0.1	0.02	0.1	0.02	0.1	0.02
u _c		0.42		0.11		0.44		0.10		0.10		0.092	

* - standard uncertainty;
** - relative standard uncertainty

ДИНАМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И СРЕДСТВА НЕПРЕРЫВНОГО МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Баскин З.Л.

Вятский государственный гуманитарный университет
610002, Российская Федерация, г. Киров, ул. Красноармейская, д. 26
e-mail: baskin.k-ch@baskin.ru

Из известных методов непрерывного динамического приготовления поверочных газовых смесей (ПГС) наибольшее применение получили методы смешивания газовых потоков, диффузионного и экспоненциально-сорбционного дозирования веществ. Эти методы реализованы в установках **«МИКРОГАЗ-Ф»** и **«МАКРОГАЗ Ф»**, которые обеспечивают однородность и стабильность состава ПГС в течение длительного времени, достаточного для многократной калибровки и проверки работы приборов с требуемой точностью. Применение этих установок позволяет устранить погрешности за счет адсорбции дозируемых примесей на поверхностях элементов систем пробоотбора, пробоподготовки и анализа ПГС и определять время переходного процесса от момента подачи ПГС в прибор до установления стабильных его показаний.

Высокие технические и метрологические характеристики установок **«МИКРОГАЗ-Ф»** и **«МАКРОГАЗ Ф»** достигнуты благодаря разработанным стандартным образцам – фторопластовым стабильным источникам микропотоков газов и паров СИМГП **«Микрогаз»**, применению фторопластовых элементов в газовой схеме приборов, современной элементной базе и совершенному программному обеспечению параметров и режимов работы установок.

Кирово-Чепецким филиалом ЗАО **«ИНТЕРА»** выпускается серия фторопластовых одноканальных и многоканальных динамических установок **«МИКРОГАЗ-Ф»**, предназначенных для непрерывного приготовления и дозирования ПГС при разных значениях температуры, давления и расхода газов в условиях, соответствующих рабочим. Они технологичны в изготовлении, надежны и просты в эксплуатации.

«МИКРОГАЗ-Ф» и **«МАКРОГАЗ Ф»** могут найти широкое применение при исследовании технических и метрологических характеристик химических и физических сенсоров, биологических индикаторов и анализаторов, для создания защитных атмосфер в затравочных камерах и потоков аэрозолей заданного состава.

СИМГП **«Микрогаз»** могут широко использоваться в качестве рабочих мер (мер сравнения), внутренних и внешних стандартов при повседневной автоматической проверке правильности работы газоаналитических приборов, пассивации пробоотборных линий и газовых схем анализаторов.

СИМГП **«Микрогаз»** и установки **МИКРОГАЗ-Ф»** сертифицированы Госстандартом Ростехрегулирования и включены в Госреестр средств измерений.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 224с.: ил.

DYNAMIC METHODS AND MEANS FOR PROVIDING CONTINUOUS METROLOGICAL GAS ANALYTICAL MEASUREMENTS

Baskin Z.L.

Вятский государственный гуманитарный университет
610002, Российская Федерация, г. Киров, ул. Красноармейская, д. 26
e-mail: baskin.k-ch@baskin.ru

Of the known methods of continuous dynamic preparation of calibration gas mixtures (CGM) were the most widely used methods of mixing gas flows, diffusion and sorption exponentially dispensing substances. These methods are implemented in the units «MIKROGAZ-F» and «F MAKROGAZ» which provides homogeneity and stability of CGM over a long time sufficient for multiple calibration and testing of the devices with the required accuracy. The use of these systems can eliminate errors due to adsorption of impurities on the surface dosage of elements of sampling, sample preparation and analysis of the CGM and to determine the time of the transition process from the moment the CGM instrument until a stable reading.

High technical and metrological characteristics of the plants' MIKROGAZ-F «and» MAKROGAZ-F «achieved by the developed reference materials - PTFE microstreams stable sources of gases and vapors SIMGP» Mikrogaz «, the use of PTFE components in the gas circuit devices, modern base and improved software settings and modes settings.

Kirov-Chepetsk branch of JSC «INTER» produced a series of PTFE single-channel and multi-channel dynamic installations «MIKROGAZ-F», intended for the continuous preparation and dispensing CGM at different temperatures, pressures and gas flow rates at the conditions corresponding to the workers. They practically feasible to manufacture, reliable and easy to use.

«MIKROGAZ-F» and «MAKROGAZ F» can be widely applied in the study of the technical and metrological characteristics of the physical and chemical sensors, biological indicators and analyzers for protective atmospheres in the seeding chambers and flow of a given composition of aerosols.

SIMGP «Mikrogaz» can be widely used as working measures (measures of comparison), internal and external standards in daily automated verification of the correctness of the gas analysis instrumentation, sample lines and passivation schemes gas analyzers.

SIMGP «Mikrogaz» and install MIKROGAZ-F «are certified by State Standard Rostechregulirovanie and included in the State Register of measuring instruments.

REFERENCES

[1] Baskin ZL Industrial analytical control. Chromatographic methods analysis fluorine and fluorine compounds. - M. Energoatomizdat 2008. - 224s.

СТАБИЛЬНЫЕ ИСТОЧНИКИ МИКРОПОТОКОВ ГАЗОВ И ПАРОВ СИМГП «МИКРОГАЗ»

Баскин З.Л.

Вятский государственный гуманитарный университет
610002, Российская Федерация, г. Киров, ул. Красноармейская, д. 26
e-mail: baskin.k-ch@baskin.ru

«Микрогаз» – фторопластовые диффузионные дозаторы, стабильные источники микропотоков газов и паров для аналитических целей.

«Микрогаз» изготавливают прессованием и экструзией из фторопластов-4 и 4Д и выдувной экструзией из плавких фторопластов-4МБ, 50, 40ЛД и других в форме проницаемых трубок и ампул и непроницаемых сосудов с проницаемыми мембранами.

«Микрогаз» обеспечивает: единство измерений, заданную концентрацию анализируемых компонентов в газовой смеси с требуемой точностью, стабильность состава полученной смеси в течение длительного времени, гомогенность состава смеси, получение газовых смесей в количествах, достаточных для многократных проверок и исследования сорбентов, устранение вредных проявлений адсорбции на поверхности элементов газовых схем, возможность, приготовления газовых смесей при различных температурах, давлениях и расходах газа-разбавителя.

«Микрогаз» могут быть использованы для дозирования микропотоков низкокипящих и высококипящих углеводородов, их галоидопроизводных, серосодержащих соединений, окислов азота и углерода, аммиака, хлора, хлористого водорода, фтористого водорода и других веществ, не взаимодействующих с фторполимерами.

«Микрогаз» градуируют гравиметрическим, кондуктометрическим и другими инструментальными методами. Основная погрешность при индивидуальной градуировке от 0,5 до 10%, при групповой – от 10 до 20%. Диапазоны дозирования – от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ г/ч. Температурный диапазон применения от минус 50°C до плюс 250°C. Масса от 5 до 200 г. Размеры ампул «Микрогаз»: диаметр 10 и 15 мм, длина 100 и 150 мм, толщина стенки- 0,5 – 1,0 мм.

«Микрогаз» позволяют упростить, автоматизировать и проводить в условиях, соответствующих рабочим, проверку и градуировку газоаналитических приборов, исследовать сорбционные свойства сорбентов, непрерывно приготавливать газовые смеси с известным содержанием примесей в климатических и затравочных камерах при исследовании технических и метрологических характеристик химических, физических и биологических сенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Баскин З.Л. Промышленный аналитический контроль. Хроматографические методы анализа фтора и его соединений. – М.: Энергоатомиздат, 2008. – 224с.: ил.

STABLE SOURCE MIKROFLOWS GASES AND VAPORS SIMGP «MIKROGAZ»

Baskin Z.L.

Вятский государственный гуманитарный университет
610002, Российская Федерация, г. Киров, ул. Красноармейская, д. 26
e-mail: baskin.k-ch@baskin.ru

«Mikrogaz» –fluoroplastes diffusion dispensers, stable sources of microflows gases and vapors for analytical purposes.

«Mikrogaz» is made by pressing and extrusion of fluoroplastes-4 and 4D and extrusion blowing of fuses fluoroplasts-4MB, 50, 40LD and the other in the form of tubes and vials of permeable and impermeable vessels with permeable membranes.

«Mikrogaz» provides: traceability, predetermined analyte concentration in the gas mixture components with the required precision, the stability of the resulting mixture for a long time,

homogeneity of the mixture, the resulting gas mixtures in amounts sufficient for multiple tests and studies sorbents eliminate harmful manifestations of surface adsorption gas circuit element, the possibility cooking gas mixtures at different temperatures, pressure and flow rate of the diluent gas.

«Mikrogaz» can be used for metering microflows and high-boiling hydrocarbons of haloid, sulfur compounds, nitrogen oxides and carbon, ammonia, chlorine, hydrogen chloride, hydrogen fluoride and other substances which do not react with the fluoropolymer.

«Mikrogaz» graduate gravity, conductometric and other instrumental methods. The main error of the individual calibration of from 0.5 to 10% for group - from 10 to 20%. Dosage ranges - $1 \cdot 10^{-5}$ to $1 \cdot 10^{-2}$ g / hr Operating temperature range from -50 ° C to 250 ° C. Weight from 5 to 200 g Size vials «Mikrogaz»: diameter of 10 mm and 15 mm, length 100 mm and 150 mm, wall thickness 0.5-- 1.0 mm.

«Mikrogaz» simplify, automate, and carried out under conditions that meet the work, verification and calibration of gas analytical instruments, to investigate the sorption properties of the sorbent continuously for $r = \log$ gas mixtures with known amounts of impurities in the climate and seed cells in the study of the technical and metrological characteristics of the chemical, physical and biological sensors.

REFERENCES

[1] Baskin ZL Industrial analytical control. Chromatographic methods analysis fluorine and fluorine compounds. - M. Energoatomizdat 2008. - 224s.

ВОПРОСЫ СТАНДАРТИЗАЦИИ МЕТОДОВ ИЗМЕРЕНИЙ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Игнатенко Т.И.¹, Котляревская Э.Н.²

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Росийская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
¹тел.: +7 343 228-18-90 e-mail: spectral@icrm-ekb.ru
²тел.: +7 343 228-18-97 e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

В соответствии с Законом «О техническом регулировании» [1] целями стандартизации являются обеспечение конкурентоспособности и качества продукции (работ, услуг), единства измерений, рационального использования ресурсов, взаимозаменяемости технических средств и материалов, сопоставимости результатов испытаний, подтверждения соответствия продукции (работ, услуг) установленным требованиям.

Институт имеет давние традиции в области стандартизации методов количественного химического анализа материалов черной металлургии. Так, в 1972 г. была создана лаборатория стандартизации, которая являлась, в частности, разработчиком государственных стандартов на методы химического анализа руд. Эти документы до сих пор успешно применяются на предприятиях отрасли.

Большое внимание уделялось стандартизации методов спектрального анализа материалов черной металлургии. Сотрудники института принимали активное участие в разработке ГОСТ 28033–89 «Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа».

В 1980 г. при пересмотре ГОСТ 18895–73 «Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа» институтом были проведены межлабораторные сличительные испытания (МСИ) с участием ведущих предприятий отрасли. По результатам МСИ были установлены показатели и нормативы контроля точности для основных элементов, контролируемых в сталях. В дальнейшем институт принимал участие в разработке следующей (1997 г.) редакции этого стандарта.

В связи с совершенствованием спектрального оборудования, расширением аналитических возможностей приборов, а также с возросшими требованиями к качеству материалов черной металлургии в ГОСТ 18895-97 [2] были расширены диапазоны массовой доли определяемых элементов и включены дополнительные элементы.

В 2010 г. в соответствии с Программой национальной стандартизации институтом разработан ГОСТ Р 54153-2010 «Сталь. Метод атомно-эмиссионного анализа». Он заменил на территории РФ широко применявшийся на предприятиях металлургического и машиностроительного комплексов ГОСТ 18895–97 [2]. В новом стандарте расширены диапазоны измерений массовой доли всех элементов по сравнению с ГОСТ 18895–97 [2]. Кроме того, дополнительно включены такие элементы как алюминий кислоторастворимый, свинец, олово, цинк, сурьма, висмут, кальций, азот, магний и церий. Метрологическая часть стандарта приведена в соответствие с современными требованиями к представлению показателей и нормативов контроля точности, организации процедуры оперативного контроля и статистического анализа результатов измерений [3, 4].

Принимая во внимание, что многие предприятия черной металлургии, а также других отраслей промышленности используют метод рентгенофлуоресцентного анализа при определении химического состава чугунов, возникла необходимость в установлении единых требований к проведению химического анализа чугунов рентгенофлуоресцентным методом, а также в установлении единых требований к точности измерений. Институтом в 2012 г. разработан национальный стандарт ГОСТ Р «Чугун. Метод рентгенофлуоресцентного анализа», который предусматривает возможность анализа широкого круга марок чугунов, включая легированные чугуны с высоким содержанием хрома, никеля и меди. К настоящему времени закончено его общественное обсуждение и документ готовится к изданию.

Являясь головной организацией метрологической службы в отрасли, метрологическая лаборатория института с 1975 г. на протяжении более десяти лет проводила метрологическую экспертизу всех проектов стандартов на материалы черной металлургии и методы их количественного химического анализа.

Это позволяло решать ряд задач, повышая тем самым метрологический уровень стандартов, а именно:

- унифицировать требования к метрологическим разделам стандартов на методы анализа;
- обеспечить корректность назначения нормативов контроля точности результатов анализа;
- установить степень обеспеченности методик стандартными образцами;
- согласовать требуемую и гарантируемую методиками анализа точность, и как следствие установить обоснованность требований к качеству материалов.

Однако в 90-е гг. деятельность по стандартизации в стране практически прекратилась, и лишь в последнее десятилетие с выходом закона «О техническом регулировании» [1] она начала возрождаться, в том числе и в институте.

Располагая значительной базой данных по точности анализа сырья и материалов металлургического производства, институт большое внимание уделяет оценке и нормированию точности методик измерений, применяемых в отрасли. На этой основе установлены нормы точности практически для всех металлургических материалов.

Разработан и с 1 января 2012 г. введен в действие ГОСТ Р 54569-2011 «Сталь, чугун, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа».

В 2010 г. институт по инициативе группы «Магнезит» приступил к разработке национального стандарта «Огнеупоры. Химический анализ рентгенофлуоресцентным методом», модифицированного со стандартом ISO 12677-2011 «Химический анализ огнеупоров рентгенофлуоресцентным методом (XRF) – Метод плавлено-литых дисков». С этой целью был выполнен и зарегистрирован аутентичный перевод стандарта ISO 12677-2011.

Поскольку большинство российских предприятий, анализирующих огнеупоры рентгенофлуоресцентным методом, используют в качестве пробоподготовки метод прессования, стандарт был дополнен разделом, в котором приведен алгоритм подготовки прессованных проб.

В стандартах РФ на методы химического анализа традиционно приводится раздел, регламентирующий контроль качества результатов измерений. Для установления нормативов точности институтом были проведены межлабораторные сличительные испытания. В МСИ приняли участие ведущие предприятия поставщиков и потребителей огнеупоров, которым были разосланы образцы для контроля и техническое задание на проведение эксперимента. По результатам проведенной работы оценены показатели точности для основных контролируемых в огнеупорах компонентов. Полученные значения сопоставлены с точностными характеристиками метода, приведенными в стандарте ISO 12677-2011. Несмотря на то, что в ряде случаев подготовка проб на предприятиях РФ и за рубежом различались, результаты оказались сопоставимы. На базе обобщенных данных назначены нормативы контроля качества результатов измерений, которые включены в стандарт. Окончательный проект стандарта находится в Росстандарте на утверждении.

Работы по стандартизации будут продолжены. В частности, намечена разработка национальных стандартов на методы анализа огнеупоров и огнеупорного сырья (взамен ГОСТ 2642.0 - ГОСТ 2642.15), а также расширение номенклатуры выпускаемых СО огнеупорных материалов для метрологического обеспечения указанных методов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Федеральный закон от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании».

[2] ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа.

[3] ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 - 5725-6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов

измерений. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

[4] РМГ 76–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ, 2006.

THE PROBLEMS OF STANDARDIZATION OF MEASURING METHODS OF QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS OF METALLURGICAL MATERIALS

Ignatenko T.I., Kotlyarevskaya E.N.

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM)
13-a, Ulyanovskaya str., Yekaterinburg, Russia, 620057
¹тел.: (343) 228-18-90 e-mail: spectral@icrm-ekb.ru
²тел.: (343) 228-18-97 e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

The activity of the Institute for Certified Reference Materials in the sphere of standardization of measuring methods of quantitative chemical analysis of metallurgical materials is stated.

The results of this activity during the last years have been examined.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ СОЗДАНИЯ МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

Казанцев В.В., Васильев А.С.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д.4,
тел: + 7 343 355-48-85 e-mail: kazantsev@uniim.ru

1 На основе современных требований промышленности и технических возможностей средств измерений (СИ), в том числе включенных в Госреестр утвержденных типов СИ, проведен анализ потребностей и возможностей создания нового поколения СО, аттестованными характеристиками которых являются химический состав покрытия, толщина, поверхностная и удельная плотность покрытий. В этот перечень не включены такие свойства покрытий, как адгезия, пористость, электропроводность и др., методы контроля которых предусмотрены НД [1].

