



РОССТАНДАРТ
1925 2015
90 лет в борьбе за качество!

II-я МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

IIND INTERNATIONAL
SCIENTIFIC CONFERENCE



Ru

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ

REFERENCE MATERIALS IN MEASUREMENT AND TECHNOLOGY

Сборник трудов
конференции

Conference
Proceedings

14-18 сентября
september

2015

Екатеринбург, Россия
Ekaterinburg, Russia



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

II-я МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ

Сборник трудов

УДК 006.9:53.089.68
ISBN 978-5-9907104-0-5

II-я Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: Сборник трудов. Часть «Ru». Екатеринбург, Россия: ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», 2015.

Сборник трудов содержит материалы, посвященные общим теоретическим, метрологическим и практическим вопросам создания, применения стандартных образцов. Предоставленные авторами материалы не рецензируются. Ответственность за аутентичность и точность цитат, имен, названий и иных сведений, а также за соблюдение законов об интеллектуальной собственности несут авторы публикуемых материалов.

Уважаемые коллеги!

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

II Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (14-18 сентября 2015 г.) проводится в Международный год света, объявленный в 2015 году ЮНЕСКО. Влияние измерений, осуществляемых в испытательных, измерительных лабораториях, в том числе в области оптики, спектроскопии, а также на повседневную жизнь очень велико. Зачастую, будучи незамеченной, эта деятельность вносит огромный вклад в обеспечение безопасности жизни людей, животных и растений, в повседневное формирование элементов качества жизни. Стандартные образцы (СО) занимают ключевое место в химических, физико-химических и других видах измерений, обеспечивая их единство, сопоставимость. Являясь одним из доступных и эффективных средств передачи единицы величины, СО широко используются в миллионах лабораторий разных стран с XX века, а в ряде стран с XIX века.

2015 год – год празднования 90-летия Росстандарта России (ранее – Госстандарт СССР), внесшего большой вклад в развитие деятельности по стандартным образцам в СССР и России. Деятельность в области стандартных образцов в бывших союзных республиках СССР начата в начале XX века. Необходимость метрологического обеспечения измерений показателей состава в материалах металлургического производства определили в это время в СССР задачу формирования системы СО состава и свойств веществ и материалов. Промышленный выпуск СО в СССР начат в 20-х годах прошлого века. С тех пор вот уже на протяжении более чем 90 лет производство и применение СО являются одной из основ получения надежных и достоверных результатов измерений испытательными, научно-исследовательскими, диагностическими лабораториями России и бывших союзных республик. За десятилетия работы в области СО при непосредственном участии Росстандарта, создана система мероприятий, обеспечивающих деятельность в области создания и применения СО в России и странах СНГ, разработано и утверждено более 85 нормативных документов в области СО, включая межгосударственные, национальные стандарты и рекомендации, утверждено 11280 типов ГСО, более 1400 СО из которых признаны в качестве межгосударственных стандартных образцов, применяемых в тысячах лабораториях различных предприятий и отраслей России, стран СНГ и некоторых стран дальнего зарубежья.

В условиях необходимости повышения точности измерений, в условиях глобализации международной торговли, повышения требований к качеству и безопасности продукции требования к стандартным образцам существенно возрастают. Актуальными вопросами в области СО остаются:

- метрологическая прослеживаемость СО;
- компетентность изготовителей СО;
- обеспечение сопоставимости (аттестованных) стандартных образцов ((A)СО) одного и того же назначения разных изготовителей;
- взаимозаменяемость и коммутативность (A)СО;
- обеспечение потребности лабораторий в (A)СО;
- гармонизация требований к (A)СО с международными требованиями;
- информационное обеспечение по (A)СО, внедрение (A)СО.

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

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

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

**Приветственное слово в адрес участников
II Международной научной конференции
«Стандартные образцы в измерениях и технологиях»
(14 - 18 сентября 2015 года, г. Екатеринбург, Россия)**

Уважаемые участники

*II международной научной конференции
«Стандартные образцы в измерениях и технологиях»!*

Для меня большая честь и одновременно удовольствие высказать приветственные слова в адрес всех собравшихся на эту конференцию. Пожелания успеха участникам я передаю от имени важнейших потребителей стандартных образцов веществ и материалов – от имени тех, кто занимается химическим анализом. Контрольно-аналитические службы страны всегда нуждались, нуждаются и будут нуждаться в высококачественных стандартных образцах состава.

Тот факт, что конференция проводится в Екатеринбурге, подчеркивает значение этого города как идеологического, методического, организационного и производственного центра всей отечественной системы разработки и выпуска стандартных образцов. Особенно велика в этой системе роль Научного методического центра Государственной службы стандартных образцов ФГУП «УНИИМ». Во всяком случае аналитики всегда ощущали большую помощь квалифицированных работников института. Мы имеем сейчас прекрасную возможность выразить институту глубокую благодарность.

Пусть в деле создания и эффективного использования стандартных образцов будут новые достижения! Пусть все, кто участвует в этом движении, будут испытывать чувство удовлетворения от сознания того, что делают полезное дело.

Председатель Научного совета РАН
по аналитической химии
академик РАН

Ю.А. Золотов

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Росстандарт: 90 лет в борьбе за качество!</i>	13
Государственная служба стандартных образцов России – 45 лет на службе обеспечения единства измерений! <i>Осинцева Е.В., Медведевских С.В.</i>	14
Государственному реестру утвержденных типов стандартных образцов Российской Федерации 45 лет! <i>Агишева С.А., Дубинина Е.В., Сулова В.В.</i>	15
<i>Нормативное обеспечение в области стандартных образцов</i>	16
О новых нормативных документах по метрологическому обеспечению в Госкорпорации «РОСАТОМ» <i>Новаков С.Н., Зайцев К.В.</i>	17
<i>Международное сотрудничество в области стандартных образцов и измерений</i>	18
Endeavors of ISO/REMCO <i>Bremser W.</i>	19
Сотрудничество Российской Федерации в области стандартных образцов в рамках ISO/REMCO <i>Королева Н.И., Осинцева Е.В.</i>	20
Сотрудничество Российской Федерации в области стандартных образцов в рамках МОЗМ <i>Королева Н.И., Осинцева Е.В.</i>	24
Сотрудничество Российской Федерации в области стандартных образцов в рамках CASCO <i>Кремлева О.Н. Осинцева Е.В.</i>	29
Сотрудничество Российской Федерации в области стандартных образцов в рамках KOOMET <i>Анфилатова О.В., Осинцева Е.В.</i>	31
Сотрудничество Российской Федерации в области стандартных образцов в рамках МГС <i>Анфилатова О.В., Осинцева Е.В.</i>	33
Международное нормативно - методическое взаимодействие в области метрологии аналитических измерений - Eurachem в России <i>Медведевских М.Ю., Барановская В.Б.</i>	35
<i>Метрологическая прослеживаемость стандартных образцов и измерений</i>	37
Система метрологической прослеживаемости стандартных образцов в Российской Федерации <i>Осинцева Е.В.</i>	38
Стандартные образцы – новые возможности обеспечения прослеживаемости на национальном и международном уровне <i>Крылов А.И., Конопелько Л.А., Ткаченко И.Ю.</i>	43
Вопросы прослеживаемости и воспроизведения массовой доли компонентов при разработке и испытаниях стандартных образцов многокомпонентных покрытий <i>Казанцев В.В., Васильев А.С.</i>	45

Методика испытаний стандартных образцов с применением государственного первичного эталона ГЭТ 196-2011 <i>Муравская Н.П., Иванов А.В., Ермакова Я.И., Зябликова И.Н.</i>	46
Общие теоретические и практические вопросы создания стандартных образцов, проведения измерений, испытаний	47
Risk of human error in chemical analysis <i>Kuselman I.</i>	48
Process variation monitoring using double sampling scheme <i>Chung-Ming Yang, Su-Fen Yang and Gar-Wei Wang</i>	50
Оценка рейтинга лабораторий - участниц межлабораторных экспериментов по аттестации стандартных образцов <i>Анчутина Е.А., Аскарлова Р.Р.</i>	53
Оценка неопределенности при аттестации ГСО рН - эталонного буферного раствора 1 разряда <i>Донбаева В.А., Жанасбаева Б.К., Михалченко В.Н.</i>	55
Оценка неопределенности стандартных образцов – эталонов сравнения в составе ГЭТ 176-2013, аттестованных методом кулонометрии с контролируемым потенциалом <i>Зыскин В.М.</i>	61
Первичные референтные методики измерений и референтные методики измерений. Аттестация и применение <i>Медведевских С.В., Бессонов Ю.С., Пономарева О.Б.</i>	64
Оптимизация номенклатуры стандартных образцов, необходимая для метрологического обеспечения технических регламентов РФ и Таможенного союза <i>Осинцева Е.В., Хисматуллин Ш.К., Кремлева О.Н., Студенок В.В.</i>	65
Тенденции и перспективы развития номенклатуры стандартных образцов в Российской Федерации <i>Осинцева Е.В.</i>	68
Оценивание неопределенности измерений массовой доли основного компонента методами кулонометрического титрования и титриметрии <i>Собина А.В., Терентьев Г.И.</i>	71
Стандартные образцы как объекты интеллектуальной собственности <i>Супотницкий М.В., Елапов А.А., Фадейкина О.В.</i>	76
Проблемы оценки неопределенности аттестованных характеристик стандартных образцов для оценки качества биологических лекарственных препаратов <i>Фадейкина О.В., Волкова Р.А., Борисевич И.В.</i>	80
Совершенствование метрологического обеспечения на объектах газового надзора <i>Моисеев Ю.Н.</i>	83
Стандартные образцы чистых веществ и их растворов	87
The role of primary substances in reference material certification <i>Recknagel S.</i>	88
О ходе разработки стандартного образца раствора 4,4-ДДТ <i>Медведевских М.Ю., Крашенинина М.П., Шохина О.С.</i>	89
Разработка стандартного образца пестицида линдана <i>Лебедева Е.Л., Собина Е.П.</i>	93