2 Рассмотрена современная измерительная база в области измерений параметров покрытий, при этом отмечается ее постоянное совершенствование, в частности создаются современные высокоточные анализаторы, толщиномеры покрытий, измерители поверхностной плотности покрытий, которые охватывают все известные покрытия, при этом очевидна тенденция создания приборов, позволяющих выполнять измерения не только однослойных и однокомпонентных, но и многослойных, а также двух и трехкомпонентных покрытий, измеряющих одновременно толщину и поверхностную плотность (ПП) покрытий. Кроме того улучшаются такие характеристики СИ, как локальность измерений, которая достигает $0,1 \text{ мм}^2$, что устанавливает повышенные требования к локальности площади, на которой установлены аттестованные значения и неравномерность покрытия.

Учитывая значительную, все возрастающую стоимость СИ и необходимость в связи с этим их эффективного использования, проведен анализ методов и средств создания многопараметрических СО покрытий и приведены примеры создания таких СО.

3 Рассмотрена имеющаяся эталонная база, которая включает:

- государственный первичный специальный эталон единицы ПП покрытий ГЭТ 168-2010, возглавляющий государственную поверочную схему, регламентированную [2];
- государственные эталоны единицы длины в области измерений толщины покрытий в диапазоне (1-20000) мкм, регламентированные [3];
- государственные эталоны единицы длины в области измерений толщины покрытий в диапазоне (0,002-1,000) мкм, регламентированные [4];
- комплекс утвержденных типов СО поверхностной плотности покрытий;
- имеющиеся типы мер толщины покрытий, включенные в Госреестр СИ;
- методы и средства измерений химического состава покрытий.

4 Имеющиеся эталоны позволяют при совместном применении проводить аттестацию СО как по толщине, так и поверхностной плотности покрытий в широком диапазоне значений при этом необходимым условием является обеспечение требований, предъявляемых методом, на котором основан эталон, к исходному материалу СО (геометрические размеры, шероховатость и неплоскостность основания и покрытия и т.п.). Проблема применения этих эталонов состоит в том, что одна поверочная схема [2] содержит в качестве рабочих эталонов СО, а две другие [3,4] - меры, что в определенной степени не позволяет оформлять единый документ, например, паспорт на СО.

Что касается технической реализации, то на примере образцов в виде никелевого покрытия, показана возможность передачи единиц и аттестации СО в значениях ПП и толщины покрытия с использованием эталонов, применение которых регламентировано [2, 3].

В таблице 1 приведены значения поверхностной плотности никелевого покрытия, нанесенного способом катодного восстановления на образцы из стали, измеренные на ГЭТ 168-2010 (ФГУП «УНИИМ»), и толщины никелевого покрытия, измеренные на эталоне 1-го разряда (ФГУП «ВНИИМС»), а также расчетные значения толщины никелевого покрытия, полученные по измеренным значениям поверхностной плотности никелевого покрытия с использованием справочного значения плотности никеля.

Таблица № 1

Значения поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия на стали

Номер СО (меры)	Значение ПП покрытия, г/м ²	Относительная погрешность измеренного значения ПП, % (P=0,95) (±)	Расчетное значение толщины покрытия при $\gamma=8,90$ г/см ³ , мкм	Измеренное значение толщины покрытия, мкм	Относительная погрешность измеренного значения толщины покрытия, % (P=0,95) (±)	Относительное отклонение расчетного значения толщины покрытия от измеренного, %
128	19,05±0,49	2,6	2,14±0,06	2,18±0,004	0,18	-1,8
112	55,89±0,73	1,3	6,28±0,08	6,09±0,18	3,0	3,0
113	99,4±1,6	1,6	11,17±0,18	10,89±0,67	6,0	2,5
86	137,7±2,8	2,0	15,47±0,30	15,27±0,11	0,7	1,3

Анализ представленных данных показывает:

- удовлетворительную согласованность расчетного и измеренного значений толщины никелевого покрытия в пределах погрешности измерений, а также с учетом того, что расчетное значение толщины покрытия получено с использованием справочного значения плотности никеля, равного 8,90 г/см³ [1, 5]. Отклонение расчетного значения толщины покрытия от измеренного составляет от минус 1,8 до 3 %;

- близкий уровень погрешности расчетных и измеренных значений толщины никелевого покрытия, которые составляют ±(1,3-2,6) % в случае расчетных значений и ±(0,18-6,0) % в случае измеренных значений.

5 Создание СО двухкомпонентных покрытий, аттестованных по химическому составу и поверхностной плотности покрытия рассмотрено на примере СО покрытия сплавом пермаллой на кремнии (81 % никеля и 19 % железа), (ГСО 9938-2011 и ГСО 9939-2011).

Рассмотрены результаты измерений ПП покрытия с использованием ГЭТ 168-2010 и химического состава с использованием химического метода и рентгенофлуоресцентного с применением измерительного блока на рентгеновской трубке, входящего в состав ГЭТ 168-2010.

Анализ представленных данных показывает:

- согласованность в пределах погрешности результатов измерений химического состава покрытия химическим и рентгенофлуоресцентным методами и близость к заданному значению состава сплава пермаллой, который установлен сертификатом на использованную при изготовлении образцов мишень из указанно сплава;

- возможность использования рентгенофлуоресцентного метода для определения химического состава материала двухкомпонентного покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля
- [2] ГОСТ Р 8.612-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений поверхностной плотности покрытий в диапазоне от 0,0001 до 1,000 кг/м²
- [3] Р 50.2.006-2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений толщины покрытий в диапазоне от 1 до 20000 мкм
- [4] МИ 1950-88 Рекомендация. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений толщины особо тонких покрытий в диапазоне (2-1000) нм
- [5] K.C. Mills, Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys, Woodhead Publishing Ltd, Abington, 2002, 244 с.

THE METHODS AND TOOLS STUDY FOR PRODUCING MULTI-PARAMETER REFERENCE MATERIALS OF COMPOSITION AND PROPERTIES OF THE COATINGS

Kazantsev V.V., Vasilyev A.S.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4
tel: + 7 343 355-48-85 e-mail: kazantsev@uniim.ru

The analysis, based on the modern requirements of industry and the technical capabilities of measuring instruments, of needs and opportunities of a new generation RM with such certified values as chemical composition, thickness, surface and specific density of coatings.

Reviewed the current measurement basis of measurements of coatings, including modern high-precision analyzers and thickness meters, instruments that perform measurements of multilayer and two and three-component coatings.

The analysis of methods and tools for creating multi-parameter RM of coatings for efficient use of expensive measurement instruments, also provided examples of creating such RM.

Reviewed primary standards of the surface density unit and thickness of coatings [1, 2, 3, 4]. Presented results of experimental comparison of the calculated and measured value of nickel coating thickness showed that both values are conformed in the range of error of a measurement.

Created 2 CRM (GSO 9938-2011 and GSO 9939-2011) of surface density of permalloy coating on silicium, results of measurement of the surface density and chemical composition of permalloy coating using a X-ray fluorescence analysis are considered.

REFERENCES

- [1] GOST 9.302-88 Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods
- [2] GOST R 8.612-2011 State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for means of measuring the surface density of coating in the range from 0,0001 to 1,000 kg/m²
- [3] R 50.2.006-2001 State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for means of measuring the thickness of coating in the range from 1 to 20000 μ m
- [4] MI 1950-88. Recommendation. State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for means of measuring the thickness of especially thin coating in the range (2-1000) nm
- [5] K.C. Mills, Recommended Values of Thermophysical Properties for Selected Commercial Alloys, Woodhead Publishing Ltd, Abington, 2002, 244 с.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАССЫ ТЯЖЕЛОГО ЭЛЕМЕНТА В МИШЕНИ

Лещенко Ю.И., Лещенко А.Ю., Кушнир Ю.А., Романовский В.С.

ОАО «Государственный научный центр –
Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
433510, Российская Федерация, Ульяновская область, г. Димитровград-10
тел. +7 908 488 2322; e-mail: lyu-dim@mail.ru

В настоящее время развиваются реакторные методы получения изотопов различных химических элементов в массовом количестве. В общих чертах данный процесс представляет собой облучение мишени с необходимыми исходными изотопами в реакторе, и последующую переработку облучённого материала с выделением необходимого изотопа. Например, мишень для наработки калифорния, одного из самых дорогих и широко используемых в промышленности и науке элементов, представляет собой смесь окиси тяжелого элемента (например, плутоний, америций, кюрий) и легкого элемента матрицы (алюминий). Необходимой мерой безопасности при выборе режима облучения мишени является контроль качества изготовления сердечников из смеси АТЭО, а также сборки сердечников в капсуле мишени до установки её на облучение в реактор. Главное требование – равномерность распределения плотности тяжелого элемента (ТЭ) в матрице с определённым заданным содержанием ТЭ. Для измерения должен использоваться неразрушающий метод анализа (НРА), не нарушающий целостность самой мишени или сердечника.

В ОАО «ГНЦ НИИАР» создана методика измерения распределения поверхностной плотности ТЭ в мишени.

Принцип, положенный в основу методики, заключается в измерении спектра коэффициента пропускания $T(E)$ для пучка рентгеновского излучения (РИ), проходящего через мишень. Массу ТЭ определяют с использованием данных массового коэффициента ослабления гамма излучения ТЭ и матрицей, входящими в состав мишени. В качестве источника рентгеновского излучения (РИ) используется радиоизотопный источник на основе изотопа ^{55}Fe [1].

При этом методика подразумевает использование двух способов определения массы ТЭ.

В первом способе, описанном в [2], спектр $T(E)$ анализируется в достаточно широком диапазоне энергий от 70 до 170 кэВ. При этом для каждого канала анализатора вычисляется плотность ρ (или поверхностная плотность $\rho \cdot x$) тяжёлого элемента:

$$\rho \cdot x = \ln(T/\mu), \quad (1)$$

где μ есть полное сечение взаимодействия гамма излучения с материалом ТЭО, измеренное в специальном измерении с контрольным образцом.

Второй способ, который возможно реализовать при использовании ОЧГ ППД в качестве детектора, предполагает использование достаточно узкой области спектра, расположенной выше и ниже энергии К-края в энергетической зависимости массового коэффициента ослабления фотонов этим тяжёлым элементом. Специальный анализ части спектра $T(E)$, расположенной в достаточно узкой области энергий, заключается в определении энергетической зависимости коэффициентов пропускания при энергиях выше (T_U) и ниже (T_L) энергии К-края, а также определения их отношения (T_L/T_U) при энергии К-края. Это позволяет определить абсолютное значение концентрации ρ тяжёлого элемента:

$$\rho = (\ln T_U - \ln T_L) / \Delta\mu, \quad (2)$$

где $\Delta\mu$ - разность массовых коэффициентов ослабления выше и ниже энергии К-края.

При реализации обоих методов особое внимание уделено разработке и контрольных образцов (КО) и метрологическим исследованиям методик с использованием комплектов контрольных образцов. Проблема создания контрольных образцов из уникальных материалов, используемых в мишенях, для производства калифорния, таких как плутоний, америций, кюрий (причём используются тяжёлые изотопы этих элементов) заключается в дороговизне этих материалов, особом способе учёта этих ЯМ, а также их особой радиационной опасности. Поэтому целесообразно в начальный период отработки методического и программного обеспечений разработать контрольные образцы концентрации ТЭ сердечников из тяжёлых элементов – заменителей, таких, например, как свинец, в том числе в форме окиси.

Были разработаны, прошли метрологические испытания и аттестованы следующие КО концентрации ТЭ:

Наборы КО из металлических фольг свинца и урана по типу АКНТ;

Наборы КО, представляющих цилиндрическую конструкцию-сочетание фольг из свинца (различной толщины) и цилиндра из металлического алюминия;

Наборы сердечников (ф9,1 мм, длиной 16-25 мм) из 6 смесей порошкового алюминия АП4 и окиси свинца (типа $AlxPbO$). Сердечники с содержанием окиси свинца 0-5% приготовлены по технологии изготовления сердечников из окиси кюрия, включающей операции смешивания порошков, прессования и спекания сердечников.

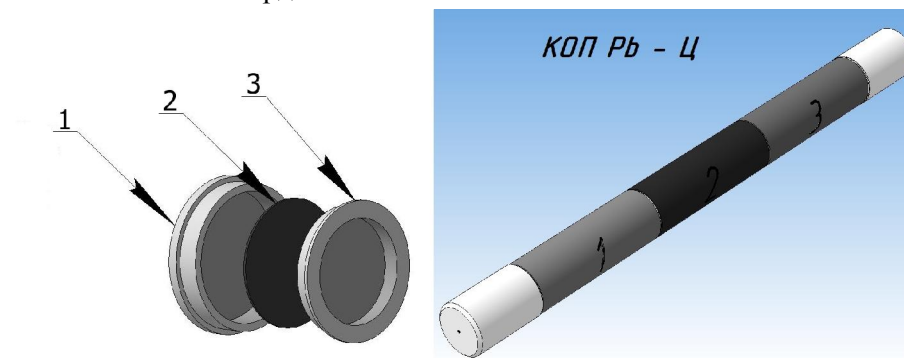


Рис. 1. Стандартные образцы из фольги свинца типа АКНТ (слева) и цилиндрического типа с фольгой свинца вокруг алюминиевого стержня (справа).

Техническим средством реализации методики измерения распределения содержания ТЭ в сердечнике является сканирующий автоматизированный гамма спектрометр на базе ОЧГ ППД и цифровой анализатор типа DSPEC jr 2,0 фирмы ORTEC. Сканирование объектов осуществляется с помощью шагового привода.

В методике используется как штатное программное обеспечение (ПО) фирмы ORTEC типа MAESTRO, прилагаемое с анализатором, так и специальное ПО SPC, в котором реализовано управление анализатором и шаговым приводом, а также обработка спектров, измеренных при сканировании объекта. Обработка спектров прошедшего через сердечник (мишень) излучения позволяет вычислить коэффициенты пропускания рентгеновского излучения с учётом: формы комптоновского рассеянного гамма излучения источника РЖ55, спектра собственного гамма излучения изотопов ТЭ, спектра флуоресцентного излучения ТЭ, гамма фона окружающей среды.

Указанные технические и метрологические средства позволили провести комплексные исследования результатов измерения локальной массы свинца (способом радиационной плотнометрии) и поверхностной плотности свинца (способом радиационной плотнометрии по К-краю) с помощью контрольных образцов [2]. На рисунке 2 показана зависимость измеренной методом анализа К-края в спектре $T(E)$ поверхностной плотности фольг набора КОПРв от образцовой.

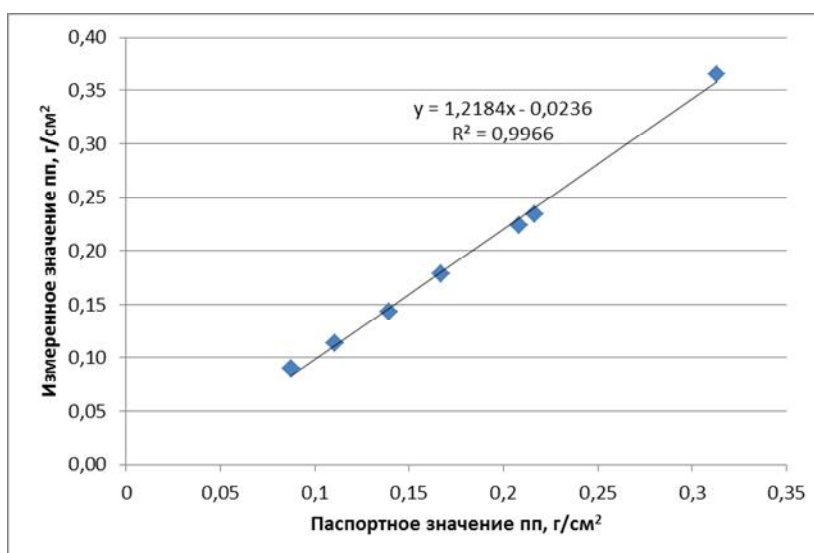


Рис. 2. Измерения поверхностной плотности КОПРб методом К-края.

Проведённые метрологические исследования методики, которая включает два метода радиационной плотнометрии (для измерения характеристик тяжёлых элементов в реакторных мишенях) показали, что существует хорошая возможность для их успешной реализации. Использование спектрометра с ОЧГ ППД за счет высокого разрешения позволяет проводить измерения с хорошей точностью. А источник просвечивания - радиоизотопный источник на основе изотопа ⁵⁵Fe - является универсальным средством для измерения массы любого ТЭ, таким образом, избавляя от использования для каждого химического элемента индивидуального набора радиоактивных источников при измерении концентрации или поверхностной плотности по К-краю.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] http://www.nucleide.org/DDEP_WG/Nuclides/Fe-55_tables.pdf: Схемы распада Fe-55.
[2] Лещенко Ю.И., Лещенко А.Ю., Романовский В.С., Леоненко Д.А., Леоненко А.А. Новая реализация старого метода просветки для измерения массы урана в мишенях. III Всероссийская научно-техническая конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», сборник трудов. Екатеринбург, Российская Федерация, 2011 г.