Разработка стандартного образца состава сульфаминовой кислоты <i>Шимолин А.Ю., Терентьев Г.И.</i>	95
Разработка стандартного образца изотопного состава никеля в растворе <i>Хисматуллин Ш.К., Кремлева О.Н., Осинцева Е.В.</i>	98
Определение константы кислотной ионизации аминокислотной кислоты <i>Крашенинина М.П., Неудачина Л.К., Собина Е.П.</i>	100
Стандартные образцы в области здравоохранения, ветеринарии, фармацевтики	105
Проблемы оценки неопределенности методик испытаний иммунобиологических лекарственных препаратов <i>Волкова Р.А., Фадейкина О.В.</i>	106
Химические стандартные образцы в фармакопейном анализе <i>Шемерянкина Т.Б., Меркулов В.А., Саканян Е.И.</i>	108
Стандартные образцы в области экологического мониторинга, геологии, минерального сырья	111
Роль стандартных образцов состава природных и техногенных сред в геоанализе <i>Васильева И.Е.</i>	112
Development of A Reference Material for Water Industry <i>Mazanov M., Zdychova V., Dryak P., Bludovsky R.</i>	114
Результаты исследования стабильности материала стандартных образцов состава почвы <i>Бородина Я.В., Лазебная М.Е., Ивков А.Г.</i>	117
Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных и техногенных сред <i>Васильева И.Е., Бусько А.Е., Таусенев Д.С., Шабанова Е.В., Землянко П.В., Манохина С.Н., Забанов Ю.А.</i>	120
Создание и применение различных типов стандартных образцов горных пород, руд, почв для аналитического обеспечения геологоразведочных работ <i>Ваганов И.Н.</i>	123
Разработка стандартного образца состава воды природной, предназначенного для контроля точности результатов измерений массовой концентрации ионов аммония <i>Горяева Л.И., Фаткулина Э.К.</i>	127
Стандартные образцы для контроля загрязнений окружающей среды и пищевых продуктов на основе растворов и жидкостей <i>Залетина М.М., Золотов Ю.А., Иванова Е.К., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.</i>	129
Особенности разработки отраслевых стандартных образцов состава минерального сырья <i>Лебедева М. И., Белоусова А. А., Рябев В.Л.</i>	130
Производство стандартных образцов ООО "НТЦ "МИНСТАНДАРТ". Проблемы, возникающие при аттестации стандартных образцов <i>Демченко А.С.</i>	131
Исследование вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред методом атомно-эмиссионной спектроскопии <i>Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Забанов Ю.А., Чернышева О.М.</i>	132

Коллекция государственных природных и техногенных стандартных образцов, разработанных в институте ГЕОХИМИИ СО РАН <i>Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Манохина С.Н., Бусько А.Е., Суслопарова В.Е., Персикова Л.А., Забанов Ю.А.</i>	134
О проблемах приготовления исходного материала и метрологической аттестации стандартных образцов состава почв, загрязненных примесями тяжелых металлов <i>Семенцова Е.А.^{1,2}, Бородина Я.В.¹, Ивков А.Г.²</i>	136
Стандартные образцы пищевых продуктов, продовольственного сырья...	138
Стандартные образцы - элемент метрологического обеспечения измерений показателей продукции, предусмотренных Техническими регламентами Таможенного союза (на примере стандартных образцов пищевых добавок) <i>Кремлева О.Н., Андреева И.Н.</i>	139
Стандартные образцы и оценка состояния измерений в лабораториях агропромышленного комплекса <i>Ступакова Г.А., Игнатьева Е.Э., Панкратова К.Г., Деньгина С.А., Щелоков В.И., Краснова М.Г.</i>	142
Оценка стабильности стандартных образцов состава биологических материалов <i>Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А., Бусько А.Е., Меньшиков В.И.</i>	146
Метрологическое обеспечение инфракрасных анализаторов состава сельскохозяйственных материалов <i>Запорожец А.С., Мязина М.О., Парфенова Е.Г.</i>	148
Стандартные образцы в области энергетики, топливной промышленности, пожарной безопасности	150
Стандартные образцы для контроля метрологических характеристик средств измерений параметров нефти и нефтепродуктов <i>Демьянов А. А., Цурко А. А.</i>	151
О ходе разработки стандартных образцов состава каменного угля <i>Гольнец О.С., Эпштейн С.А.</i>	153
Создание материалов и оценка метрологических характеристик стандартных образцов состава фторцирконата калия <i>Лисиенко Д.Г., Домбровская М.А., Кубрина Е.Д., Варкентин Н.Я.</i>	152
Новые стандартные образцы для калориметрии сжигания <i>Корчагина Е. Н., Прудаев М. Б. , Мишина К. А.</i>	156
Актуальность разработки государственных стандартных образцов огнезащитных веществ и материалов на базе Реестра огнезащитных веществ и материалов, прошедших идентификацию в Национальном союзе организаций в области обеспечения пожарной безопасности (НСОПБ) <i>Пятов А.Л.</i>	160
Государственный стандартный образец зольности и насыпной плотности твердого топлива – методика аттестации по процедуре приготовления <i>Савёлов В.Д.</i>	163
Стандартные образцы ядерных материалов для неразрушающего анализа: опыт разработки и применение <i>Теллин А.И., Лещенко Ю.И., Кушнир Ю.А., Кремер А.В., Романовский В.С., Терентьев Г.И., Ким Н.А.</i>	168

Стандартные образцы в области черной металлургии	170
Стандартные образцы сырья и материалов металлургического производства: состояние и проблемы	
<i>Степановских В.В., Колпакова Е.К., Хузагалеева Р.К.</i>	172
Применение атомно-эмиссионного метода с индуктивно связанной плазмой для аттестационного анализа стандартных образцов сталей	
<i>Базьянова В.В., Попкова Г.Н., Ласточкина А.Н.</i>	176
Оптимизация номенклатуры стандартных образцов для спектрального анализа сталей	
<i>Игнатенко Т.И., Третьякова М. В., Лащенко Е.А.</i>	180
К вопросу об аттестации стандартных образцов предприятий и отраслей материалов металлургического комплекса	
<i>Котляревская Э.Н., Валиахметова Е.Н., Туремская И.В.</i>	186
Новые стандартные образцы материалов черной металлургии	
<i>Козьмин В.А., Щукина М.Ю., Козьмин М.В., Мирончикова Н.В.</i>	188
Государственный стандартный образец влагосодержания и насыпной плотности доменного кокса – опыт разработки и применения	
<i>Савёлов В.Д., Запорожец А.С.</i>	190
Стандартные образцы в области цветной металлургии, производства драгоценных металлов, сплавов, редкоземельных элементов	194
Технологии изготовления стандартных образцов состава руд редких и редкоземельных элементов	
<i>Лебедева М.И., Кит А.Ю.</i>	195
Разработка и применение стандартных образцов для спектрального определения редкоземельных элементов и примесей в жаропрочных никелевых сплавах	
<i>Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Якимович П.В., Орлов Г.В.</i>	197
Стандартные образцы состава аффинированного золота, разработанные ОАО «ЕЗ ОЦМ»	
<i>Лисиенко М.Д., Анчутина Е.А.</i>	199
Разработка государственных стандартных образцов состава цветных металлов и сплавов на ООО «Виктори-Стандарт»	
<i>Сергиенко Н.Д., Сергиенко Д.А., Березиков Н.А., Пивоварова О.А.</i>	200
Разработка и применение стандартных образцов состава перспективных алюминиевых и алюминий-литиевых сплавов для спектрального анализа	
<i>Якимова М.С., Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М.</i>	203
Определение элементного состава стандартных образцов золотосодержащих руд методом атомно-эмиссионной спектрометрии	
<i>Зеленкова А.В., Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е.</i>	205
Стандартные образцы строительных материалов	207
Разработка стандартных образцов состава портландцементного клинкера и цемента	
<i>Машкова Н.В., Стихарев Р.А., Терентьев Г.И., Кузнецова М.Ф., Ким Н.А., Герасимова Н.Л., Можжаева Е.В.</i>	208