TECHNIQUE FOR THE HEAVY ELEMENT MASS DISTRIBUTION MEASUREMENT IN THE TARGET

Leshchenko Yu.I., Leshchenko A.Yu., Kushnir Yu.A., Romanovsky V.S.

JSC «State Scientific Center – Research Institute of Atomic Reactors»
433510, Russian Federation, Ulyanovsk region, Dimitrovgrad-10
tel.: +7 908 488 2322; e-mail: lyu-dim@mail.ru

At present, the methods are being developed to produce isotopes of various chemical elements in the reactor in bulk quantity. The process is basically irradiation of a target with the required original isotopes and subsequent reprocessing of the irradiated material with the extraction of the required isotope. For example, a target for accumulation of californium, one of the most expensive elements widely used in industry and science, is a mixture of heavy element oxide (e.g., plutonium, americium, curium) and matrix light element (aluminum). The mandatory safety measure in choosing the target irradiation mode is quality control of the AIHEO- containing fuel meat fabrication, as well as the fuel meat assembly in the target capsule, before installing it into the reactor for irradiation. The key requirement is the uniformity of the heavy element (HE) density distribution in the matrix with the required HE content. The measurement should be based on non-destructive assay (NDA) that does not violate the integrity of the target or fuel meat.

A measurement technique for the surface density distribution of the HE in the target has been developed at JSC «SSC RIAR».

The basic principle of the technique is measurement of transmission coefficient spectrum $T(E)$ for the X-ray beam passing through the target. The HE mass is determined using the mass coefficient of the gamma-ray attenuation of HE and matrix contained in the target. A ^{55}Fe -based radioisotope source is used as the X-ray source [1].

At the same time, the technique presupposes the use of two methods of the HE mass measurement.

The first method [2] analyzes spectrum $T(E)$ in a rather wide range of energies from 70 up to 170keV. In this case, density ρ (or surface density $\rho \cdot x$) of the HE is determined for each analyzer's channel:

$$\rho \cdot x = \ln(T/\mu), \quad (1)$$

where μ is the full cross-section of the interaction of gamma-ray with the HE oxide material measured specifically using a reference sample.

The second method can be implemented using a high-purity germanium semiconductor detector. It presupposes the use of rather narrow spectrum region higher or lower than the energy of K-edge being in the energy dependence of the photon attenuation mass coefficient by this heavy element. A special analysis of the spectrum $T(E)$ part located in a rather narrow energy region lies in the determination of the energy dependence of the transmission coefficients at the energies higher (T_U) and lower (T_L) than the K-edge energy as well as their correlation (T_L/T_U) at the K-edge energy. It allows determination of the absolute value of the ρ concentration of the heavy element:

$$\rho = (\ln T_U - \ln T_L) / \Delta\mu, \quad (2)$$

where $\Delta\mu$ is the difference of the mass attenuation coefficients higher and lower than the K-edge energy.

When implementing two methods, particular attention is paid both to the development of reference samples (RS) and metrological study of the techniques using the sets of reference samples. The thing is that the reference samples are made from unique materials used in the targets for californium production. These materials: plutonium, americium, curium (with the use of heavy isotopes of these elements) are quite expensive, they require specific method of accounting and are of peculiar radiation hazard. That is why, at the beginning of processing of methodical support and software, it is reasonable to develop the reference samples of HE concentration containing HE – substitutes such as lead, for example, including the oxide form.

The following RS of HE concentration have been developed, metrologically tested and certified:

The sets of RS containing lead and uranium metal foils by the AKNT type;

The sets of cylinder-type RS are the mixture of lead foils (of various thickness) and a cylinder made of metallic aluminum;

The sets of the fuel meats (ф9.1 mm, 16-25 mm in length) containing 6 mixtures of powder aluminum AP4 and lead oxide (AlxPbO). The fuel meats containing 0-5% lead are fabricated on the basis of the fuel meat fabrication technique using curium oxide including mixing the powders, pressing and sintering the fuel meats.

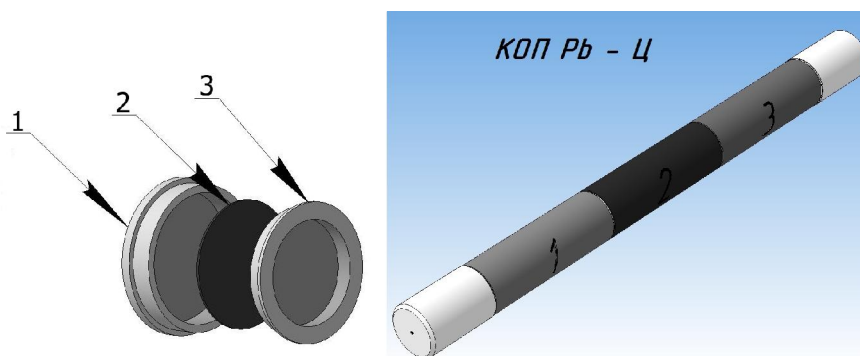


Figure 1. Reference samples of AKTN lead foil (left) and of cylinder-type with the lead foil around the aluminum rod (right).

A technical means to measure the HE content distribution in the fuel meat is scanning automated gamma-ray spectrometer based on a high-purity germanium semiconductor detector and a digital DSPEC jr 2,0 analyzer by ORTEC. The objects are scanned using a stepping drive.

The method uses both standard MAESTRO software by ORTEC provided with the analyzer and specific SPC software to control the analyzer and stepping drive and process the spectra measured during the scanning of the object. Processing of the irradiation spectra passing through the fuel meat (target) allows determination of the irradiation transmission coefficient taking into account the form of Compton gamma-ray scattering of RZh55 source, the spectrum of the self gamma-ray of HE isotopes, fluorescent radiation spectrum of the HE and gamma-background of the environment.

The above technical and metrological means allowed a comprehensive study of the results of the lead local mass (radiation densitometry) and surface lead density (radiation densitometry by K-edge) measurements using the reference samples [2]. Figure 2 shows the dependence of the surface density of the ERSPb (Enterprise Reference Sample) set foils measured by the K-edge in T(E) spectrum analysis versus the reference one.

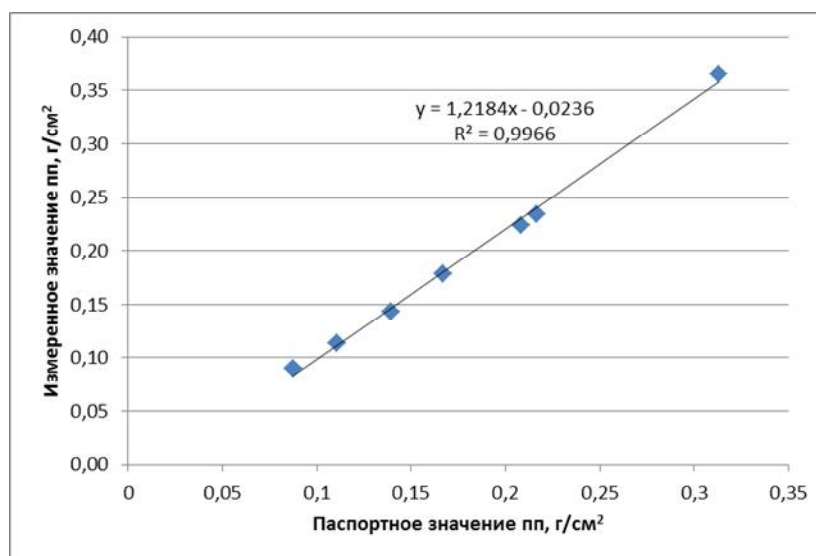


Figure 2. Measurement of the ERSPb surface density using K-edge method.

The metrological study of the technique that includes two methods of radiation densitometry (to measure characteristics of the heavy elements in the reactor targets) shows a favorable opportunity for their successful implementation. A spectrometer based on a high-purity germanium semiconductor detector due to the high resolution can be used for high-accuracy measurements. A transmission source being a ^{55}Fe -based radioisotope source is a unique tool for any HE mass measurement. Thus, there is no need in using an individual set of radioactive sources for each chemical element in the measurement of concentration or surface density by K-edge.

REFERENCES

- [1] http://www.nucleide.org/DDEP_WG/Nuclides/Fe-55_tables.pdf: Fe-55 Decay Schemes.
- [2] Leshchenko, Yu.I., Leshchenko, A.Yu., Romanovsky, V.S., Leonenko, D.A., Leonenko, A.A. New Implementation of the Old Method of Transmission for Uranium Mass Measurement in the Targets. III All-Russian Scientific Conference «Standard Samples in Measurement and Technologies», Proceedings. Yekaterinburg, Russian Federation, 2011.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВОГО РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО МИКРОАНАЛИЗА ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Павлова Л.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии СО РАН
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А,
тел. +79149390838, e-mail: pavpla@igc.irk.ru

Проблемы наличия и создания высококачественных образцов сравнения известны всем аналитикам. Общеизвестно, что требования к СО для разных методов анализа значительно различаются. Требование однородности распределения элементов в СО является одним из самых важных для всех видов анализа и особенно для микроанализа. Важным фактором правильного использования СО является знание форм вхождения элемента в состав СО, а также четкое представление о морфологии материала СО.

Порошковые СО состоят из частиц разных размеров и разных составов. СО типа стекол, сплавов и т.п. также могут быть неоднородны. При использовании СО для микроанализа важна однородность не только на макро-, но и на микроуровне, особенно, когда локальность метода составляет 10^{-13} г вещества как, например, при электронно-зондовом рентгеноспектральном микроанализе (РСМА).

Контроль однородности можно проводить разными способами. Одним из приемлемых и относительно доступных способов такого контроля является электроннозондовый рентгеноспектральный микроанализ [1].

Если качество СО для массовых анализов МОЖНО оценивать методом РСМА, то качество СО для РСМА НЕОБХОДИМО оценивать этим методом, потому что однородность на микроуровне в этом случае является, пожалуй, доминирующей [2].

Размеры и форма частиц или неоднородностей, из которых состоит СО, также оцениваются методом РСМА как на электронных микроскопах так и на микроанализаторах во вторичных и обратно рассеянных электронах. Изучение изображений поверхности сплавов, минералов, стекол и других веществ в электронах позволяет выявить зональность и включения в образцах (рис. 1), а для порошковых материалов – оценить как крупность, так и распределение зерен (крупных-мелких-пыль а также тяжелых и легких) [3, 4] (рис. 2).

На рис.1 приведено изображение поверхности золото-серебряного сплава, неоднородного по содержанию основных элементов и с включениями других минералов

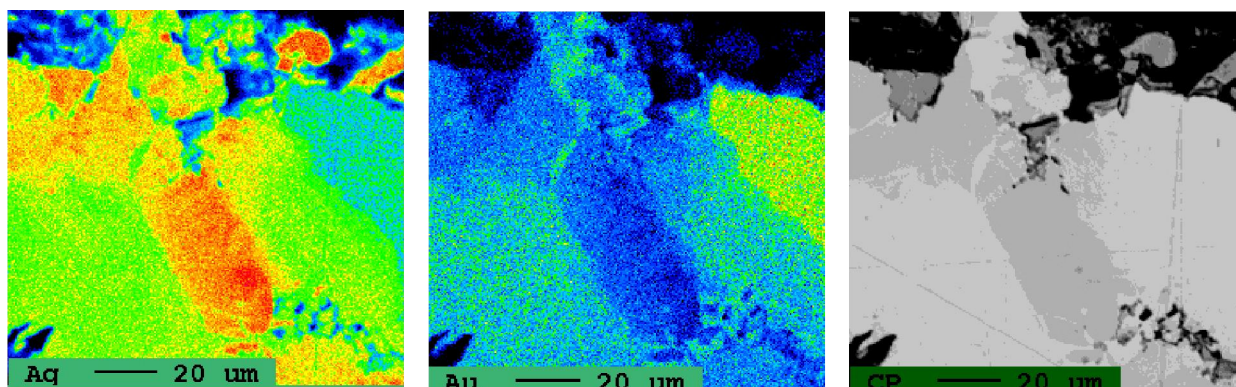


Рис. 1. Изображение поверхности сплава золота с серебром площадью 130х130 мкм в рентгеновских лучах серебра (Ag) и золота (Au) а также в обратно рассеянных электронах (СР).

На рис. 2 хорошо просматриваются 1) неправильная форма частиц, из которых состоят СО; наличие частиц разного размера в каждой фракции; 2) наличие тяжелых частиц (с высокими порядковыми номерами) ярко белых на изображении; 3) наличие пылеобразных частиц в каждой фракции и на поверхности более крупных частиц; 4) наличие конгломератов частиц, состоящих из тяжелых (белые) и легких (более темные части) областей.

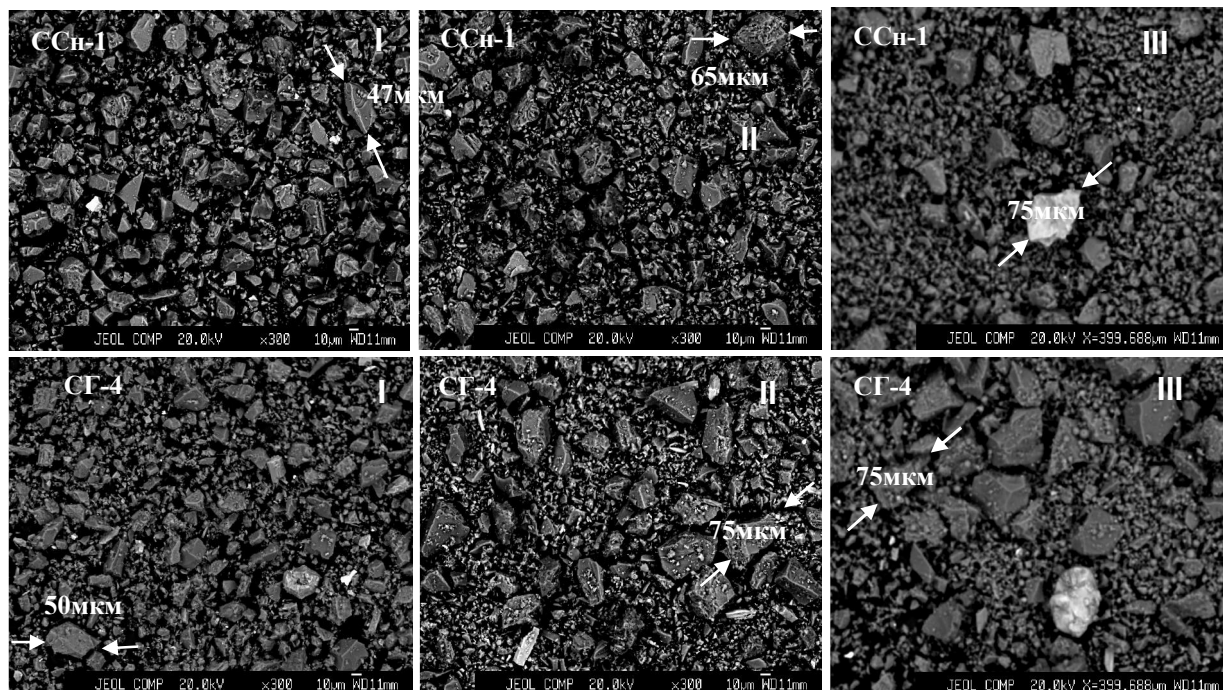


Рис. 2. Материал разных фракций (I (<40 мкм), II (40-50 мкм) и III (50-60 мкм)) стандартных образцов СГ-4 и ССн-1. Изображение в обратно рассеянных электронах (COMP) при увеличении 300-крат.

Условия измерения: ускоряющее напряжение в киловольтах (kV), кратность увеличения (x), масштабная линейка в микронах (µm) и фокусное расстояние в миллиметрах (mm).

С точки зрения возможности растворения СО (при анализе из растворов) большое значение имеет знание форм вхождения элементов в состав СО. Методом РСМА можно оценить, в соединении с какими элементами находится искомый элемент. Определение химического состава интересующего нас зерна, необычной области на поверхности или микронного включения в материале СО также возможно методом РСМА, используя волновые или энергодисперсионный спектрометры для измерения интенсивности рентгеновского излучения элементов.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 12-05-98077-р_сибирь_a.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Павлова Л.А., Павлов С.М., Канакин С.В., Баранкевич В.Г. // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 2. С.169-178.
- [2] Павлова Л.А. // Завод. лаб. 2009. Т. 75. №4. С. 58-63.
- [3] Павлова Л.А., Анчутина Е.А. // Стандартные образцы. 2012. №2. С. 45-51.
- [4] Liudmila A. Pavlova // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2009. V. 64. Issue 8. P. 782-787.

X-RAY ELECTRON PROBE MICROANALYSIS FOR EVALUATING THE QUALITY OF REFERENCE MATERIALS

Pavlova L.A.