Стандартные образцы физических свойств и материалов	211
Разработка стандартного образца сорбционных свойств цеолита <i>Собина Е.П.</i>	212
Роль стандартных образцов в обеспечении единства измерений оптических свойств монокристаллов и заготовок на их основе <i>Гореева Ж.А., Козлова Н. С., Сидорин В.В., Быкова М. Б., Диденко И.С., Забелина Е.В., Козлова А.П.</i>	214
Проблемы автоматизации ГЭТ 67-2013 при испытаниях стандартных образцов теплофизических величин <i>Казанцев В.В., Черепанов В.И.</i>	219
Особенности разработки образцов-излучателей для рентгенофлуоресцентного определения содержания редкоземельных элементов <i>Троеглазова А.В., Гапон Е.С., Сыдыкова А.А.</i>	222
Система менеджмента качества изготовителей стандартных образцов	227
Влияние автоматизации технологических процессов производства стандартных образцов на качество выпускаемой продукции <i>Атанов А.Н., Болдина О.В., Гагаринов С.В., Сидорова Л.С.</i>	228
Применение стандартных образцов	232
Uses of reference materials <i>Bremser W.</i>	233
Using of an Activated Carbon Prepared from South Algeria Date Palm Stone for purifying the WasteWater (Eloued-Area) <i>Abasse K, Ahmed A.B, Yacine M, Ali E</i>	234
Использование висмутсодержащих стекловидных образцов для определения редкоземельных элементов люминесцентным методом <i>Борисова В.В., Лебедев А.А., Кутвицкий В.А., Миронова Е.В.</i>	235
Организация внутрилабораторного контроля качества результатов количественного химического анализа с использованием стандартных образцов <i>Кропанев А.Ю., Пономарева О.Б., Тоболкина Н.В.</i>	241
Использование ГСО 9444-2009 удельной намагниченности железо-иттриевого граната для проверки корректности компьютерного эксперимента <i>Куликова Т.В., Волегова Е.А., Степанова Е.А., Волегов А.С.</i>	242
Стандартные образцы в обеспечении компетентности испытательных лабораторий <i>Панева В.И., Пономарева О.Б.</i>	247
Применение стандартных образцов для анализа результатов измерения удельной мощности магнитных потерь в листовых образцах из анизотропной электротехнической стали, полученных различными методами <i>Сердюков С.В.</i>	248
Оценивание неопределенности измерений на основе данных по внутреннему контролю качества результатов измерений с использованием стандартных образцов <i>Степанов А.С.</i>	252
Применение стандартных образцов для межлабораторных сличений <i>Шпаков С.В., Пономарева О.Б., Котов М.В.</i>	254

Применение стандартного раствора азотнокислого калия для градуировки анализатора при определении азота в стандартных образцах феррохрома методом восстановительного плавления в токе инертного газа <i>Шахова Ю.Н., Эндебера Т.С., Загороднова И.Н.</i>	256
<i>Новые методы измерений, методики измерений средства измерений...</i>	261
Разработка и аттестация методик измерений для характеристики материалов стандартных образцов состава фторцирконата калия <i>Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Ягодина О.Н., Хабарова А.А.</i>	262
Методы и подходы для характеристики пористых носителей активных сред <i>Шилова О.А., Хамова Т.В., Кукушкина, Копица Г.П., Кручинина И.Ю.</i>	264
<i>Повышение квалификации, обучение в области стандартных образцов ...</i>	270
Стандартные образцы в научных исследованиях и учебном процессе на кафедре аналитической химии «ИЕН УрФУ» <i>Неудачина Л.К.</i>	271
Подготовка специалистов в области разработки и испытаний стандартных образцов <i>Бабушкина З.Н., Рудницкая Е.В.</i>	273
Немного истории. Стандартные образцы – от прошлого к будущему <i>Шубина С.Б., Трофимова М.Е.</i>	275

**РОССТАНДАРТ:
90 ЛЕТ В БОРЬБЕ ЗА КАЧЕСТВО!**

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СЛУЖБА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РОССИИ – 45 ЛЕТ НА СЛУЖБЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ!

Осинцева Е.В., Медведевских С.В.

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

В год празднования 90-летия Росстандарта РФ нельзя не отметить ключевую роль этого органа в становлении и развитии деятельности Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГССО).

Начало деятельности в области стандартных образцов (СО) в рамках ГССО датируется 1969 годом, когда координация работ в этой области была возложена на Госстандарт СССР (в настоящее время – Росстандарт РФ). Госстандарт СССР определил основные задачи ГССО: обеспечение потребности страны в СО, создание необходимых нормативных документов в области разработки, производства и применения СО, международное сотрудничество по вопросам СО, информационное обеспечение по СО в стране. Всего за период деятельности ГССО (по состоянию на июнь 2015 год) создано и зарегистрировано в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов 11280 типов СО, создано 1424 межгосударственных стандартных образцов, выпускаемых в РФ, 77 стандартных образцов Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических институтов (КООМЕТ); разработано более 85 документов (основополагающих и методических, а также специальных, предназначенных для применения в различных областях деятельности), в том числе 6 документов в рамках Международной организации по законодательной метрологии (МОЗМ), 12 документов для стран Совета экономической взаимопомощи (СЭВ) (действовали до 1991 года), 21 межгосударственный нормативный документ, 8 документов КООМЕТ. Основной задачей последних пяти лет в части разработки нормативных документов в области СО являлась гармонизация документов ГССО с положениями международных документов в целях формирования условий в РФ, обеспечивающих создание СО, соответствующих международным требованиям, признания СО РФ на международном рынке. Гармонизацию в области СО в ближайшие несколько лет должны обеспечить также введение процедуры аккредитации изготовителей СО в РФ и проведение утверждения типа в соответствии с положениями документа Д 18 МОЗМ. Формирование и реализация программ создания СО федеральными органами исполнительной власти, входящими в структуру ГССО, и их назначенными организациями будет способствовать существенному повышению количества СО, необходимых в РФ.

Подробнее об исторических этапах развития ГССО, современных работах ГССО, задачах и перспективах изложено в статье Осинцева Е.В., Медведевских С.В. О деятельности Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов Российской Федерации // Журнал «Стандартные образцы, № 2. 2015. С. 4 – 30.

ГОСУДАРСТВЕННОМУ РЕЕСТРУ УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ 45 ЛЕТ!

Агишева С.А., Дубинина Е.В., Сулова В.В.

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

Одной из основных функций деятельности Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов является информационное обслуживание по вопросу стандартные образцы. Основой информационного ресурса по вопросу стандартные образцы утвержденных типов, используемого для удовлетворения потребностей в сферах информационного обеспечения программ развития и функционирования Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, научных исследований, создания стандартных образцов, производства, метрологического надзора за их применением, программ сотрудничества в области стандартных образцов, является Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов, Госреестр СО). Начиная с 1970 года ведение Госреестра СО возложено на Федеральное государственное унитарное предприятие - Научный методический центр Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ФГУП «УНИИМ» - НМЦ ГССО).

Госреестр СО является контрольно-учетным элементом Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов и предназначен для регистрации стандартных образцов, типы которых утверждены в установленном порядке Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов является разделом Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов» и источником официальной информации о стандартных образцах утвержденных типов» [<http://www.fundmetrology.ru/default.aspx>].

Цели ведения Госреестра СО:

- регистрация и учет стандартных образцов утвержденных типов;
- создание централизованного фонда информационных данных о стандартных образцах утвержденных типов;
- создание централизованного фонда документов по разработке, испытанию и утверждению стандартных образцов, допущенных к производству, выпуску в обращение и применению на территории Российской Федерации;
- регистрация и учет выданных свидетельств об утверждении типа стандартных образцов;
- организация информационного обслуживания заинтересованных юридических и физических лиц, в том числе участников Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

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.

**НОРМАТИВНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ
В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

О НОВЫХ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТАХ ПО МЕТРОЛОГИЧЕСКОМУ ОБЕСПЕЧЕНИЮ В ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»

Новаков С.Н., Зайцев К.В.

АО «Уральский электрохимический комбинат»
624130, Свердловская область, город Новоуральск, ул. Дзержинского, дом 2, АО «УЭХК»
e-mail: kut@ueip.ru

В течение примерно четырех-пяти последних лет произошли существенные изменения в законодательной и нормативной базе метрологического обеспечения ГК «Росатом». Начало положили постановления Правительства №250, 1488, 734 и изменения в Федеральном законе ФЗ-102 «Об обеспечении единства измерений». Они наконец-то отразили факт, что значительная доля проводимых ГК «Росатом» измерений – это измерения в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений. Статья ФЗ-102 в исправленной, новой ее редакции и повлекла выпуск постановлений Правительства, а затем- нормативно-правовых актов №1/10-НПА, 1/11-НПА, 1/12-НПА, 1/13-НПА, 1/14-НПА и других документов.

Вопросы, которые разъясняет комплекс документов, весьма широк:

- Требования к измерениям, эталонам единиц величин, их составным частям, программному обеспечению, методикам измерений.
- Аттестация эталонов единиц величин.
- Испытания стандартных образцов в целях утверждения типа
- Отнесение технических средств к средствам измерений.
- Проведение и оформление результатов испытаний СИ в целях утверждения типа.
- Особенности государственного метрологического надзора в ОИА
- Отраслевой метрологический надзор в ГК «Росатом»
- Определение в ГК «Росатом» и «Россандартом» перечня головных и базовых организаций, их обязанности, полномочия
- Осуществление аккредитации испытательных, аналитических лабораторий, метрологических служб.
- Аттестованные объекты, их виды, использование понятия.

Кроме того, на решение и развитие вопросов метрологического обеспечения направлена деятельность межведомственного координационного совета и совета по метрологии ГК «Росатом». О ней следует рассказать особо.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] 1/10-НПА «Методические требования к измерениям, эталонам единиц величин, стандартным образцам, средствам измерений, их составным частям, ПО, методикам измерений, применяемым в ОИАЭ.
- [2] 1/11-НПА «Положение о порядке проведения испытаний стандартных образцов в ОИАЭ в целях утверждения типа.
- [3] 1/12-НПА «Положение о порядке аттестации эталонов единиц величин в ОИАЭ.
- [4] 1/13-НПА «Положение о порядке отнесения технических средств, применяемых в ОИАЭ, к средствам измерений
- [5] 1/14-НПА «Положение о порядке испытаний средств измерений в ОИАЭ

**МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО В ОБЛАСТИ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И ИЗМЕРЕНИЙ**

ENDEA VOURS OF ISO/REMCO

Bremser W.

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

Already for 39 years, REMCO is the Committee on reference materials of the International Standardization Organisation ISO. It develops and maintains guidance documents on the production and use of reference materials in general and certified reference materials in particular.

The years 2014 and 2015 have turned out to be busy years with REMCO: Guide 30 on Terms and Definitions and Guide 33 on Uses of RM (see separate talk) have been published together with TR 79 on qualitative RM. TR 16476 on traceability is about to be published as well as the revision of G31 on the contents of certificates. The revision of G35 on technical requirements of (C)RM is under development, and G34 on the competence of RM producers is in the phase of being converted into the International Standard 17034 (with the help of ISO/CASCO).

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

СОТРУДНИЧЕСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В РАМКАХ ISO/REMCO

Королева Н.И., Осинцева Е.В.

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

Историческая справка

Во второй половине XX-го века изготовители стандартных образцов (СО) признали тот факт, что растущие потребности аналитического сообщества в СО и в повышении их качества вызывают необходимость сотрудничества на международном уровне. Первым серьёзным шагом к международному сотрудничеству в области СО был Симпозиум по Международной программе по стандартным образцам, состоявшийся в мае 1969 г. в Национальном бюро стандартов (НБС) в Вашингтоне, под эгидой Международного комитета мер и весов (МКМВ) и НБС. Было отмечено, что необходимость в СО увеличилась более чем когда-либо и, что сотрудничество в международном масштабе необходимо для удовлетворения будущих потребностей во всём мире. Симпозиум обратился с просьбой к Международному Бюро Мер и Весов (МБМВ) установить организационный механизм для сбора и распространения информации о наличии СО, их характеристиках и ценах, координации информации о потребностях в СО, определения потенциальных поставщиков СО и координации информации о возможных средствах аттестации СО. После проведения симпозиума МБМВ был вынужден отказаться от этой роли из-за ограничений его устава и имеющихся ресурсов, позволивших ему только принять ответственность за метрологические СО, относящиеся к основным единицам Системы СИ.

В ноябре 1973 г. в НБС в Вашингтоне состоялось специальное Международное совещание по СО под эгидой Международной организации законодательной метрологии. В совещании принимали участие 6 международных организаций и 12 стран. Было рекомендовано создать независимую Международную комиссию по стандартным образцам с целью:

- сбора и распространения информации по СО, включая сведения об их наличии, аттестованных свойствах и т.д.;
- установления области применения СО и изучения их роли в международных стандартах (во всех аспектах этого термина) и торговле;
- выработки рекомендации плана действий в международном масштабе для увеличения количества и улучшения качества необходимых СО, для повышения их эффективности и доступности для удовлетворения потребностей в СО и укрепления сотрудничества между нациями для реализации этих целей. Это совещание также рекомендовало обратиться с просьбой к Международной организации по стандартизации (ISO) взять на себя инициативу о ведении секретариата этой Комиссии.

В свете решений этого совещания в 1973 г. Совет ISO учредил Специальную группу по стандартным образцам для изучения предложения о создании комитета по СО при Совете ISO. На основе отчетов о совещаниях этой группы в декабре 1973 г. и в мае 1974 г. Совет ISO в сентябре 1974 г. принял решение о создании Специальной рабочей группы по стандартным образцам (REMPA). Г-н В.Е. Эндрюс (США) был назначен Председателем этой группы, а Секретарём – зам. начальника отдела стандартизации Главного технического управления Госстандарта СССР В.А. Кухарь. Было установлено членство в REMPA, в её состав вошли Кана-

да, Франция, Германия, Иран, Япония, Нидерланды, Южная Африка, Швейцария, Соединённое Королевство и США.

Первое совещание РЕМПА состоялось в апреле 1975 г., на этом заседании была принята резолюция об обращении к Совету, чтобы признать REMPA в качестве Комитета Совета ISO по стандартным образцам. Одной из основных задач, выполненных РЕМПА была разработка «Руководств для Технических комитетов ISO, касающихся применения и упоминания стандартных образцов в Международных стандартах ISO». Эти руководства были опубликованы как Руководство ISO 6:1977 «Упоминание стандартных образцов в международных стандартах». В 1980 г. это Руководство было включено в Директивы ISO по технической работе как Приложение 2с.

В сентябре 1975 г. Совет ISO преобразовал REMPA в Комитет по стандартным образцам Совета ISO (ISO/REMCO) для выполнения следующих задач:

- разработка определений, категорий, уровней и классификации СО для использования ISO;
- формирование структуры вопросов, относящихся к СО;
- формулировка критериев выбора источников для упоминания в документах ISO (включая также юридические аспекты);
- разработка руководств для технических комитетов по ссылкам на СО в документах ISO;
- рекомендация, при необходимости, мероприятий по СО, необходимых для деятельности ISO;
- рассмотрение вопросов в рамках его компетенции, возникающих в связи с взаимоотношениями с другими международными организациями и рекомендации Совету ISO о принятии необходимых действий.

Совет ISO назначил Председателем ISO/REMCO г-на В.Е. Эндрюса (США) сроком на 3 года (1976-1978 г.г.) Первое совещание ISO/REMCO состоялось в январе 1976 г. В состав ISO/REMCO вошли в качестве «Участников» первоначальные члены РЕМПА, а также Финляндия, Индия, СССР, в качестве «Наблюдателей» - Австралия, Бельгия, Египет, Гана, Израиль, Норвегия, Португалия, Румыния, Турция. Представители СССР принимали участие в заседаниях ISO/REMCO, начиная с его первого заседания. От СССР представитель ФГУП «УНИИМ» (в то время СФ ВНИИМ) Семенко Н.Г. принимал участие в 4-ом заседании ISO/REMCO в 1978 г. Начиная с 32 заседания ISO/REMCO (2009 г., Великобритания) представителем России (GOST R) в РЕМКО является представитель заведующий отделом НМЦ ГССО ФГУП «УНИИМ» Осинцева Е.В., регулярно принимающая участие в заседаниях ISO/REMCO.

Современный состав ISO/REMCO и перечень разработанных документов

Современный состав РЕМКО и перечень разработанных ISO/REMCO документов приведен на странице сайта ИСО [1].