Institute of Geochemistry SB RAS
664033, Russia, Irkutsk, Favorsky St., 1A,
e-mail: pavpla@igc.irk.ru

The analysts all over the world are aware of the problems related to the availability and development of high-quality samples for comparison. It is widely accepted that the requirements to the reference samples for different analytical methods significantly vary. The homogenous distribution of elements in the reference sample is one of the critical requirements for all analytical methods and it is in particular true for the microanalysis. In order to use the reference sample in a proper way we have to know the modes of element occurrences and the morphology of the reference sample's material.

The powder reference materials contain particles of different size and different composition. The reference materials of glass and alloy etc. can be also inhomogeneous. When we use the reference materials for microanalysis they should be homogenous both on the macro- and micro-level in particular when the locality of the method is 10^{-13} gr as for instance in X-ray electron probe microanalysis (EPMA).

The homogeneity can be checked by different ways. One of the most available methods is X-ray electron probe microanalysis [1].

If the quality of reference material for mass analyses CAN be investigated by EPMA the quality of the reference material for EPMA HAS TO BE evaluated by the same method because in this case the homogeneity at the micro-level is critical [2].

The size and shape of particles or inhomogeneties which are included into the reference material is also evaluated by EPMA both via electron microscopes and microanalyzers in secondary and back scattered electrons. When we studied the images of surfaces of alloys, minerals, glasses and other substances we were able to discover the zoning and inclusions in the samples (Fig.1) while when we studied the powder material we could evaluate both the size and distribution of grains (large-fine-dust as well as heavy and light) [3, 4] (Fig.2).

Fig.1. demonstrates the image of the surface of gold-silver alloy, being inhomogeneous in terms of the distribution of major elements and with inclusions of other minerals.

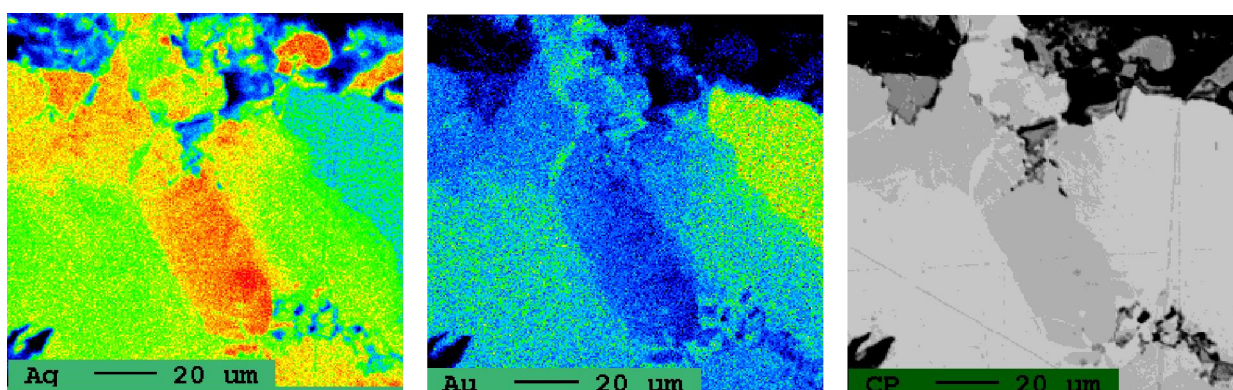


Fig.1. Image of the surface of gold-silver alloy (130 x 130 mkm) in X-rays silver (Ag) and gold (Au) as well as in back scattered electrons (CP).

Fig.2 shows 1) an irregular shape of particles of the reference sample; the presence of particles of different size in each fraction; 2) heavy particles (with high atomic number), being bright white on the image; 3) dust-like particles in each fraction and on the surface of larger particles; 4) conglomerates of particles, including heavy (white) and light (darker) areas. As regard to dissolving of the reference

material (the analysis from solutions) modes of element occurrences in the sample is of particular significance. Using EPMA one can evaluate which elements the analyte is associated with.

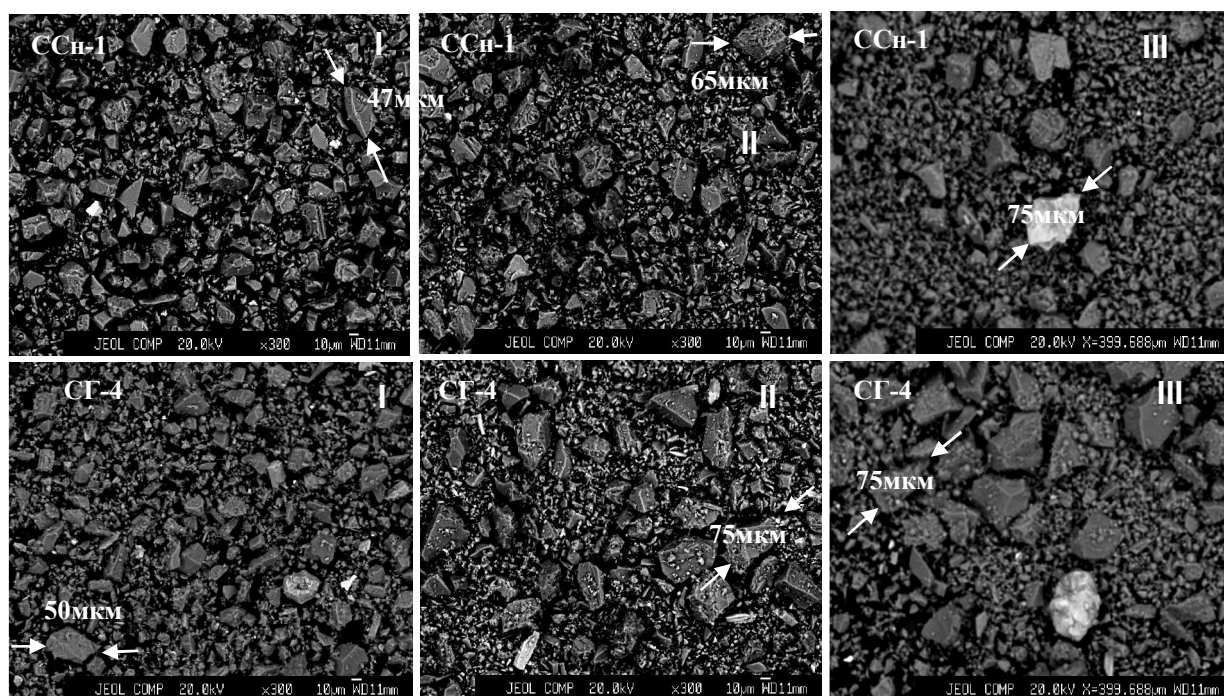


Fig.2. Material of different fractions (I (<40 mkm), II (40-50 mkm) and III (50-60 mkm)) of SG-4 and SSn-1 reference samples. The image in back scattered electrons (COMP) with 300-x magnification. Measurement conditions: accelerating voltage given in kv, magnification factor (x), scale is given in microns (μm) and focal distance is given in millimeters (mm).

The chemical composition of the grain under study, unusual area on the surface or micron inclusions in the reference material can be determined by EPMA using the wave or energy-dispersive spectrometers for measuring the intensities of x-ray radiation.

The studies were supported by the RFBR №12-05-98077-r_siberia_a.

REFERENCES

- [1] Pavlova L.A., Pavlov S.M., Kanakin S.V., Barankevich V.G. // *Analytics and control*. 2004.V. 8, №2, p. 169-178.
- [2] Pavlova L.A. // *Zavodskaya laboratoriya*. 2009. V. 75, №4, p. 58-63.
- [3] Pavlova L.A., Anchutina E.A. // *Reference samples*. 2012. №2, p. 45-51.
- [4] Liudmila A. Pavlova // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 2009. V. 64. Issue 8. P. 782-787.

ПОВЫШЕНИЕ ТОЧНОСТИ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОННОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД

Селезнев Р.В., Кантор Г.Я.

Вятский государственный гуманитарный университет
610002, Российская Федерация, г. Киров, ул. Красноармейская, д. 26
тел: +7 912 368 47 62; e-mail: romanseleznev@gmail.com

Современные методы физико-химического анализа широко применяются для целей экологического контроля. Большинство методик выполнения измерений подразумевают проведение калибровки средства измерения при помощи градуировочных растворов, приготовленных либо из растворов ГСО определенной концентрации, либо из реактивов марок «х. ч.» и «ч. д. а.». Надежности такой калибровки вполне достаточно для проведения массового анализа проб.

Но поскольку калибровка производится растворами чистых реактивов, условия измерения могут заметно отличаться от условий калибровки, что приводит к появлению систематической погрешности, которую невозможно исключить или уменьшить за счет увеличения количества измерений. Появление такой погрешности особенно характерно для анализаторов, обладающих «эффектом памяти», например, для хроматографической колонки, мембраны ионоселективного электрода и др. Наибольшее влияние на результат матрица (посторонние компоненты пробы) оказывает при анализе сильно загрязненных проб (например, промышленные сбросы, пробы из объектов окружающей среды и т. д.). Известным способом компенсации влияния примесей является метод добавок, который, в частности, широко применяется при потенциометрическом определении концентрации ионов ионоселективными электродами. Метод добавок существует во множестве вариантов, в том числе и в сочетании с последующим разбавлением, что позволяет существенно уменьшить погрешность потенциометрического анализа [1]. Принцип, лежащий в основе данного метода, позволяет производить калибровку непосредственно самой пробой.

Цель данной работы заключается в увеличении точности определения ионного состава воды методом добавки-разбавлений. Предлагаемый нами метод является усовершенствованным вариантом метода известной добавки с последующим разбавлением пробы, в котором повышение точности достигается за счет учета отклонения электродной характеристики от нернстовской, т.е. ее нелинейности.

Предлагается два подхода для осуществления этого метода.

Первый подход заключается в следующем. В исходной пробе производят приблизительную оценку количества определяемого иона (например, по электропроводности раствора) Затем к пробе добавляется определенное количество искомого компонента (при помощи раствора ГСО или реактива высокой чистоты). Добавку необходимо рассчитывать таким образом, чтобы исходная концентрация увеличилась в 1,2–1,4 раза (коэффициент k). Затем из исходной пробы готовят несколько разбавлений (не меньше 2) с кратностью разбавления k^n , где n – порядковый номер разбавленного раствора. Растворы анализируют по очереди, начиная с самого разбавленного.

Второй подход отличается от предыдущего тем, что к исходной пробе производят точную добавку определяемого иона ($k = 1,2–1,4$), а затем из пробы с добавкой готовят несколько разбавлений (не меньше 2) с кратностью разбавлений $k^{(n+1)}$, где n – порядковый номер разбавленного раствора. Растворы анализируют по очереди, начиная с самого разбавленного.

Для отработки методики мы использовали пробу с высоким содержанием нитрат-ионов из поверхностного водоема, сильно загрязненного отходами химического производства. Перед экспериментом их концентрация оценивалась с помощью кондуктометра Cond 340i с измерительной ячейкой TetraCon 325. Электропроводность пробы составила 22,4 мСм/см, что соответствует примерной концентрации NO_3^- равной 10 г/дм³.

Потенциометрический анализ пробы проводили на рН-метре-иономере «Эксперт-001» нитрат-селективным электродом фирмы «ЭЛИС» с хлорсеребряным электродом сравнения.

Проведение измерений по первому подходу. Перед анализом исходную пробу разбавляли в 10 раз деионизированной водой (C_5), готовили пробу C_6 путем добавки нитрата калия (х. ч.) массой 0,0817 г на 100 мл раствора C_5 , а также 4 разведенных раствора с коэффициентом разбавления 1,25 (C_1, C_2, C_3, C_4 , где C_1 – раствор с наименьшей концентрацией). Проводили анализ поочередно помещая электроды в растворы, начиная с раствора с наименьшей концентрацией нитрат-иона (C_1) и измеряя электродный потенциал после его стабилизации. После проведенной серии измерений электроды опускали в деионизированную воду до отмывания нитрат-ионов с поверхности мембраны электрода. Затем измерения повторяли заново.

Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица № 1.

**Электродные потенциалы мембраны нитрат-селективного электрода, мВ
(метод добавки с многократным разбавлением исходной пробы)**

Раствор	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4	Серия 5	Серия 6	Серия 7
C_1	289,76	289,60	289,45	289,48	289,44	289,33	289,48
C_2	284,78	284,54	284,44	284,40	284,35	284,37	284,39
C_3	279,38	279,38	279,20	278,98	279,16	279,12	279,09
C_4	274,20	274,21	273,99	273,84	274,00	273,94	273,87
C_5	269,26	269,17	268,98	268,79	269,07	268,88	268,92
C_6	263,92	263,84	263,69	263,53	263,82	263,74	263,81

Концентрация исходного раствора (C_5) рассчитывалась следующим образом. В предположении, что электродный потенциал является квадратичной функцией логарифма концентрации, по методу наименьших квадратов рассчитывались коэффициенты квадратичной регрессии с учетом следующих соотношений:

$$C_6 = C_5 + 0,25; \quad \frac{C_5}{C_4} = \frac{C_4}{C_3} = \frac{C_3}{C_2} = \frac{C_2}{C_1} = 1,25.$$

Минимизация остаточной суммы квадратов производилась при помощи надстройки «Поиск решения» программного пакета Microsoft Excel. Результаты анализа концентрации нитрат-иона, рассчитанные методом оптимизации параметров квадратичной регрессии, приведены на рис. 1. Средняя концентрация нитрат-ионов в исходной пробе составляет 9730 ± 230 мг/дм³ (случайная компонента относительной погрешности с доверительной вероятностью 0,95 составляет 2,4%)

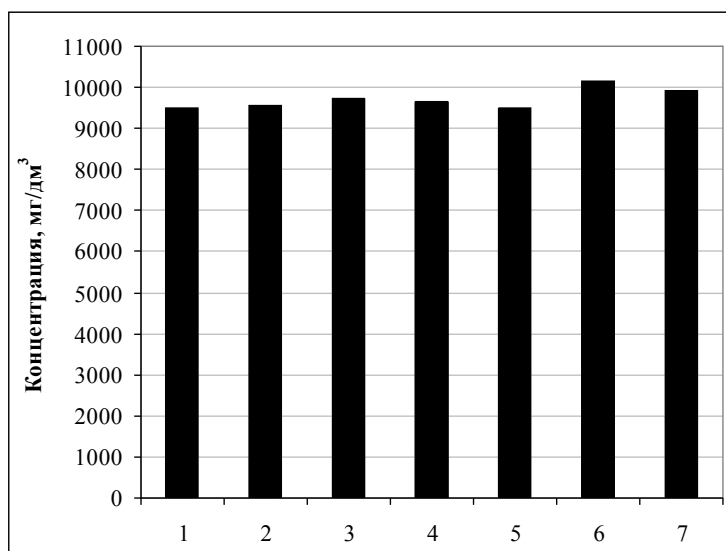


Рис. 1. Результаты анализа методом добавки с многократным разбавлением исходной пробы, рассчитанные путем оптимизации параметров квадратичной регрессии

Проведение измерений по второму подходу. Перед анализом исходную пробу разбавляли в 10 раз деионизированной водой (C_3), готовили пробу с добавкой (C_4) нитрата калия (х. ч.) массой 0,1019 г на 250 мл раствора C_3 . Из пробы с добавкой готовились два разведенных раствора с коэффициентами разбавления $1,25^2$ и $1,25^3$ (C_1 , C_2 , где C_1 – раствор с наименьшей концентрацией). Проводили анализ поочередно помещая электроды в растворы, начиная с раствора с наименьшей концентрацией нитрат-иона (C_1) и измеряя электродный потенциал после его стабилизации. После проведенной серии измерений электроды опускали в деионизированную воду до отмывания нитрат-ионов с поверхности мембраны электрода. Затем измерения повторяли заново.

Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица № 2

**Электродные потенциалы мембраны нитрат-селективного электрода, мВ
(метод разбавления пробы с добавкой)**

Раствор	Серия 1	Серия 2	Серия 3	Серия 4
C_1	282,50	282,47	282,59	282,68
C_2	277,37	277,32	277,39	277,37
C_3	272,12	272,15	272,14	272,19
C_4	266,86	266,88	266,83	266,92

Концентрацию исходного раствора можно найти аналогично первому подходу, но если общее количество растворов равно 4, её можно определить прямым вычислением.

Для пары растворов с концентрациями C_1 и C_2 уравнение Нернста с квадратичной поправкой можно записать в виде: $E_2 - E_1 = S \cdot \lg \frac{C_2}{C_1} + b \cdot \lg^2 \frac{C_2}{C_1}$.

Учитывая, что $\frac{C_2}{C_1} = k$, а $\frac{C_4}{C_1} = k^3$, получим систему двух линейных уравнений:

$$\begin{cases} E_2 - E_1 = S \cdot \lg k + b \cdot \lg^2 k \\ E_4 - E_1 = 3 \cdot S \cdot \lg k + 9 \cdot b \cdot \lg^2 k \end{cases}, \text{откуда}$$

$$S = \frac{1}{6 \cdot \lg k} (9E_2 - 8E_1 - E_4),$$

$$b = \frac{1}{6 \cdot \lg^2 k} (E_4 - 3E_2 + 2E_1).$$

Для исходной пробы и раствора с минимальной концентрацией уравнение Нернста с квадратичной поправкой будет иметь вид:

$$E_3 - E_1 = S \cdot \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C} + b \cdot \lg^2 \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}.$$

Введя обозначение $x = \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}$, получим квадратное уравнение

$$bx^2 + Sx + (E_1 - E_3) = 0,$$

из двух корней которого меньший соответствует искомой концентрации C_3 :

$$x = \frac{-S - \sqrt{S^2 - 4b \cdot (E_1 - E_3)}}{2b}.$$

Решая уравнение $x = \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}$ относительно C_3 , получим окончательный результат:

$$C_3 = \frac{\Delta C}{k^3 \cdot 10^{-x} - 1}.$$

Измерения проводились в 4-кратной повторности. Результаты анализа приведены на рис. 2. Концентрация нитрат-иона исходной пробе составляет 9940 ± 150 мг/дм³ (случайная относительная погрешность 1,5% при доверительной вероятности 0,95).

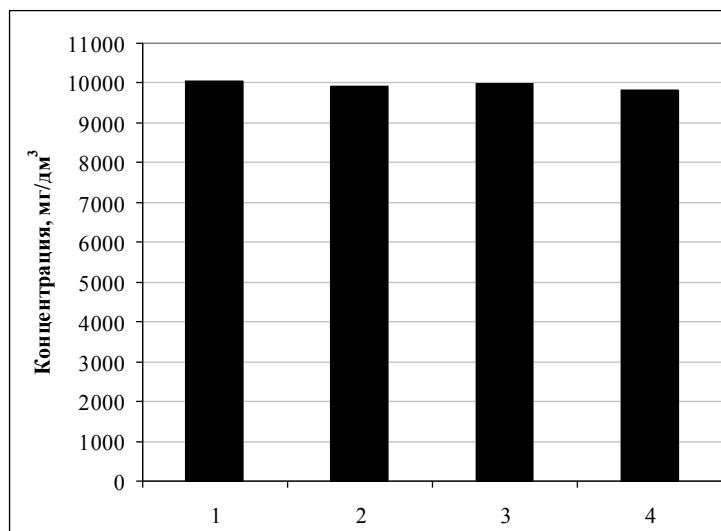


Рис. 2. Результаты анализа методом разбавления пробы с добавкой, полученные по расчетной формуле

Для сравнения был проведен потенциометрический анализ содержания нитрат-ионов в этой же пробе по стандартной калибровке. В качестве калибровочных растворов пользовались растворы нитрата калия (х. ч.) с концентрациями 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} и 1 моль/дм³. Измеренное значение концентрации составило 11100 ± 1400 мг/дм³, что несколько выше по сравнению с измерениями, проведенными по методу добавок-разбавлений.

Для дополнительной проверки предложенного метода мы использовали альтернативный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии по ФР.1.3.2005.01724. Проведенный со стандартной калибровкой анализ пробы показал концентрацию нитрат-ионов 9500 ± 1400 мг/дм³.

Кроме того, была проведена проверка предлагаемой методики на модельном растворе нитрата калия (х. ч.). Концентрация нитрат-иона в модельном растворе составляла 1,000 г/дм³, величина добавки 0,2495 г/дм³, коэффициент разбавления $k = 1,25$. В четырех сериях измерения по

вышеописанной методике были получены следующие значения концентрации нитрат-иона: 1,0145 г/дм³; 1,0138 г/дм³; 1,0117 г/дм³; 1,0087 г/дм³ при среднем значении 1,0122 г/дм³ и стандартной ошибке случайной составляющей погрешности 0,0013 г/дм³ (0,13%). Систематическое отклонение результата анализа от истинного значения составило +1,2%.

Таким образом, потенциометрический метод при чрезвычайной простоте и невысокой стоимости аппаратного исполнения с успехом может использоваться для прецизионного измерения концентрации ионов в воде. По сравнению со стандартными вариантами потенциометрического метода, предлагаемая нами методика отличается меньшей трудоемкостью, поскольку не требует предварительной калибровки измерительного прибора. Кроме того, учет нелинейности электродной характеристики снимает необходимость применения стабилизатора общей ионной силы, что также упрощает процедуру измерения.

При выполнении измерения следует избегать какого-либо механического воздействия на ионоселективную мембрану электрода. В частности, нежелательно использование магнитной мешалки, так как установившееся значение электродного потенциала существенно зависит от плохо контролируемых факторов – скорости вращения мешалки и положения электрода относительно вращающегося магнита. Кроме того, при переносе электродов из раствора в раствор вместо рекомендуемого в стандартном варианте методики осушения ионоселективного электрода фильтровальной бумагой предпочтительно его осторожное ополаскивание следующим раствором.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Мидгли Д., Торренс Л. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир, 1980. – 518 с.

ACCURACY IMPROVING OF POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF IONIC COMPOSITION IN SURFACE WATER

Selezenev R.V., Kantor G.Ya.

Vyatka State Humanities University
610002, Russian Federation, Kirov, Krasnoarmeyskaya st., 26
tel: +7 912 368 47 62; e-mail: romanselezenev@gmail.com

Modern methods of physical and chemical analysis are commonly used for environmental monitoring. Most measurement techniques mean to calibrate measuring instruments using calibration solutions based on Standard Solution Samples (SSS) with certain concentration of reagents of the CP (Chemically Pure) or GP (Guaranteed Pure) grade. The reliability of this calibration is sufficient to hold the mass analysis of samples.

However, as calibration solutions are produced by pure reagents, measurement conditions can noticeably differ from calibration conditions, it leads to a systematic error that can not be eliminated or reduced by increasing the number of measurements. The appearance of this error is particularly common for the analyzers, which have «memory effect», for example, chromatography column, ion-selective membrane of electrode, etc. The greatest influence on the result the matrix (extraneous sample components) provides in the analysis of highly contaminated samples (e.g., industrial discharges, samples of environmental objects, etc.). A known method of compensating for the effect of impurities is standard additional method (SAM), which is widely used for the potentiometric determination of the concentration by the ion-selective ion electrodes. SAM exists in many variations, including in combination with further dilution, which can significantly reduce the error of potentiometric analysis [1]. The principle underlying this method allows you to calibrate the analyzer directly by the sample.

The aim of this work is to increase the accuracy of the ionic composition determination by the addition-dilution method. Proposed method is an improved version of the SAM with diluting the sample, which increased accuracy is achieved by taking into account deviations from the Nernst electrode characteristics, i.e. its non-linearity.

Two approaches to implement the method are offered.

The first approach. In the initial sample a rough estimate of the determined ion (e.g., electrical conductivity of solution) is produced. Then, a certain amount of the desired component (via the SSS solution or high purity reagent) is added to the sample. The additive should be calculated to increase the initial concentration of 1.2...1.4 times (coefficient k). Then, from the original sample several dilutions (at least 2) are prepared with a denominator of dilution k^n , where n is the sequence number of the diluted solution. The solutions are analyzed one by one, starting with the most dilute solution.

The second approach differs from the previous one in that to after producing an accurate additive to initial sample ($k = 1.2...1.4$) several dilutions from the sample with an addition (at least 2) are prepared with denominator $k^{(n+1)}$, where n is the sequence number of diluted solution. The solutions also are analyzed one by one, starting with the most dilute solution.

For working out a technique of analysis we used a sample with a high content of nitrate ions from the of the reservoir of surface water, highly contaminated with waste of chemical production. Before the experiment, their concentration was estimated using the conductivity meter Cond 340i with measuring cell TetraCon 325. Electrical conductivity of the sample was 22.4 mS/cm, which corresponds to an equal concentration of NO_3^- about 10 g/dm³.

Potentiometric analysis of samples was performed by a digital ionometer «Expert-001» with nitrate-selective electrode «ELIS» and silver chloride reference electrode.

Measurements taken according to the first approach. Before analyzing, the original sample was diluted 10 times with deionized water (concentration of nitrate ion after dilution is C_5). Sample C_6 was prepared by adding a potassium nitrate (CP) 0.0817 g per 100 ml C_5 solution and 4 solutions were prepared from C_5 with a dilution factor of 1.25 for each step (C_1, C_2, C_3, C_4 , where C_1 is a solution with the lowest

concentration). The electrodes were placed successively in solutions starting from the solution with the lowest concentration of the nitrate ion (C_1), and the potential of the electrode after it's stabilization was measured. After making a series of measurements, the electrodes dipped in deionized water to launder nitrate ions from the surface of the electrode membrane. Then the measurements were repeated again.

The measurement results are shown in Table 1.

Table № 1

**Electrode potentials of nitrate-selective membrane electrode, mV
(method of addition with multiple dilution of the original sample)**

Solution	Series 1	Series 2	Series 3	Series 4	Series 5	Series 6	Series 7
C_1	289.76	289.60	289.45	289.48	289.44	289.33	289.48
C_2	284.78	284.54	284.44	284.40	284.35	284.37	284.39
C_3	279.38	279.38	279.20	278.98	279.16	279.12	279.09
C_4	274.20	274.21	273.99	273.84	274.00	273.94	273.87
C_5	269.26	269.17	268.98	268.79	269.07	268.88	268.92
C_6	263.92	263.84	263.69	263.53	263.82	263.74	263.81

Concentration of solution C_5 was calculated. Assuming that the electrode potential is a quadratic function of the logarithm of the concentration, by the method of least squares quadratic regression coefficients were calculated in the following proportions:

$$C_6 = C_5 + 0.25; \quad \frac{C_5}{C_4} = \frac{C_4}{C_3} = \frac{C_3}{C_2} = \frac{C_2}{C_1} = 1.25.$$

Minimization of the residual sum of squares was performed using the add-in «Finding solutions» in software package Microsoft Excel. The results of the analysis of the nitrate ion concentration, calculated by optimizing the parameters of the quadratic regression, are shown in Fig. 1. The average concentration of nitrate ions in the sample is $9730 \pm 230 \text{ dm}^3$ (random component of the relative error with a confidence level of 0.95 is 2.4%)

Measurements taken according to the second approach. Before analyzing, the original sample was diluted 10 times with deionized water (C_3). Sample with concentration C_4 was prepared by adding 0.1019 g potassium nitrate (CP) per 250 ml of solution C_3 . Two diluted solution with a dilution factors of 1.25^2 and 1.25^3 (C_1 , C_2 , where C_1 is a solution with the lowest concentration) were prepared from a sample with addition. The electrodes were placed successively in solutions starting from the solution with the lowest concentration of the nitrate ion (C_1), and the potential of the electrode after it's stabilization was measured. After making a series of measurements, the electrodes dipped in deionized water to launder nitrate ions from the surface of the electrode membrane. Then the measurements were repeated again.

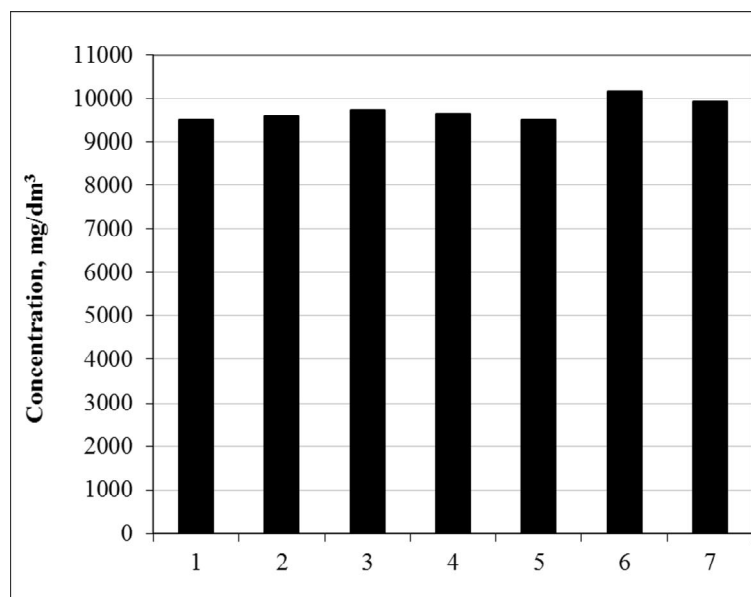


Fig. 1. Analysis by repeated dilution with additives to original sample calculated by optimizing the parameters of the quadratic regression

The measurement results are shown in Table 2.

Table № 2.

**Electrode potentials of nitrate-selective membrane electrode, mV
(method of dilution of sample with additive)**

Solution	Series 1	Series 2	Series 3	Series 4
C ₁	282.50	282.47	282.59	282.68
C ₂	277.37	277.32	277.39	277.37
C ₃	272.12	272.15	272.14	272.19
C ₄	266.86	266.88	266.83	266.92

The concentration of the initial solution can be found similarly to the first approach, but if the total number of solutions is 4, it can be determined by direct calculation.

For a pair of solutions with concentrations of C₁ and C₂, the Nernst equation with quadratic correction can be written as:

$$E_2 - E_1 = S \cdot \lg \frac{C_2}{C_1} + b \cdot \lg^2 \frac{C_2}{C_1}.$$

Considering that $\frac{C_2}{C_1} = k$, $\frac{C_4}{C_1} = k^3$, a system of two linear equations is obtained:

$$\begin{cases} E_2 - E_1 = S \cdot \lg k + b \cdot \lg^2 k \\ E_4 - E_1 = 3 \cdot S \cdot \lg k + 9 \cdot b \cdot \lg^2 k \end{cases}, \text{ hence}$$

$$S = \frac{1}{6 \cdot \lg k} (9E_2 - 8E_1 - E_4),$$

$$b = \frac{1}{6 \cdot \lg^2 k} (E_4 - 3E_2 + 2E_1).$$

For the original sample and the solution with the minimum concentration, the Nernst equation with quadratic correction will have the form as:

$$E_3 - E_1 = S \cdot \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C} + b \cdot \lg^2 \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}.$$

Introducing the notation $x = \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}$, a quadratic equation is obtained:

$$bx^2 + Sx + (E_1 - E_3) = 0,$$

from the two roots of which the smaller one corresponds to the desired concentration C_3 :

$$x = \frac{-S - \sqrt{S^2 - 4b \cdot (E_1 - E_3)}}{2b}.$$

Solving the equation $x = \lg \frac{C_3 \cdot k^3}{C_3 + \Delta C}$ relative to C_3 , the final result is obtained:

$$C_3 = \frac{\Delta C}{k^3 \cdot 10^{-x} - 1}.$$

Measurements were carried out in 4-fold repetition. The results are shown in Fig. 2. The concentration of nitrate ion in original sample is $9940 \pm 150 \text{ mg/dm}^3$ (random relative error of 1.5% at $P = 0.95$.)

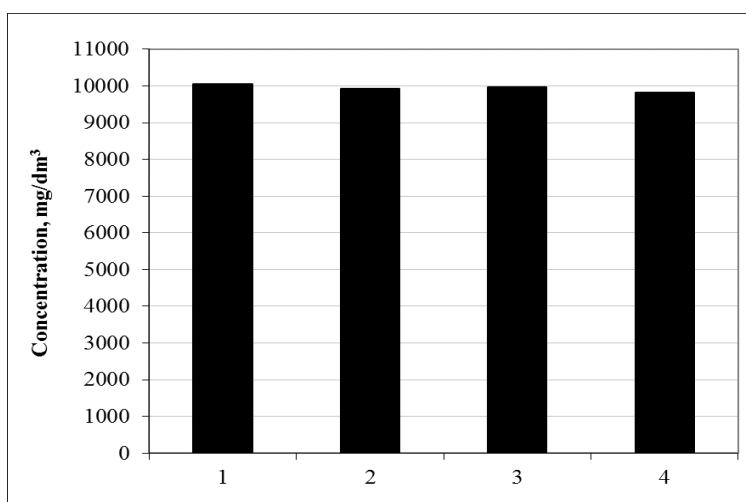


Fig. 2. The results of analysis by dilution of sample with additive obtained by the calculation formula

For comparison potentiometric analysis of the content of nitrate ions in the same sample by the standard calibration was carried out. As calibration solutions potassium nitrate solutions (CP) with concentrations 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} and 1 mol/dm^3 were used. The measured concentration value was $11100 \pm 1400 \text{ mg/dm}^3$, slightly higher compared to the measurements made by the method of dilution-additives.

For further verification of the proposed method, we used an alternative method – high performance liquid chromatography. The sample analysis held with a standard calibration has shown the concentration of nitrate ions $9500 \pm 1400 \text{ mg/dm}^3$.

Furthermore, verification of the proposed methodology was carried out on a model potassium nitrate solution (CP). The concentration of nitrate ion in the model solution was 1.000 g/dm^3 , addition value is 0.2495 g/dm^3 , a dilution factor of $k = 1.25$. In four series of measurements to the above procedure yielded the following values of the concentration of nitrate ion: 1.0145 g/dm^3 , 1.0138 g/dm^3 , 1.0117 g/dm^3 , 1.0087 g/dm^3 with an average of 1.0122 g/dm^3 and standard error of the random component of the error 0.0013 g/dm^3 (0.13%). The systematic deviation of the analysis result from the true value was 1.2%.