Участие представителей России в работе ISO/REMCO

Основным содержанием работ России (GOST R) (в частности НМЦ ГССО ФГУП «УНИИМ») в рамках ISO/REMCO является:

- представление интересов России в области СО, ежегодное представление информации в ISO/REMCO о деятельности по СО в России;

- участие в разработке новых и пересмотре действующих документов ISO/REMCO, в том числе в рамках рабочих групп, участие в голосовании по законченным проектам документов;

- анализ документов ISO/REMCO;

- подготовка информационных материалов на основе анализа документов ISO/REMCO, представление их на заседания других международных организаций (КОOMET, МГС), конференциях, совещаниях и семинарах;

- участие в ежегодных заседаниях ISO/REMCO и работе рабочих группах ISO/REMCO.

В рамках сотрудничества с 2009 года специалисты НМЦ ГССО ФГУП УНИИМ принимают непосредственное участие в разработке документов ISO REMCO. Непосредственное сотрудничество ведется в рамках рабочих групп WG16, WG15, WG 14, AHG3, посвященных созданию документов:

- ISO Guide «Reference Materials - General guidance for the assignment of property values» (Руководство ИСО «Стандартные образцы – Общее руководство по установлению значений свойств») (пересмотр ISO Guide 35:2006);

- ISO TR 16476 «Reference materials — Establishing and expressing metrological traceability of quantity values assigned to reference materials» (Технический отчет ISO 16476 «Стандартные образцы - Установление и выражение метрологической прослеживаемости установленных количественных значений стандартных образцов»);

- ISO Guide 31 «Reference materials — Contents of certificates, labels and accompanying documentation» (Руководство ИСО 31 «Стандартные образцы – Содержание сертификатов, этикеток и сопровождающих документов») (пересмотр ISO Guide 31:000);

- ISO 17034 «Conformity assessment — General requirements for the competence of reference material producers» (ISO 17034 «Оценка соответствия - Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов» (взамен ISO Guide 34:2009) (в июне 2015 г. рабочая группа AHG3 ISO/REMCO прекратила работу, основная работа по разработке ISO 17034 ведется в рамках рабочей группы JWG 43 ISO/CASCO).

Обсуждение проектов документов ISO/REMCO осуществляется непосредственно на ежегодных заседаниях и в рамках телеконференций. Сотрудничество в области СО предусматривает также подготовку заключений от Российской Федерации по разрабатываемым документам ISO/REMCO.

На 33-ем заседании ISO/REMCO (Китай, 2011 г.) специалист НМЦ ГССО ФГУП «УНИИМ» (Осинцева Е.В.) был назначен официальным представителем ISO/REMCO по взаимодействию с МОЗМ, с этого времени ежегодный отчет о сотрудничестве в МОЗМ по СО также направляется в Центральный Секретариат ISO/REMCO до проведения заседаний.

Разработка национальных и межгосударственных стандартов на основе документов ISO/REMCO

НМЦ ГССО ФГУП «УНИИМ» проводит активную работу по приданию официального статуса основополагающим документам ISO/REMCO в России путем официальной регистрации их переводов на русский язык и/или перевода их в национальные нормативные документы. К настоящему времени официально зарегистрированы в ФГУП «Стандартинформ» переводы документов ISO/REMCO [2-7]. В настоящее время закончен перевод Руководства ИСО 80:2014 «Руководство по производству материалов для контроля качества (МКК) предприятия», до конца 2015 года планируется также перевод и официальная регистрация последнего

издания Руководства ИСО 33:2015 «Стандартные образцы – Надлежащая практика применения стандартных образцов». Эти работы будут продолжаться по мере актуализации документов ИСО/РЕМСКО и выпуска их новых редакций. На основе документов ISO/REMCO ФГУП УНИИМ разработаны следующие национальные и межгосударственные стандарты [8-14].

Анализ документов ISO/REMCO показывает, что обсуждаемые вопросы в области стандартных образцов в рамках ISO/REMCO - наиболее представительной и многочисленной международной организации по стандартным образцам – чрезвычайно актуальны, на решение которых, в том числе также нацелены работы, проводимые в рамках Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (ГССО) России. Именно поэтому документы ISO/REMCO представляют практический интерес, их рассмотрение и анализ позволяют гармонизировать деятельность ГССО России с учетом мировых тенденций развития вопросов в области СО.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Web-страница Комитета по стандартным образцам Международной организации по стандартизации ISO/REMCO [http://www.iso.org/iso/home/standards_development/list_of_iso_technical_committees/iso_technical_committee.htm?commid=55002].
- [2] Руководство ИСО 30:1992 «Термины и определения, используемые в области стандартных образцов» и Изменения 1:2008 к Руководству ИСО 30:1992 (Перевод ФГУП «УНИИМ» зарегистрирован ФГУП «Стандартинформ». Номер регистрации 6562/ISO, дата регистрации 30.11.2012).
- [3] Руководство ИСО 31:2000 Стандартные образцы. Содержание сертификатов и этикеток (Перевод ФГУП «УНИИМ» зарегистрирован ФГУП «Стандартинформ». Номер регистрации: 3665/ISO GUIDE. Дата регистрации: 30.09.2008).
- [4] Руководство ИСО 33:2000 Применение аттестованных стандартных образцов (Перевод ФГУП «УНИИМ» зарегистрирован ФГУП «Стандартинформ». Номер регистрации 6424/ISO, дата регистрации 30.09.2012).
- [5] Руководство ИСО 34:2009 Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов (Перевод ФГУП «УНИИМ» зарегистрирован ФГУП «Стандартинформ». Номер регистрации: 5831/ISO GUIDE. Дата регистрации: 31.10.2011).
- [6] Руководство ИСО 35:2006 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы аттестации (Перевод ФГУП «Стандартинформ» зарегистрирован ФГУП «Стандартинформ». Номер регистрации: 2792/ISO GUIDE. Дата регистрации: 31.01.2007).
- [7] Технический отчет TR 10989:2009 ISO Стандартные образцы – Рекомендации и ключевые слова, используемые для классификации СО (Перевод ФГУП «УНИИМ» зарегистрирован ФГУП «Стандартинформ», номер регистрации 5831/ISO Guide, дата регистрации 30.10.2011 г.).
- [8] ГОСТ Р 8.691–2010 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток (Руководство ISO 31:2000, MOD). М.: Стандартинформ, 2012. 20 с.
- [9] ГОСТ Р 8.694–2010 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие и статистические принципы определения метрологических характеристик (Руководство ISO 35:2006, MOD). М.: Стандартинформ, 2012. 78 с.
- [10] ГОСТ Р 8.824–2013 / Руководство ИСО 34:2009 ГСИ. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
- [11] ГОСТ 32934–2014 (ISO Guide 30:1992) Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 18 с.
- [12] ГОСТ ISO Guide 31–2014 Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
- [13] ГОСТ ISO Guide 34–2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
- [14] ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) (в 2015 году разработка завершена).

СОТРУДНИЧЕСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В РАМКАХ МОЗМ

Королева Н.И., Осинцева Е.В.

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

Историческая справка

Международная организация по законодательной метрологии (МОЗМ) создана в 1955 г. с подписанием Конвенции об учреждении этой организации. В состав МОЗМ входят 60 государств-членов (в том числе Российская Федерация) – стран, активно участвующих в технической деятельности МОЗМ и 68 членов-корреспондентов, входящих в МОЗМ в качестве наблюдателей.

Главная задача МОЗМ - гармонизация законодательных метрологических процедур путём внедрения эффективных инфраструктур законодательной метрологии, взаимно совместимых и признанных на международном уровне, обеспечивающих членов МОЗМ метрологическими руководствами по разработке национальных и региональных требований, касающихся производства и применения средств измерений и стандартных образцов в областях приложения законодательной метрологии:

- торговле;
- здравоохранении;
- безопасности (в производстве, на транспорте и т.д.);
- охране окружающей среды;
- официальном контроле (налоги, таможня, почтовые операции и т.д.);
- защите прав потребителя и т.д.

Наряду с этим, задачами МОЗМ являются обмен информацией о сотрудничестве между государствами-членами организации в области законодательной метрологии, помощь национальным метрологическим службам развивающихся стран в создании систем законодательной метрологии.

Базовые публикации МОЗМ приведены на web-странице МОЗМ [1].

Участие представителей России в работе МОЗМ

Деятельность России (СССР) в МОЗМ ведёт свой отсчёт от начала 70-х гг. XX века, когда Госстандартом СССР было поручено СФ ВНИИМ (в настоящее время - ФГУП «УНИИМ») ведение Секретариата-Пилота 27 (СП 27) «Общие принципы использования стандартных образцов в законодательной метрологии». В состав СП 27 входило 7 Секретариатов-Докладчиков (СД), в рамках которых разрабатывались Международные документы МОЗМ. СФ ВНИИМ (в настоящее время - ФГУП «УНИИМ») отвечал за ведение:

- СП 27/СД 3 «Метрологические характеристики стандартных образцов и их нормирование»;
- СП 27/СД 4 «Принципы определения значений аттестуемых величин в стандартных образцах»;
- СП 27/СД 5 «Общие принципы применения стандартных образцов»;

- СП 27/СД 6 «Требования к метрологической части свидетельства на стандартный образец»;
- СП 27/СД 8 «Информация о стандартных образцах» и разработку соответствующих документов и за сотрудничество с:
- СП 27/СД 2 «Классификация стандартных образцов»;
- СП 27/СД 7 «Методы сличения стандартных образцов», ведение которых и разработку соответствующих документов осуществляли соответственно США и Польша.

После введения новой структуры МОЗМ и преобразования СП и СД МОЗМ в Технические Комитеты (ТК) и Подкомитеты (ПК) Приказом Госстандарта СССР № 42 от 16.02.96 на УНИИМ возложена ответственность за ведение Подкомитета 3 «Стандартные образцы» в рамках Технического комитета 3 «Метрологический контроль» (ТК 3/ПК 3). Начиная с 2013 г. эти работы осуществляются в соответствии с Приказом Росстандарта № 1257 от 30.10.2013 «О возложении на метрологические институты Росстандарта обязанностей по ведению секретариатов и участию в деятельности технических комитетов и подкомитетов Международной организации законодательной метрологии».

В настоящее время основным содержанием работ ФГУП «УНИИМ» в рамках МОЗМ является нижеследующее.

1. Выполнение функций Секретариата Подкомитета 3 «Стандартные образцы» в рамках Технического комитета МОЗМ «Метрологический контроль» (ТК 3/ПК 3).

Состав ТК 3/ПК 3 «Стандартные образцы» (по состоянию на июнь 2015 г.):

Члены «Р - участники» (17)

Австралия	Казахстан	Словения
Бразилия	Нидерланды	Испания
Куба	Китай	Турция
Чешская Республика	Польша	США
Индия	Португалия	Вьетнам
Япония	Российская Федерация	

Члены «О - наблюдатели» (13)

Аргентина	Германия	Словакия
Бельгия	Иран	ЮАР
Болгария	Либерия	Шри Ланка
Хорватия	Румыния	
Финляндия	Сербия	

Сотрудничающие организации:

ИСО – Международная организация по стандартизации

СЕН – Европейский комитет по стандартизации

МФКХ – Международная федерация клинической химии

ИЮПАК – Международный союз теоретической и прикладной химии.

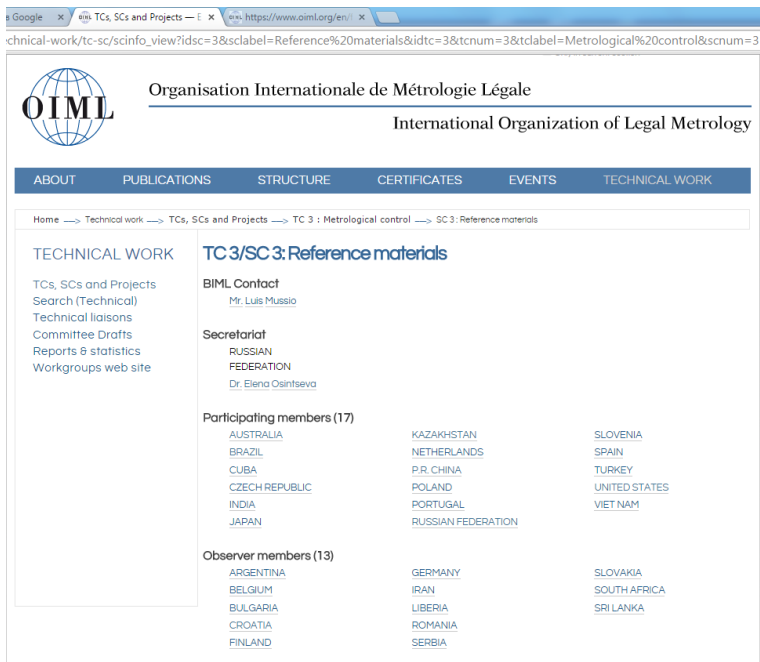


Рис. 1. Web-страница ТК 3/ПК 3 «Стандартные образцы» МОЗМ [3]

2 Разработка документов МОЗМ

В рамках ТК 3/ПК 3 «Стандартные образцы» специалистами ФГУП «УНИИМ» разработан Международный документ Д 18 «Применение стандартных образцов, на которые распространяется метрологический контроль, осуществляемый национальными службами законодательной метрологии». Основные положения» (2008 г.). Этот Международный документ содержит рекомендации по разработке законодательных требований

к стандартным образцам, применяемым в метрологических работах, на которые, в соответствии с национальным законодательством, распространяется метрологический контроль и надзор, осуществляемый национальными службами законодательной метрологии.

Первое издание этого документа относится к 2002 г., в соответствии с правилами технической работы в МОЗМ, в 2008 г. был продлён срок действия этого документа с корректировкой редакционного характера. В соответствии с принятыми решениями о придании официального статуса основополагающим документам МОЗМ и ИСО/РЕМКО в Российской Федерации, перевод этого документа был официально зарегистрирован в ФГУП «СТФНДАРТИНФОРМ» [2].

В настоящее время основным содержанием работ ТК 3/ПК 3 МОЗМ является разработка нового документа «Общие требования к программе аттестации стандартных образцов серийного производства». Разработка этого документа была утверждена на 47-ом заседании МКЗМ (Румыния, Бухарест 2012 г.). Для участия в разработке в рамках ТК 3/ПК 3 была специально создана Проектная группа 7, в состав которой вошли следующие страны:

в качестве участников (14 стран):

Российская Федерация - разработчик	Япония	Испания
Австралия	Китай	Турция
Бразилия	Польша	США
Куба	Португалия	Вьетнам
Чешская Республика	Словения	

в качестве наблюдателей (12 стран):

Бельгия	Индия	Румыния
Болгария	Иран	Сербия
Финляндия	Либерия	Словакия
Германия	Нидерланды	ЮАР

и ИСО/РЕМКО в качестве сотрудничающей организации.

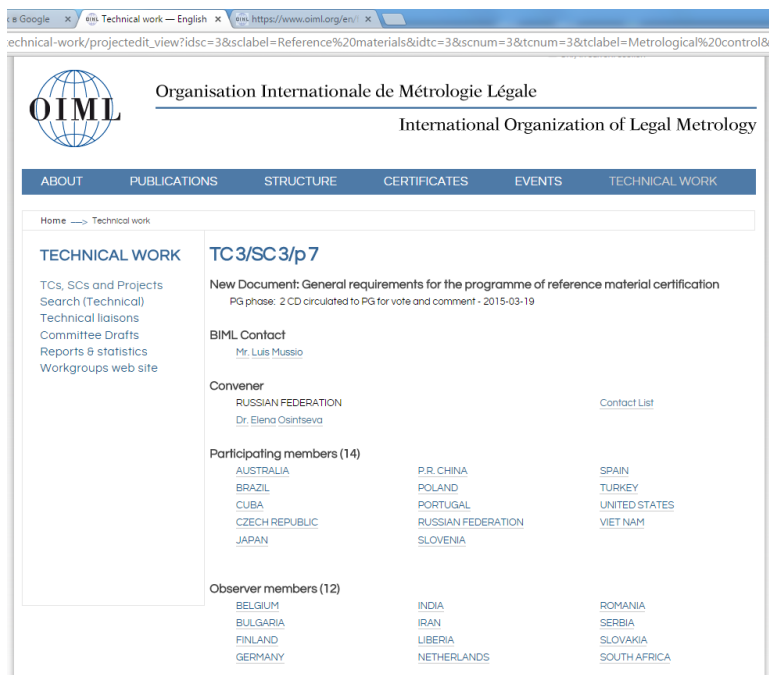


Рис. 2. Web-страница ТК3/ПК3/p7 [4]

Проектной группой 7 ТК 3/ПК 3 МОЗМ (Конвинер группы - Осинцева Е.В. (НМЦ ГССО ФГУП УНИ-ИМ)) разработаны Рабочий проект, 1-ый проект Комитета и 2-ой проект Комитета указанного документа. При разработке документа учитывались требования базовой публикации МОЗМ В-6 «Директивы по технической работе МОЗМ». В настоящее время проходит голосование по 2-ому проекту документа в системе электронного голосования на веб-сайте МОЗМ.

3. Анализ распорядительных и информационных документов по деятельности МОЗМ, поступающих от руководящих органов МОЗМ.