Thus, the potentiometric method with extreme simplicity and low cost of hardware implementation can be successfully used for the precise measurement of the ions concentration in the water. Compared with the standard options of potentiometric method, our proposed method has a lower complexity, as it does not require pre-calibration of the measuring device. Moreover, inclusion of non-linearity characteristics of the electrode eliminates the need for a total ionic strength stabilizer, which also simplifies the measurement procedure.

During the measurement any mechanical action on the ion-selective membrane electrode should be avoided. In particular, it is undesirable to use a magnetic stirrer, because the steady-state value of the electrode potential depends strongly on the poorly controlled factors – the stirrer speed and the position of the electrode relative to the rotating magnet. Furthermore, when carrying electrodes from one solution to next one, instead of the recommended filter paper drying techniques it is preferably to rinse an electrode carefully with the next solution.

REFERENCES

- [1] D. Midgley, K. Torrance. Potentiometric Water Analysis / by Springer-Verlag Berlin- Heidelberg 1973, 1977. – 422 p.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗАТОРА ТА-4 ПРИ АНАЛИЗЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Тиунова С.В., Ласточкина А.Н., Попкова Г.Н.

ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»)
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д.13а
тел.+7 343 228-18-91 e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Электрохимические методы анализа занимают достойное место в аналитической практике, в том числе и при анализе материалов металлургического производства. При аттестации СО особое место занимает метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА), отличающийся низким пределом обнаружения определяемых концентраций, высокой селективностью и экспрессностью. Ранее в аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО» метод инверсионной вольтамперометрии применялся для аттестации микроколичеств цинка, свинца, олова, висмута, марганца, церия и молибдена с использованием как ртутно-капающего, так и графитового электродов [1-3].

Современное вольтамперометрическое оборудование позволяет отказаться от использования высокотоксичной ртути, а также улучшить воспроизводимость и чувствительность определений. Одним из таких приборов является вольтамперометрический анализатор ТА-4 с программным обеспечением VALabTx, разработанный ООО «НПП «Томьаналит». Анализатор снабжен источником ультрафиолетового излучения для разрушения органических веществ и системой подачи инертного газа в ячейки, электрохимическими ячейками двух- и трех- электродными объемом 10 см³. В систему электродов входят электрод сравнения и вспомогательный электрод - хлоридсеребряные электроды (Ag/AgCl/1моль/дм³ KCl), изготовленные НПП «Томьаналит». Рабочие электроды – ртутный пленочный (РПЭ), ртутнографитовый (РГЭ) и графитовые электроды. При работе на анализаторе особое внимание следует уделить чистоте реактивов и посуды. Квалификация используемых реактивов должна быть «о.с.ч.», используемая вода - бидистиллированной.

Сложный состав анализируемых объектов не позволяет проводить определение указанных выше элементов (кроме молибдена) без предварительного отделения сопутствующих компонентов, поэтому используются различные способы концентрирования и отделения их от матрицы.

Аттестацию массовой доли олова в железе чистом, сталях, ферросплавах необходимо проводить после предварительного отделения на гидроокиси бериллия. Концентрирование олова проводят на РГЭ при потенциале -1,0В на фоне 1М раствора соляной кислоты.

Содержание цинка, свинца и висмута в сталях, чистом железе, металлизированных окатышах определяют после хроматографического разделения основы и определяемых элементов на анионите АН-31. Предварительное концентрирование цинка и свинца проводят на РПЭ при потенциалах -1,5В и -1,1В соответственно на фоне муравьиной кислоты. Висмут концентрируют на РПЭ при потенциале -1,0В после пропускания аргона через раствор.

Для установления содержания марганца и меди в железе чистом и стали, железо отделяют экстракцией смесью трибутилфосфата и керосина. Влияние остаточного количества железа (III) устраняют маскированием фосфорной кислотой. Электрохимическое концентрирование марганца (IV) проводят в виде соединения с периодат-ионами на поверхности графитового электрода при потенциале +1,4В. Медь концентрируют на РПЭ при потенциале -0,8В на фоне муравьиной кислоты.

Определение молибдена в железе чистом, сталях возможно на фоне сопутствующих элементов, если содержание меди в них не превышает 2 %, а вольфрама – 3 %. Метод основан на предварительном электрохимическом концентрировании молибдена в виде малорастворимого роданидного комплекса молибдена (V) с антипирином на поверхности графитового электрода при потенциале -0,3В.

Проведенные исследования позволили разработать методики определения марганца, молибдена, свинца, цинка, олова, висмута, меди в материалах черной металлургии методом ИВА на анализаторе ГА-4. Разработанные нормативные документы института (НДИ) зарегистрированы в отраслевом реестре. Перечень методик измерений с указанием определяемого элемента, диапазона измерений и стандартных образцов, для аттестации которых этот метод применялся, приведен в таблице 1.

Таблица № 1

Применение методик измерения для аттестации стандартных образцов

Номер НДИ	Определяемый элемент	Диапазон концентраций, массовая доля %	ГСО	Материал, (индекс СО)
НДИ 01.01.103-2010	Медь	0,002-0,005	ГСО 666-81П ГСО 9682-2010	Сталь углеродистая (С1в) Сталь углеродистая (УГ97)
НДИ 01.01.06.104-2010	Цинк Свинец	0,0002-0,04 0,00005-0,04	ГСО 666-81П ГСО 4389-88 ГСО 9682-2010	Сталь углеродистая (С1в) Окатыши металлизированные (Р10в) Сталь углеродистая (УГ87-УГ92)
НДИ 01.01.03.105-2010	Олово	0,0002-0,010	ГСО 666-81П ГСО 10117-2012	Сталь углеродистая (С1в) Сталь углеродистая (ИСО 002)
НДИ 01.01.106-2010	Марганец	0,0008-0,05	ГСО 666-81П	Сталь углеродистая (С1в)
НДИ 01.01.107-2010	Молибден	0,0002-0,03	ГСО 666-81П ГСО 9682-2010 ГСО 10116-2012 ГСО 9975-2011 ГСО 10117-2012	Сталь углеродистая (С1в) Стали углеродистые и легированные: (УГ94, УГ110), (УГ112-УГ114). (ЛГ53, ЛГ54) Стали углеродистые (ИСО 002, ИСО 003, ИСО 005)
НДИ 01.04.112-2011	Олово	0,002-0,05	ГСО 1772-88П	<i>a. Ферромолибден (Ф17в)</i>
НДИ 01.04.113-2011	Олово	0,01-0,10	<i>b.</i> <i>8023-94</i> ГСО	Ферротитан (Ф30г)
НДИ 01.04.121-2011	Цинк Свинец Висмут	0,002-0,010 0,002-0,010 0,0002-0,005	<i>c.</i> <i>1772-88П</i> ГСО	Ферромолибден (Ф17в)

В таблице 2 приведены результаты применения методик для аттестации элементов в ГСО.

Таблица № 2

Результаты определения элементов вольтамперометрическим методом в стандартных образцах

Элемент	Индекс СО	Аттестованная характеристика, массовая доля элементов в %	Средний результат воспроизведения массовой доли элемента с погрешностью, %	Норматив контроля для воспроизведения массовой доли элемента в ГСО, Δ, % [4]
Медь	С1в	0,0033±0,0002	0,0033 ±0,0010	0,0005
Цинк	С1в	0,00026±0,00002	0,00026±0,00015	0,0003
	Р10в	0,0019±0,0001	0,0020±0,0008	0,0005
	Ф17г	0,0064±0,0005	0,0076±0,0020	0,0013
Свинец	С1в	0,00010±0,00001	0,000073±0,00007	0,00005
	Р10в	0,00014±0,00003	0,00010±0,00007	0,00007
	УГ87	0,00008±0,00002	0,00010±0,00008	0,00006
	УГ92	0,00017±0,00005	0,00013±0,00009	0,00009
	Ф17г	0,0029±0,0004	0,0031±0,0015	0,0007
Олово	С1в	0,00023±0,00003	0,00016±0,00010	0,00014
	ИСО 002	0,00042±0,00007	0,00046±0,0003	0,00019
	Φ17z	0,0023±0,0003	0,0021±0,0013	0,0009
	Ф30г	0,077±0,002	0,074 ±0,014	0,006
Висмут	Φ17z	0,00056±0,00003	0,00057±0,0004	0,00016
Марганец	С1в	0,0023±0,0002	0,0024±0,0013	0,0008
Молибден	С1в	0,00029±0,00003	0,00028±0,00026	0,00016
	УГ93	0,0008±0,0001	0,0007±0,00039	0,00027
	УГ94	0,0005±0,0001	0,0004 ±0,00029	0,00022
	УГ110	0,0052±0,0007	0,0054±0,0022	0,0015
	УГ112	0,021±0,001	0,021±0,005	0,0035
	УГ114	0,016±0,001	0,016±0,003	0,0022
	ЛГ53	0,010±0,001	0,010±0,0022	0,0016
	ЛГ54	0,018±0,001	0,018±0,003	0,0022
	ИСО 002	0,00042±0,00007	0,00043±0,00030	0,00011
	ИСО 003	0,005±0,001	0,005±0,0015	0,0016
	ИСО 005	0,005±0,001	0,005±0,0015	0,0016

Точность представленных результатов удовлетворяет нормативным требованиям, предъявляемых к контролю продукции черной металлургии.

Таким образом, результаты, полученные вольтамперометрическим методом на анализаторе ТА-4, хорошо согласуются и подтверждаются данными межлабораторного эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Степин В.В. Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд. /В.В. Степин, Е.В. Силаева и др. М.: Металлургия, 1971. – 392 с.
- [2] Степин В.В. Анализ цветных металлов и сплавов. /В.В.Степин, Е.В.Силаева, В.И.Курбатова и др. М.: Металлургия, 1974. – 207 с.
- [3] Степин В.В. Определение малых концентраций компонентов в материалах черной металлургии. /В.В.Степин, В.И.Курбатова и др. М.: Металлургия, 1987. – 256 с.
- [4] СТО 20872050.СМК.СК.09 – 2012 Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава стандартных образцов. Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2012.

APPLICATION VOLTAMMETRIC ANALYZER TA-4 IN THE ANALYSIS OF REFERENCE MATERIALS FERROUS METALLURY

Tiunova S.V., Lastochkina A.N., Popkova G.N.

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM)
13-a, Ulyanovskaya str., Yekaterinburg, Russia, 620057
Phone/fax: +7 (343) 228-18-91, +7 (343)228-18-98, e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

The possibility of using modern voltammetric analyzer TA-4 to analyze trace zinc, lead, tin, bismuth, manganese and molybdenum in various steel materials. The optimal parameters for recording voltammograms specific to the design of working electrodes of the analyzer are selected.

Concentrating and separation methods are used of the above (except molybdenum) components of the matrix.

Developed and registered in the branch register methods for determining manganese, molybdenum, lead, zinc, tin, bismuth, copper, iron and steel materials in the voltammetric method of analyzer TA-4.

The obtained results by the developed techniques are confirmed by an interlaboratory experiment

**ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

**INFORMATION SUPPORT
IN THE AREA OF REFERENCE MATERIALS**

ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПО СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ В РОССИИ

Агишева С.Т.

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

Основная задача информационного обслуживания в деятельности Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов – удовлетворение потребностей в сферах: информационного обеспечения программ развития и функционирования Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, научных исследований и разработок стандартных образцов, производства, метрологического надзора за их применением, программ сотрудничества в области стандартных образцов.

В рамках деятельности Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов работы по информационному обслуживанию вопроса стандартные образцы ведет УНИИМ - Научный методический центр Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

Информационный ресурс по стандартным образцам утвержденных типов сформирован в виде тематических баз данных, используемых для информационного обслуживания потребителей стандартных образцов, выпуска каталогов по стандартным образцам, ведения раздела журнала «Стандартные образцы», разделов сайтов и т.д.

Для обеспечения доступности информации о применяемых стандартных образцах в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений Росстандартом России создан Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, один из разделов которого включает «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов» [<http://www.fundmetrology.ru/default.aspx>]. Формирование раздела «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов» Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений осуществляется на основании данных Государственного реестра утвержденных типов стандартных образцов и включает следующую информацию:

- Наименование СО;
- Номер в Госреестре;
- Номер свидетельства об утверждении типа СО;
- Срок действия свидетельства об утверждении типа СО;
- Описание СО;
- Страна, изготовитель СО;
- Наименование аттестованной характеристики СО;
- Способ установления аттестованного значения СО.

Вопросы расширения видов и форм информационного обслуживания по вопросу стандартных образцов являются приоритетными направлениями деятельности Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов Российской Федерации.

PROVIDING INFORMATION ON REFERENCE MATERIALS IN RUSSIA

Agisheva S.T.

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

The main task of the information service in the activities of the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials is the meeting of needs in the areas of: information support of the programs of development and functioning of the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials, research and development and production of reference materials, metrological supervision over their application, cooperation programs in the field of reference materials.

In the framework of the activities of the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials the works on the information service of the issue of reference materials are carried out by UNIIM - Scientific methodological centre of the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials.

Information resource on reference materials of the approved types is formed in the form of thematic databases used for the information service of reference material users, the release of catalogues on reference materials, publishing sections of the Journal «Reference materials», maintaining sections of sites, etc.

To ensure the availability of information on the applicable reference materials in the sphere of state regulation of ensuring the uniformity of measurements Gosstandard of Russia set up the Federal information fund on ensuring the uniformity of measurements, one section of which includes «Information on approved types of reference materials» [<http://www.fundmetrology.ru/default.aspx>]. The formation of the section «The information on approved types of reference materials» of the Federal information fund on ensuring the uniformity of measurements is based on the data of the State register of approved types of reference materials and includes the following information:

- RM designation;
- Number in the state register;
- Number of RM type approval certificate;
- Period of validity of RM type approval certificate;
- RM description;
- Country-producer;
- Name of RM certified characteristics;
- The way of establishing RM certified value.

Issues of expanding the types and forms of information service on the question of reference materials are priority directions of the activities of the State service of reference materials of composition and properties of substances and materials Russian Federation.

БАЗЫ ДАННЫХ МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫХ АТТЕСТОВАННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И АТТЕСТОВАННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ КООМЕТ

Анфилатова О.В.

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

База данных межгосударственных стандартных образцов

В рамках Межгосударственного совета по стандартизации метрологии и сертификации предусмотрено ведение Реестра и Базы данных межгосударственных стандартных образцов (МСО). По состоянию на 01.06.2013 г. в Реестр МСО внесено 1812 типов МСО, соответственно База данных МСО (БД МСО) также включает сведения на 1812 типов МСО, из них СО РФ - 1332 типа. Реестр МСО ведет Бюро по стандартам МГС. Банк данных МСО ведет ФГУП «УНИИМ».

На рис. 1 приведены сведения о номенклатуре МСО.

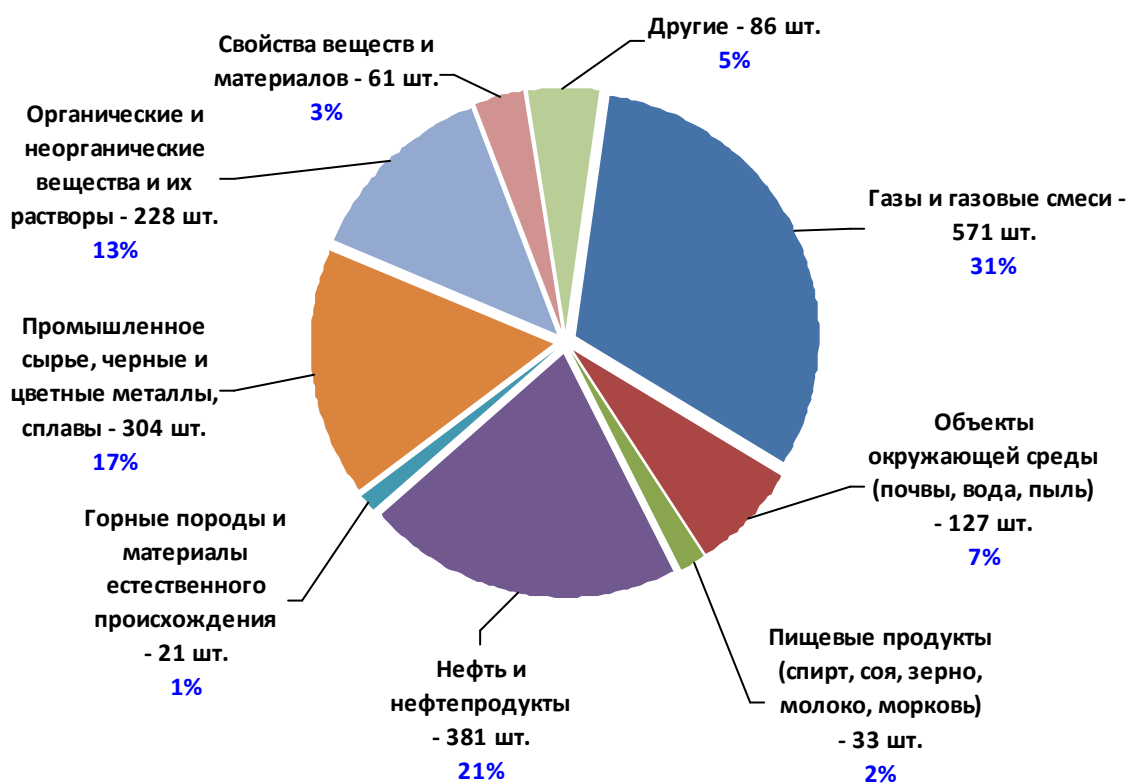


Рис. 1 Сведения о номенклатуре МСО по состоянию на 01.06.2013 г.