К распорядительным документам относятся, прежде всего, резолюции ежегодных заседаний МКЗМ, на которых подводятся итоги деятельности МОЗМ за год и принимаются решения, касающиеся определения основной технической политики МОЗМ. Среди информационных документов следует отметить, прежде всего, ежеквартальный журнал «Бюллетень МОЗМ», освещающий вопросы методологии, конкретные разработки и последние события в МОЗМ.

4. Подготовка информационных и отчетных документов в соответствии с процедурой работы в МОЗМ

На основе решений заседаний руководящих органов МОЗМ Секретариат ТК 3/ПК 3 регулярно готовит информационные материалы, представляя их на заседания других международных организаций и национальных мероприятий. Информация о деятельности МОЗМ в целом и в применении к СО в частности, регулярно представляется на заседания ISO REMSO, ТК 1.12 КООМЕТ «Стандартные образцы», РГ СО НТКМетр МГС.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Web-страница Международной организации по законодательной метрологии [https://www.oiml.org/en/publications/basic/publication_view?p_type=6&p_status=1]
- [2] Д 18 МОЗМ Применение аттестованных стандартных образцов в сферах, на которые распространяется метрологический контроль, осуществляемый национальными службами законодательной метрологии. Основные положения // Федер.информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/depository/04_IntDoc_all/D018-r08.pdf (дата обращения: 20.05.2015).
- [3] Web-страница ТК 3/ПК 3 «Стандартные образцы» МОЗМ [https://www.oiml.org/en/technical-work/tc-sc/scinfo_view?idsc=3&sclabel=Reference%20materials&idtc=3&tcnum=3&tclabel=Metrological%20control&scnum=3]
- [4] Web-страница ТК3/ПК3/p7 [https://www.oiml.org/en/technical-work/projectedit_view?idsc=3&sclabel=Reference%20materials&idtc=3&scnum=3&tcnum=3&tclabel=Metrological%20control&idproject=366&projectnum=7&projectlabel=New%20Document:%20General%20requirements%20for%20the%20programme%20of%20reference%20material%20certification]

СОТРУДНИЧЕСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В РАМКАХ CASCO

Кремлева О.Н., Осинцева Е.В.

ФГУП «Уральский научно- исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
e-mail: kremleva77@yandex.ru

В рамках Международной организации по стандартизации (ISO) действует комитет CASCO, который работает по вопросам, связанным с оценкой соответствия. CASCO разрабатывает политику и публикует стандарты, в области оценки соответствия, но при этом не осуществляет деятельность по оценке соответствия. В настоящее время под прямой ответственностью ISO/CASCO находятся 35 действующих международных стандарта и рекомендации, в частности:

- ISO/IEC 17000:2004 Оценка соответствия. Словарь и общие принципы;
- ISO/PAS 17001:2005 Оценка соответствия. Беспристрастность. принципы и требования;
- ISO/PAS 17002:2004 Оценка соответствия. Конфиденциальность Принципы и требования;
- ISO/IEC 17011:2004 Оценка соответствия. Общие требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия;
- ISO/IEC 17021:2015 Оценка соответствия. Требования к органам, обеспечивающим аудит и сертификацию систем менеджмента;
- ISO/IEC 17025:2005 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий;
- ISO/IEC 17043:2010 Оценка соответствия. Общие требования к проверке квалификации лабораторий;
- и другие.

Из них два документа ISO/IEC 17011 и ISO/IEC 17025 в данный момент находятся на пересмотре. Также под эгидой ISO/CASCO запланирована и ведется работа по разработке нового международного стандарта на основе Руководство ISO 34:2009.

На 37-ом заседании ISO/REMCO «Комитета по стандартным образцов» (08 – 11 июля 2014 г., Боулдер, США) была принята резолюция 26/2014 «В развитие резолюции TMB 109/2013 о Руководстве ISO 34:2009 «Общие требования к компетенции производителей стандартных образцов» ISO/REMCO соглашается преобразовать Руководство ISO 34:2009 в международный стандарт. В соответствии с резолюцией TMB 109/2013 это должно проходить в рамках юрисдикции ISO/CASCO «Комитета по оценке соответствия». В объеме, утвержденном резолюцией ISO/TMB 110/2013, ISO/REMCO будет сотрудничать с ISO/CASCO в трансформации и поддержании будущего международного стандарта». На том же заседании принята резолюция о создании Рабочей группы AHG3 «Преобразование Руководства ISO 34:2009 в качестве стандарта ISO» под председательством доктора Стефании Трэпмэнн (Dr. Stefanie Trappmann) для подготовки и организации взаимодействия с ISO/CASCO в работах по преобразованию Руководстве ISO 34: 2009.

В ноябре 2014 г. в рамках ISO/CASCO и ISO/REMCO создана совместная рабочая группа JWG 43, основная задача которой пересмотр Руководства ISO 34:2009 «Общие требования к

компетенции производителей стандартных образцов» в целях преобразования его в международный стандарт. Членами JWG 43 заявлены 36 участников из лица членов ISO/REMCO и ISO/CASCO, в т.ч. представители Российской Федерации (Осинцева Е.В., Кремлева О.Н., НМЦ ГССО ФГУП «УНИИМ»).

С 10 по 12 декабря 2014 г. в г. Женева (Швейцария) в Центральном Секретариате ISO состоялось первое заседание Рабочей группы, на котором, помимо обсуждения основного вопроса по трансформации Руководства, был выбран график этой работы, согласно которому путь до планируемой публикации составит 36 месяцев.

Основными моментами, касающимися преобразования Руководства ISO 34:2009 в международный стандарт, являются:

- создание стандарта, соответствующего новой структуре серии международных стандартов ISO. Рабочее наименование стандарта принято «Оценка соответствия - Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов»;
- гармонизация стандарта с уже существующими международными стандартами ISO, сравнение применяемых терминов для исключения конфликтов;
- необходимость избавиться в международном стандарте от термины «неаттестованные стандартные образцы»;
- использование в тексте обязательных требований (shall) вместо рекомендательных (should).

По состоянию на июнь 2015 г. 1-ая редакция проекта международного стандарта прошла все согласительные мероприятия, получены замечания и подготовлена 2-ая редакция, которая будет представлена к рассмотрению на 2-ом заседании Рабочей группы JWG 43.

С 7 по 9 июля 2015 г. в Центральном секретариате ISO (Женева, Швейцария) состоялось 2-е заседание рабочей группы JWG 43 ISO/CASCO по разработке нового международного стандарта ISO 17034. В работе 2-е заседания JWG 43 ISO/CASCO приняла участие Е.В. Осинцева (ФГУП «УНИИМ») в качестве представителя GOST R и представителя по взаимодействию с Международной организацией по законодательной метрологии (МОЗМ) в области стандартных образцов. В ходе заседания подробно обсуждались требования к компетентности изготовителей стандартных образцов, в том числе требования к системе менеджмента, привлекаемым ресурсам (персонал, субподрядные организации, оборудование), производству стандартных образцов (планирование, производственный контроль, оценивание однородности, стабильности стандартных образцов, характеристика, установление метрологической прослеживаемости, оформление документации на стандартные образцы), которые включены в проект ISO 17034 в качестве основ критериев аккредитации изготовителей стандартных образцов в международной практике.

Публикация международного стандарта ISO 17034 планируется в августе 2017 г. До 2017 года запланировано провести еще ряд встреч в рамках Рабочей группы JWG 43 ISO/CASCO, следующее заседание состоится в феврале-марте 2016 года в Центральном секретариате ISO (Женева, Швейцария).

СОТРУДНИЧЕСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В РАМКАХ КООМЕТ

Анфилатова О.В., Осинцева Е.В.

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

Одно из основных направлений сотрудничества Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (КООМЕТ) – создание и применение стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов – было включено еще в первую редакцию Меморандума о сотрудничестве КООМЕТ в период его создания в июне 1991 года. Формой организации сотрудничества по направлениям КООМЕТ первоначально являлось создание Корреспондентских групп, затем переименованных в Технические Комитеты КООМЕТ (ТК КООМЕТ).

В настоящее время в состав ТК 1.12 «Стандартные образцы» входят Корреспонденты 18-ти стран – членов КООМЕТ: Азербайджана, Армении, Беларуси, Болгарии, Германии, Грузии, Казахстана, КНДР, Кубы, Кыргызстана, Литвы, Молдовы, России, Румынии, Словакии, Таджикистана, Узбекистана и Украины. Основной задачей сотрудничества по вопросам СО в рамках ТК 1.12 является:

- обсуждение актуальных вопросов создания и применения СО в государствах-членах КООМЕТ вопросов установления метрологической прослеживаемости, коммутативности сличения СО;

- разработка нормативных документов по вопросам создания, признания, применения СО КООМЕТ;

- разработка, создание, признание, применение СО КООМЕТ.