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

База данных стандартных образцов КООМЕТ

В рамках Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (КООМЕТ) предусмотрено ведение Реестра СО КООМЕТ и Базы данных СО КООМЕТ (БД СО КООМЕТ). По состоянию на 01.06.2013 г. в Реестр СО КООМЕТ внесено 110 типов СО, соответственно БД СО КООМЕТ также включает сведения на 110 типов СО на русском и английском языках. Номенклатура стандартных образцов КООМЕТ по состоянию на 01.06.2013 г. приведена на рис. 2., форма Базы данных СО КООМЕТ на рис. 3.

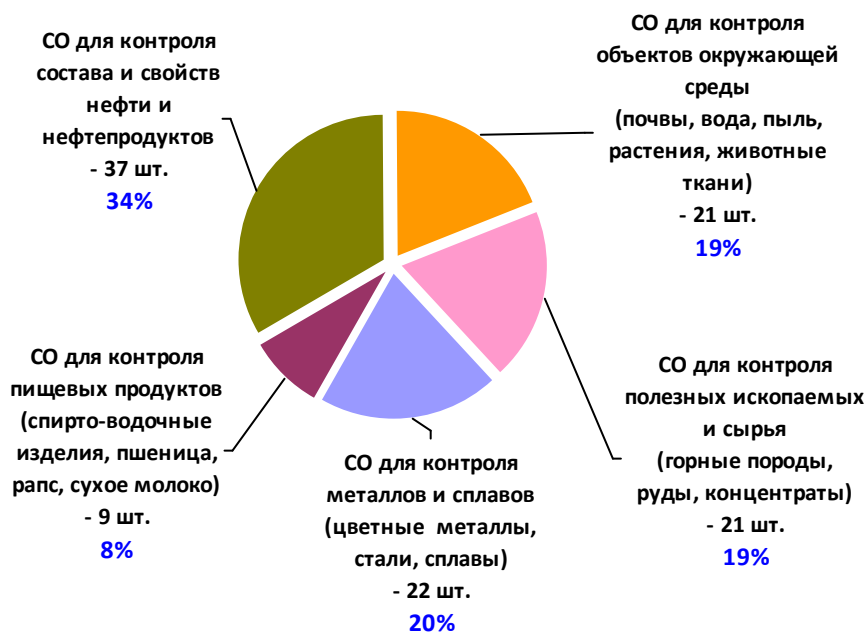


Рис. 2 Номенклатура стандартных образцов КООМЕТ по состоянию на 01.06.2013 г.

№ последняя редакция	Страна разработчик	Обозначение СО КООМЕТ	Наименование СО	№ и срок сертификата
1	RU	0107-2012-RU	СО состава оксида меди (комплект ОМ) ГСО 8608-2004	0710 17.09.2014
2	RU	0106-2012-RU	СО состава меди (комплект МП) ГСО 9282-2008	3919 25.12.2013
3	RU	0105-2012-RU	СО состава (агрохимический показатель) почвы дерново-подзолистой тяжелосуглинистой (САДП-07) ГСО 8702-2005	1604 29.07.2015
4	RU	0104-2011-RU	СО состава (агрохимический показатель) почвы черноземной типичной среднесуглинистой (САЧП-04) ГСО 8701-2005	1603 29.07.2015
5	RU	0103-2011-RU	СО состава (агрохимический показатель) почвы солончак шавтановый глинистый (САСОЯТ-04) ГСО 9685-2010	1672 30.11.2015
6	RU	0102-2011-RU	СО состава графита (комплект СОГ-21) ГСО 4519-89M523-89	1761 01.10.2048
7	RU	0101-2011-RU	СО состава и свойства угля каменного марки Т (СО-34) ГСО 9524-2010	2565 01.04.2015
8	RU	0100-2011-RU	СО состава стали легированной типа 31Х19Н9МБВТ (36С5) ГСО 2251-82	1103 24.12.2014
9	RU	0099-2011-RU	СО состава стали легированной типа ХВВФ (35С3) ГСО 1527-84П	0133 16.10.2013
10	RU	0098-2011-RU	СО состава стали легированной типа 5ХВ2Ф (6С3) ГСО 918-90П	1102 24.12.2014
11	KZ	0097-2010-KZ	СО состава сухого остатка воды сульфатно-хлоридного натриевого типа, содержащий медь, цинк, свинец, кадмий, селен, кобальт, никель, ртуть (СО-201) КЗ.03.01.00082-2008	265 03.07.2014
12	RU	0096-2010-RU	СО состава концентрата малитных микросфер (КММ-1) ГСО 9236-2008	3873 25.12.2013
13	RU	0095-2010-RU	СО состава концентрата малитных ценофер (КМЦ-2) ГСО 9235-2008	3872 25.12.2013

Рис. 3 Форма Базы данных СО КООМЕТ на сайте КООМЕТ [www.coomet.org].

Информацию о СО КООМЕТ можно получить также на сервере данных КООМЕТ (База данных «СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ КООМЕТ», [проект 543/AM/11](http://www.coomet.org/DB/com/index.htm/RU,COO_CRM)) по ссылке http://www.coomet.org/DB/com/index.htm/RU,COO_CRM.

DATABASES OF INTERSTATE CERTIFIED REFERENCE MATERIALS AND CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF COOMET

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

Database of Interstate certified reference materials

In the framework of the Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (MGS) the Register and Database of interstate certified reference materials (ICRMs) are maintained. As of 2013 the Register of ICRMs includes 1812 types of ICRMs, respectively Data Bank of ICRMs also includes the information on 1812 ICRMs types, among them 1332 types are ICRMs of the Russian Federation. The Register of ICRMs is maintained by MGS Bureau of Standards. Data Bank of ICRMs is maintained by UNIIM

Fig. 1 provides the information on the nomenclature of ICRMs.

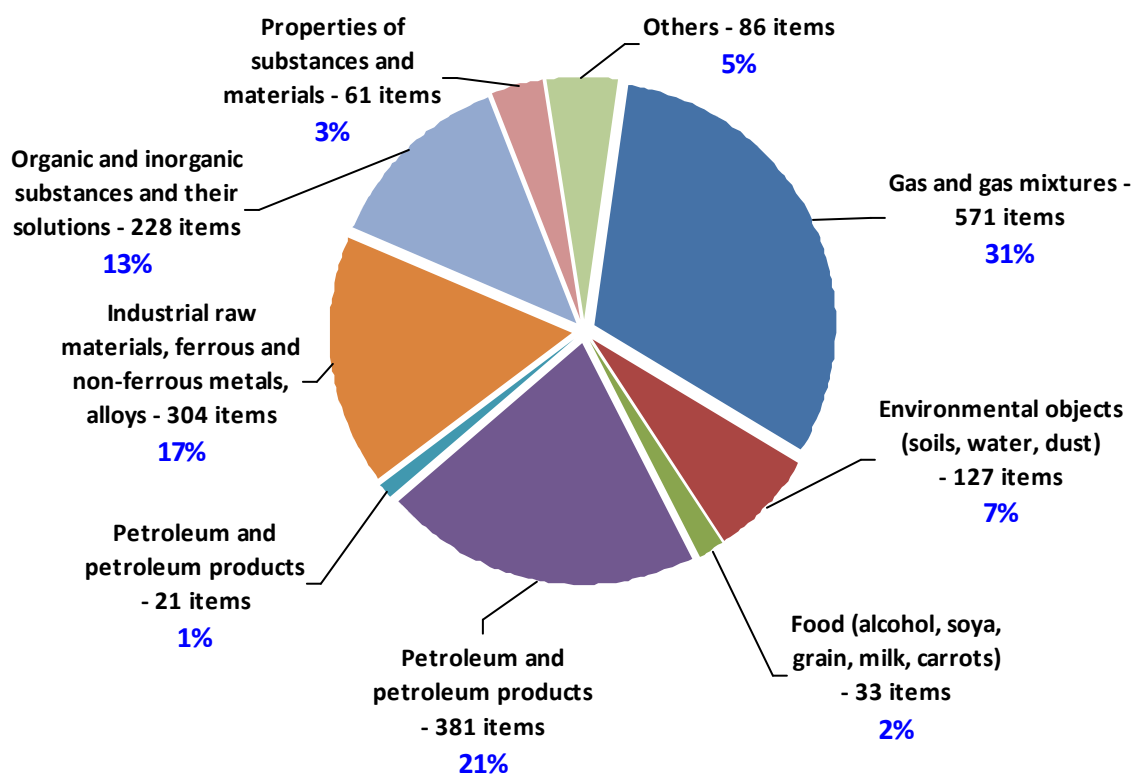


Fig. 1 Information on the nomenclature of ICRMs as of 01.06.2013.

Information on the activities of MGS and the activities of WG RM MGS is posted on the website of MGS: www.easc@easc.org.by.

Database of COOMET certified reference materials

In the framework of the Euro-Asian Cooperation of National Metrological Institutions (COOMET) the register of COOMET CRMs and Data Bank of COOMET CRMs are maintained. As of 2013 the Register of COOMET CRMs includes 110 CRM types, respectively Data Bank of COOMET CRMs also includes the information on 107 CRM types in Russian and in English. The nomenclature of COOMET CRMs as of 01.06.2013 is given in Fig. 2, the form of Data Bank of COOMET CRMs is given in Fig. 3.

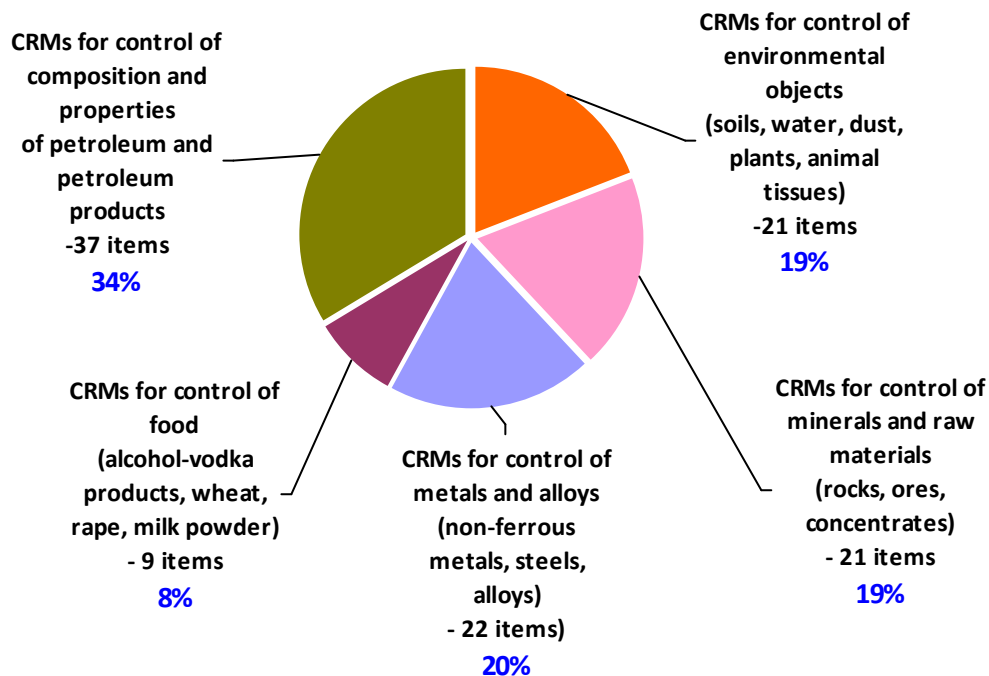


Fig. 2 Nomenclature of COOMET CRMs as of 01.06.2013

№	Last edition	Country	Registration number	CRM designation	№ and Validity period of certificate
1	01.10.2012	RU	0107-2012-RU	CRM for composition of copper oxide (CM set) GSO 8608-2004	0710 17.09.2014
2	01.10.2012	RU	0106-2012-RU	CRM for composition of copper (MG set) GSO 9282-2008	3919 25.12.2013
3	01.10.2013	RU	0105-2012-RU	CRM for composition of agrochemical parameters of turf-podzol heavy-loamy soil (SADPP-07) GSO 8702-2005	1604 29.07.2015
4	28.04.2011	RU	0104-2011-RU	CRM for composition of agrochemical parameters of modal medium-loamy black soil (SACHP-04) GSO 8701-2005	1603 29.07.2015
5	28.04.2011	RU	0103-2011-RU	CRM for composition of agrochemical parameters of chestnut clayey alkali soil (SASOP-04) GSO 9685-2010	1672 30.11.2015
6	28.04.2011	RU	0102-2011-RU	CRMs for composition of graphite powder (SOG -21 set) GSO 4519-89/4523-89	1761 01.10.2048
7	01.10.2012	RU	0101-2011-RU	CRM for composition and properties of coal, T rank (SO-34) GSO 9524-2010	2565 01.04.2015
8	28.04.2011	RU	0100-2011-RU	CRM for composition of alloyed steel, type 31H19NMVBT(36SS) GSO 2251-82	1103 24.12.2014
9	28.04.2011	RU	0099-2011-RU	CRM for composition of alloyed steel, type H6VF (35S3) GSO 1527-84P	0133 16.10.2013
10	28.04.2011	RU	0098-2011-RU	CRM for composition of alloyed steel, type SHV2SF (6S3) GSO 918-90P	1102 24.12.2014
11	22.04.2010	KZ	0097-2010-KZ	CRM for composition of chloridesulphate- sodium type water dry residue, containing copper, zinc, lead, cadmium, cobalt, nickel, selenium (SO-201) KZ. 03.01.00092-2009	265 03.07.2014
12	22.04.2010	RU	0096-2010-RU	CRM for composition of magnetic microsphere concentrate (CMM-1) GSO 9236-2008	3873 25.12.2013
13	22.04.2010	RU	0095-2010-RU	CRM for composition of magnetic cenosphere concentrate (CMC-2) GSO 9235-2008	3872 25.12.2013
14	22.04.2010	RU	0094-2010-RU	CRM for composition of magnetic cenosphere concentrate (CMC-1) GSO 9234-2008	3871 25.12.2013

Fig. 3 Form of COOMET CRM Database on the COOMET website [www.coomet.org].

Information on COOMET CRMs can be also obtained on the server of COOMET data (Database «CERTIFIED REFERENCE MATERIALS of COOMET» [project 543/AM/11](http://www.coomet.org/project_543/AM/11)) on the link http://www.coomet.org/DB/com/index.htm/RU,COO_CRM.

**ЖУРНАЛ «СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ»
- ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИОННОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ
РАЗРАБОТКИ, СОЗДАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ.**

Тараева Н.С.

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

В мире изданий, посвященных проблемам метрологии, рецензируемый научно-технический журнал «Стандартные образцы» является изданием, тематика которого посвящена только вопросам стандартных образцов.

Журнал создан в целях информирования научных коллективов, аналитических и измерительных лабораторий, лабораторий контроля качества о последних достижениях ученых России и зарубежья в области актуальных вопросов разработки, производства, применения и сличения стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

Первый номер журнала вышел в октябре 2005 года и с тех пор журнал издает НМЦ ГССО ФГУП «УНИИМ».

Журнал «Стандартные образцы» освещает следующие вопросы:

- деятельность Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов;
- метрологическое обеспечение современных технологий в области nanoиндустрии, энергетики, атомной, космической и других промышленности, медицины, биоинженерии;
- научно-методические подходы в области метрологического обеспечения современных технологий, в том числе, на основе применения стандартных образцов;
- разработки, испытания, внедрения стандартных образцов, предназначенных для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств веществ и материалов;
- применение стандартных образцов при испытаниях, поверке, градуировке средств измерений, аттестации методик измерений, для демонстрации калибровочных и измерительных возможностей, проверки компетентности испытательных лабораторий, при проведении межлабораторных сравнительных испытаний;
- анализ и прогнозирование потребностей в стандартных образцах;
- разработка технических и методических документов, устанавливающих требования к созданию, определению метрологических характеристик стандартных образцов, применению стандартных образцов в рамках производства и научно-технической деятельности;
- сличения стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов;
- информационное обеспечение об утвержденных типах стандартных образцов, нормативно-правовых актов Российской Федерации, нормативных и технических документов по вопросам разработки, испытаний и применения стандартных образцов;
- участие в международном сотрудничестве по вопросам разработки, испытания и внедрения стандартных образцов.

Журнал включен в перечень изданий, признанных Высшей аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ, что позволяет соискателям научной степени опубликовать свои изыскания и довести до широкого круга специалистов новые мысли и идеи, получить неформальную поддержку от членов научного сообщества. Как один из флагманов научной мысли, журнал «Стандартные образцы» способствует профессиональному росту современного российского научного сообщества, объединяя в себе прикладной характер и глубокий научный подход.

Приглашаем Вас разместить рукописи на русском и английском языке в рецензируемом научно-техническом журнале «Стандартные образцы» в виде размещения авторских статей методического, дискуссионного и иного характера, описание новых разработок и др.

Принимаются материалы рекламной направленности, касающиеся: разработки, производства и комплексной поставки измерительной техники; испытания, поверки, калибровки и градуировки средств измерений с применением стандартных образцов; поставки приборов и оборудования для химических и аналитических лабораторий; размещения рекламы и информационных сообщений, подготовленных специалистами Вашей пресс-службы.

Статьи, содержащие результаты диссертационных работ, публикуются вне очереди.

Журнал всегда открыт для новых идей,
создавая широкую научно-дискуссионную платформу.

*С уважением и наилучшими пожеланиями,
редакция журнала «Стандартные образцы»*

Научно-технический журнал «Стандартные образцы»
Россия. ул. Красноармейская, 4, г.Екатеринбург, ГСП-824, 620000
Тел: 8(343) 350-72-42, 350-24-68
E-mail: taraeva@uniim.ru
Сайт www.uniim.ru
Технический секретарь: Тараева Н.С

**JOURNAL «REFERENCE MATERIALS»
- A SOURCE OF INFORMATION SUPPORT IN THE AREA OF DEVELOPMENT,
CREATION AND USE OF REFERENCE MATERIALS**

Taraeva N.S.

FGUP «The Ural Scientific Research Institute of Metrology»
620000, Russian Federation, Ekaterinburg, Krasnoarmeyskaya Str., 4, e-mail: taraeva@uniim.ru

In the world of publications on the problems of metrology, the peer-reviewed journal «Reference Materials» is a publication, focused only on the issues of reference materials.

The journal was set up to inform scientific teams, analytical and measurement laboratories, quality control laboratories on the latest achievements of Russian and foreign scientists in the area of topical questions of the development, production, use and comparison of reference materials for composition and properties of substances and materials.

The first issue of the journal was released in October 2005 and since then it is published by Scientific and Methodical Centre of State Service of RMs FGUP «UNIIM».

The journal «Reference Materials» covers the following issues:

➤ the activities of State Service of reference materials for composition and properties of substances and materials;

➤ the measurement assurance of modern technologies in the field of nanoindustry, energy, atomic, space and other industries, medicine, bioengineering;

➤ the scientific and methodological approaches in measurement assurance of modern technologies, including those, based on the use of reference materials;

➤ the development, tests and introduction of reference materials, intended for the reproduction, storage and transfer of characteristics of composition and properties of substances and materials;

➤ the use of reference materials for testing, verification, calibration of measurement instruments, for certification of measurement procedures, for demonstration of calibration and measurement capabilities, proficiency testing, conducting interlaboratory comparison tests;

➤ analysis and forecasting the needs in reference materials;

➤ development of technical and guidance documents, establishing the requirements for the determination of metrological characteristics of reference materials, the use of reference materials in production, scientific and technical activities;

➤ comparisons of reference materials for composition and properties of substances and materials;

➤ informational support of approved types of reference materials, normative and legal acts of the Russian Federation, normative and technical documents on the issues of development, testing and use of reference materials;

➤ participation in international cooperation on the issues of development, testing and promotion of reference materials.

The Journal is included in the list of publications, recognized by the Higher Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation, which allows the applicants for a degree to publish their research works, to bring new thoughts and ideas to a wide circle of experts and to receive informal support from members of scientific community. As one of the leaders of scientific thought, the journal «Reference Materials» promotes professional growth of the Russian modern scientific community, combining practical character and deep scientific approach.

We encourage you to place your manuscripts in Russian and in English in a peer-reviewed journal «Reference Materials» as opinion articles of methodical, discussion and other nature, descriptions of new developments, etc.

Advertising materials are accepted, focusing on: development, production and package supply of measurement equipment; testing, verification, calibration and graduation of measurement instruments with the use of reference materials; supply of instruments and equipment for chemical and analytical laboratories; advertising and informational statements, prepared by specialists of your press-office.

Articles, containing thesis results are published out of turn.

The journal is always open for new ideas,
creating a broad scientific discussion platform

*With best regards,
Editorial staff of the journal «Reference Materials»*

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

В		К	
Bacchi M.A.	ч. II, с. 166	Karadjova I.B.	ч. II, с. 197
Ф		Kotzeva B.G.	ч. II, с. 197
De Nadai Fernandes E.A.	ч. II, с. 166	Р	
Г		Parcon, M.R.V.	ч. II, с. 167
Gonzaga C.L.	ч. II, с. 166	Portugal, T.R.	ч. II, с. 167
Н		С	
Holcombe Gill	ч. II, с. 101	Soriano, M.G.C.	ч. II, с. 167
		Sarriés G.A.	ч. II, с. 166
А		Котляревская Э.Н.	ч. II, с. 204
Агишева С.Т.	ч. II, с. 235	Крашенинина М.П.	ч. II, с. 141
Антушевский А.С.	ч. II, с. 182	Кропанев А.Ю.	ч. II, с. 132
Анфилатова О.В.	ч. II, с. 237	Кузнецова М.Ф.	ч. II, с. 75
Анчутина Е.А.	ч. II, с. 147	Кулевич Н.В.	ч. II, с. 85
Атанов А.Н.	ч. II, с. 102	Кутвицкий В.А.	ч. II, с. 127
Афанасенко Д.В.	ч. II, с. 182	Кушнир Ю.А.	ч. II, с. 210
Б		Л	
Бабинцева М.В.	ч. II, с. 168	Ласточкина А.Н.	ч. II, с. 230
Баскин З.Л.	ч. II, с. 200, с. 202	Лебедева М.И.	ч. II, с. 28, с. 118
Белобородова Г.И.	ч. II, с. 132	Левунин С.Л.	ч. II, с. 182
Борисевич И.В.	ч. II, с. 79	Лещенко А.Ю.	ч. II, с. 210
Борисова В.В.	ч. II, с. 127	Лещенко Ю.И.	ч. II, с. 210
В		Ложкин В.И.	ч. II, с. 34
Васильев А.С.	ч. II, с. 207	Лоханина С.Ю.	ч. II, с. 190, с. 192
Волкова Р.А.	ч. II, с. 79	М	
Г		Максимовская В.В.	ч. II, с. 147
Гаврилкин В.Г.	ч. II, с. 47	Малюк В.П.	ч. II, с. 65
Герасимова Н.Л.	ч. II, с. 75	Маркова Ю.Н.	ч. II, с. 147
Глебов А.Б.	ч. II, с. 47	Медведевских М.Ю.	ч. II, с. 13, с. 141
Горбунова Е.М.	ч. II, с. 21	Медведевских С.В.	ч. II, с. 13
Григорьева Т.Н.	ч. II, с. 134	Мигаль П.В.	ч. II, с. 21
Гущина М.О.	ч. II, с. 152	Миронова Е.В.	ч. II, с. 127
Е		Можаева Е.В.	ч. II, с. 75
Едимечева И.П.	ч. II, с. 85	Моисеев Ю.Н.	ч. II, с. 156
З		Мошкова М.В.	ч. II, с. 28, с. 118
Занозин И.Ю.	ч. II, с. 168	Мурашова Е.Л.	ч. II, с. 182
Занозина И.И.	ч. II, с. 168	Н	
Запорожец А.С.	ч. II, с. 152	Нестерова Ю.В.	ч. II, с. 138
Заяц Н.И.	ч. II, с. 85	Неудачина Л.К.	ч. II, с. 141
И		Новикова Р.К.	ч. II, с. 176
Ивков А.Г.	ч. II, с. 52	О	
Игнатенко Т.И.	ч. II, с. 60, с. 204	Орлова В.А.	ч. II, с. 95
Ильюк М.В.	ч. II, с. 152	Осинцева Е.В.	ч. II, с. 119
К		Остапук Л.П.	ч. II, с. 30
Кабанов Д.В.	ч. II, с. 138	П	
Казанцев В.В.	ч. II, с. 207	Павлова Л.А.	ч. II, с. 216
Канаева Ю.В.	ч. II, с. 132	Парадина Л.Ф.	ч. II, с. 34
Кантор Г.Я.	ч. II, с. 220	Парфенова Е.Г.	ч. II, с. 152
Кербер Е.В.	ч. II, с. 147	Плясунова С.В.	ч. II, с. 65, с. 134
Ким Н.А.	ч. II, с. 75	Пономарева О.Б.	ч. II, с. 132
Колпакова Е.К.	ч. II, с. 176	Попкова Г.Н.	ч. II, с. 40, с. 230
		Приписнова В.А.	ч. II, с. 102
		Прокопьева С.В.	ч. II, с. 43

Р

Рожнов М.С. ч. II, с. 47
Романовский В.С. ч. II, с. 210
Россо Л.Н. ч. II, с. 52
Руденко Е.В. ч. II, с. 52
Русько Н.П. ч. II, с. 52

С

Самарина Г.А. ч. II, с. 60
Селезнев Р.В. ч. II, с. 220
Сергеева А.С. ч. II, с. 13
Скороход А.Г. ч. II, с. 75
Собина Е.П. ч. II, с. 21, с. 61, с. 141
Соболев А.С. ч. II, с. 65
Спиридонова И.В. ч. II, с. 168
Степановских В.В. ч. II, с. 123, с. 176
Ступакова Е.В. ч. II, с. 43
Стюф В.И. ч. II, с. 73
Сумкин П.С. ч. II, с. 156
Сутурин А.Н. ч. II, с. 34
Сытова С.Н. ч. II, с. 85

Т

Тараева Н.С. ч. II, с. 241
Терентьев Г.И. ч. II, с. 75
Тиунова С.В. ч. II, с. 230
Третьяков М.В. ч. II, с. 123

Трубачев А.В. ч. II, с. 192
Трубачева Л.В. ч. II, с. 190, с. 192
Тыщенко В.А. ч. II, с. 168

Ф

Фадейкина О.В. ч. II, с. 79
Федорова С.Ф. ч. II, с. 40, с. 123, с. 161

Ц

Цуканова Е.Я. ч. II, с. 83

Ч

Черепица С.В. ч. II, с. 85
Чупахин Д.А. ч. II, с. 95

Ш

Шабельникова Т.В. ч. II, с. 98
Шаповалов С.О. ч. II, с. 52
Шахова Ю.Н. ч. II, с. 161
Шеметова Н.А. ч. II, с. 13
Шпаков С.В. ч. II, с. 194
Шушунова С.Н. ч. II, с. 83

Щ

Щур Е.Ю. ч. II, с. 52

Э

Эндеберя Т.С. ч. II, с. 161

Я

Яковлева Л.Е. ч. II, с. 98

ALPHABETICAL INDEX

- A**
Afanasenko D.V. p.II, p.186
Agisheva S.T. p.II, p.236
Anchutina E.A. p.II, p.150
Anfilatova O.V. p.II, p.239
Antushevskij A.S. p.II, p.186
Atanov A.N. p.II, p.115
- B**
Bacchi M.A. p.II, p.166
Babintseva M.V. p.II, p.172
Baskin Z.L. p.II, p.201, p.203
Beloborodova G.I. p.II, p.133
Borisevich I.V. p.II, p.81
Borisova V.V. p.II, p.127
- C**
Cherepitsa S.V. p.II, p.90
Chupakhin D.A. p.II, p.97
- E**
Edimecheva I.P. p.II, p.90
Endeberya T.S. p.II, p.164
- F**
De Nadai Fernandes E.A. p.II, p.166
Fadeykina O.V. p.II, p.81
Fedorova S.F. p.II, p.42, p.125, p.164
- G**
Gonzaga C.L. p.II, p.166
Gavrilkov V.G. p.II, p.51
Gerasimova N.L. p.II, p.77
Glebov A.B. p.II, p.51
Gorbunova E.M. p.II, p.25
Grigorieva T. p.II, p.136
Guschina M.O. p.II, p.155
- H**
Holcombe Gill p.II, p.101
- I**
Ignatenko T.I. p.II, p.60, p.206
Ilyuk M.V. p.II, p.155
Ivkov A. p.II, p.56
- K**
Karadjova I.B. p.II, p.197
Kotzeva B.G. p.II, p.197
Kabanov D.V. p.II, p.140
Kanaeva Yu.V. p.II, p.133
Kantor G.Ya. p.II, p.225
Kazantsev V.V. p.II, p.209
Kerber E.V. p.II, p.150
Kim N.A. p.II, p.77
Kolpakova E. p.II, p.181
Kotlyarevskaya E.N. p.II, p.206
Krasheninina M. p.II, p.144
Kropanev A.Yu. p.II, p.133
Kulevich N.V. p.II, p.90
Kushnir Yu.A. p.II, p.213
Kutvitsky V.A. p.II, p.127
Kuznetsova M.F. p.II, p.77
- L**
Lastochkina A.N. p.II, p.233
Lebedeva M.I. p.II, p.29, p.118
Leshchenko A.Yu. p.II, p.213
Leshchenko Yu.I. p.II, p.213
Levunin S.L. p.II, p.186
Lohanina S.Yu. p.II, p.190, p.192
Lozhkin V.I. p.II, p.37
- M**
Maksimovskaya V.V. p.II, p.150
Malyuk V.P. p.II, p.69
Markova Yu.N. p.II, p.150
Medvedevskikh S.V. p.II, p.17
Medvedevskikh M.Y. p.II, p.17, p.144
Migal P.V. p.II, p.25
Mironova E.V. p.II, p.127
Moiseev U. p.II, p.160
Moshkova M. V. p.II, p.29, p.118
Mozhayeva E.V. p.II, p.77
Murashova E.L. p.II, p.186
- N**
Nesterova Yu.V. p.II, p.140
Neudachina L. p.II, p.144
Novikova R. p.II, p.181
- O**
Orlova V.A. p.II, p.97
Osintseva E. V. p.II, p.121
Ostapuk L.P. p.II, p.32
- P**
Parcon, M.R.V. p.II, p.167
Portugal, T.R. p.II, p.167
Paradina L.Ph. p.II, p.37
Parfenova E.G. p.II, p.155
Pavlova L.A. p.II, p.218
Plyasunova S.V. p.II, p.69, p.136
Ponomareva O.B. p.II, p.133
Popkova G.N. p.II, p.42, p.233
Pripisnova V.A. p.II, p.115
Prokopieva S.V. p.II, p.45
- R**
Romanovsky V.S. p.II, p.213
Rosso L. p.II, p.56
Rozhnov M.S. p.II, p.51
Rudenko E. p.II, p.56
Rusko N. p.II, p.56
- S**
Soriano, M.G.C. p.II, p.167
Sarriés G.A. p.II, p.166
Samarina G.A. p.II, p.60
Scorohod A.G. p.II, p.77
Selezenov R.V. p.II, p.225
Sergeeva A.S. p.II, p.17
Shabelnikova T.V. p.II, p.99
Shahova J.N. p.II, p.164
Shapovalov S. p.II, p.56
Shchur E. p.II, p.56
Shemetova N.A. p.II, p.16
Shpakov S.V. p.II, p.195

Shushunova S.N.	p.II, p.84	Trubachev A.V.	p.II, p.192
Sobina E.P.	p.II, p.25, p.63, p.144	Trubacheva L.V.	p.II, p.190, p.192
Sobolev A.S.	p.II, p.69	Tsukhanova E.Ya.	p.II, p.84
Spiridonova I.V.	p.II, p.172	Tyshchenko V.A.	p.II, p.172
Stepanovskikh V.V.	p.II, p.125, p.181	V	
Stupakova Y.V.	p.II, p.45	Vasilyev A.S.	p.II, p.209
Styuf V.I.	p.II, p.74	Volkova P.A.	p.II, p.81
Sumkin P.	p.II, p.160	Y	
Suturin A.N.	p.II, p.37	Yakovleva L.E.	p.II, p.99
Sytova S.N.	p.II, p.90	Z	
T		Zanozin I.Yu.	p.II, p.172
Taraeva N.S.	p.II, p.243	Zanozina I.I.	p.II, p.172
Terentev G.I.	p.II, p.77	Zaporozhets A.S.	p.II, p.155
Tiunova S.V.	p.II, p.233	Zayats N.I.	p.II, p.90
Tretyakov M.V.	p.II, p.125		

Сборник трудов
Часть II

I Международной
научной конференции

**«СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ»**

Российская Федерация
Екатеринбург
10-14 сентября 2013г.

Доклады публикуются в авторском
варианте без редактирования

Ответственные за выпуск: Н.С. Тараева, Е.В. Дубинина

Отпечатано в ЗАО «АТ-групп» г. Екатеринбург, ул. Бажова, 74, оф. 134
Тел./факс: + 7 343 350-50-10
Подписано в печать 26.08.2011г. 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 II

Ist 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 ВХИ 80 g/m².
Number of copies 200

Krasnoarmeyskaya Str., 4, Ekaterinburg, Russian Federation, 620000
FGUP "The Ural Scientific Research Institute of Metrology"