Всего по СО в рамках КООМЕТ по состоянию на 01.06.2015 года было предложено и выполнены работы по 125 темам, содержанием которых является разработка и актуализация нормативных документов, разработка СО КООМЕТ, аттестация национальных СО, выполнение организационных мероприятий, из них – 78 тем, координатором которых является Россия. Создана правовая и организационно - методическая база сотрудничества, включающая нижеперечисленные публикации КООМЕТ:

СООМЕТ D3:2008 «Документ КООМЕТ. Меморандум о сотрудничестве по созданию и применению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов в рамках КООМЕТ»;

СООМЕТ D5.7/2013 «Положение о Техническом Комитете КООМЕТ «Стандартные образцы» (ТК 1.12)»;

СООМЕТ R/RM/4:2008 «Рекомендация КООМЕТ. Порядок совместной разработки, признания и регистрации стандартных образцов в рамках КООМЕТ»;

СООМЕТ R/RM/5:2010 «Рекомендация КООМЕТ. Содержание и правила оформления документации на СО, разрабатываемые в рамках КООМЕТ»;

СООМЕТ R/RM/6:2010 «Рекомендация КООМЕТ. Реестр стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, разработанных в рамках КООМЕТ. Основные положения»;

COOMET R/RM/16:2007 «Рекомендация КООМЕТ. Реализация Соглашения о взаимном признании национальных эталонов, сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами. Рекомендации КООМЕТ по включению стандартных образцов в Приложение С Соглашения»;

COOMET R/RM/17:2011 «Рекомендация КООМЕТ. Правила оформления Свидетельства участника экспериментальных работ по созданию стандартных образцов КООМЕТ»;

COOMET R/RM/22:2013 «Рекомендация КООМЕТ. Форма и содержание сертификата КООМЕТ на стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов»;

В стадии разработки находится рекомендация КООМЕТ «Содержание и порядок проведения работ по сличению СО в рамках КООМЕТ», в которой планируется изложить содержание и порядок проведения работ по сличению СО в рамках КООМЕТ, включая рекомендуемые алгоритмы оценки полученных экспериментальных результатов (тема КООМЕТ № 498/RU/10).

Современные работы в области СО в рамках КООМЕТ связаны с формированием (совместно с ТК 4 КООМЕТ) информационной Базы данных по: СО КООМЕТ, являющимся средством передачи измерительной возможности национальных эталонов единиц величин государств-членов КООМЕТ и представленных в Базе данных калибровочных и измерительных возможностей (КСДВ) Международного Бюро по мерам и весам (МБМВ); СО КООМЕТ, разработанных при участии организаций государств-членов КООМЕТ (для случаев, когда измерительные возможности ГНМИ - участников КООМЕТ отсутствуют в Базе КСДВ МБМВ). В этой связи с 2013 года в рамках КООМЕТ ведется работа по созданию Рекомендации КООМЕТ "Порядок заполнения Формуляра базы данных КООМЕТ на стандартные образцы КООМЕТ" (тема 543/AM/11 "Создание и ведение БД по СО КООМЕТ"). Информирование о созданных в рамках КООМЕТ СО, в том числе ГНМИ государств-членов КООМЕТ, позволит потребителям – испытательным и калибровочным лабораториям государств-членов КООМЕТ - ориентироваться в номенклатуре СО и применять СО, пригодные для обеспечения и демонстрации метрологической прослеживаемости измерений, относящихся к сфере или к не сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, при аккредитации и других видах метрологического контроля и надзора.

По состоянию на 01.06.2015 года в качестве СО КООМЕТ всего признано 111 типов СО. Номенклатура СО КООМЕТ содержит СО для контроля точности измерений показателей состава пищевых продуктов (вин, спиртоводочных изделий, сложных эфиров, пшеницы, сухого молока), объектов окружающей среды (воды, воздуха, почвы, растений, животных тканей), полезных ископаемых, металлов и сплавов, пластовых вод, состава и свойств нефти и нефтепродуктов и других веществ и материалов.

Информация о деятельности ТК 1.12 «СО», о выполняемых и планируемых к разработке проектах КООМЕТ по проблеме СО размещена на странице ТК 1.12 «СО» web-портала КООМЕТ: <http://www.coomet.net>. Также с Реестром СО КООМЕТ (Информационный материал **COOMET I/RM/2:2015**) и Программой совместной разработки стандартных образцов в рамках КООМЕТ (Программа **COOMET P5/2015**) можно ознакомиться на сайте КООМЕТ: <http://www.coomet.org>.

СОТРУДНИЧЕСТВО РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В РАМКАХ МГС

Анфилатова О.В., Осинцева Е.В.

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

Одним из основных направлений деятельности Росстандарта в международном сотрудничестве является деятельность в рамках Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (МГС) Содружества Независимых Государств (СНГ), в том числе - деятельность по созданию и применению межгосударственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (МСО).

Правовой основой сотрудничества в рамках СНГ в области СО является «Соглашение о сотрудничестве по созданию и применению стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов», подписанное в октябре 1992 года, пересмотренное и согласованное в июне 2006 года (далее – Соглашение). Работы по реализации Соглашения выполняются в рамках Рабочей группы по стандартным образцам состава и свойств веществ и материалов, созданной при научно-технической комиссии по метрологии МГС (РГ СО НТКМетр). В состав РГ СО НТКМетр входят представители национальных органов по стандартизации, метрологии и сертификации Азербайджанской Республики, Республики Армения, Республики Беларусь, Грузии, Республики Казахстан, Кыргызской Республики, Республики Молдова, Российской Федерации, Республики Таджикистан, Туркменистана, Республики Узбекистан, Украины и Бюро по стандартам МГС. Цель сотрудничества по СО в рамках МГС - обеспечение единства измерений состава и свойств веществ и материалов на основе создания и применения МСО.

За период сотрудничества в рамках МГС создано 18 документов по вопросам создания и применения СО, в настоящее время применяются и планируются к применению 13 документов [1-13]. В рамках Программы МГС по созданию и применению межгосударственных стандартных образцов (МСО) состава и свойств веществ и материалов, действовавшей в периоды с 1999 по 2001 г.г, с 2002 по 2005 г.г., с 2006 по 2010 г.г., с 2011 по 2015 г.г., и в инициативном порядке участниками стран-членов МГС создано 1931 МСО, исполуемый в странах СНГ для метрологического обеспечения измерений.

Информация о деятельности по СО в рамках МГС размещена на сайте МГС: www.easc@easc.org.by. Так же информация о международном сотрудничестве по вопросам СО представлена на сайте ФГУП «УНИИМ»: <http://www.uniim.ru> и в журнале «Стандартные образцы».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 8.315–97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. Минск: Стандартиформ, 2008. 28 с.
- [2] ПМГ 16–96 Положение о межгосударственном стандартном образце (с изм. № 1). Минск: Стандартиформ, 1996. 12 с.
- [3] ГОСТ 8.531–2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: Изд-во стандартов, 2003. 15 с.

- [4] ГОСТ 8.532–2002 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. М.: Изд-во стандартов, 2003. 12 с.
- [5] РМГ 17–96 Порядок планирования работ по сотрудничеству в области создания и применения стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (с изм. № 1). Минск, 1996. 7 с.
- [6] РМГ 27–99 Порядок проведения и содержание работ при проведении метрологической экспертизы технической документации на межгосударственные стандартные образцы. Минск, 1999. 10 с.
- [7] РМГ 34–2001 Порядок актуализации Реестра межгосударственных стандартных образцов. Минск, 2002. 8 с.
- [8] РМГ 72–2007 ГСИ. Оценка измерительных возможностей национальных органов по метрологии на основе метрологических характеристик стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов. М.: Стандартинформ, 2009. 19 с.
- [9] РМГ 93–2009 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2011. 30 с.
- [10] ГОСТ 32934–2014 (ISO Guide 30:1992) Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 18 с.
- [11] ГОСТ ISO Guide 31–2014 Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
- [12] ГОСТ ISO Guide 34–2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
- [13] ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) (в 2015 году разработка завершена).

МЕЖДУНАРОДНОЕ НОРМАТИВНО - МЕТОДИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ОБЛАСТИ МЕТРОЛОГИИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ - EURACHEM В РОССИИ

Медведевских М. Ю.¹, Барановская В. Б.²

¹ ФГУП «Уральский научно- исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
e-mail: lab241@uniim.ru

² ОАО «Государственный научно- исследовательский и проектный институт
редкометаллической промышленности «Гиредмет»»
119017, Российская Федерация, г. Москва, Большой Толмачевский пер., д. 5, к. 1
тел: + 7 495 953-87-91, e-mail: bara@giredmet.ru

Повышение качества работ в области аналитических измерений остается одной из важнейших задач при разработке и внедрении новых технологий, внешнем и внутреннем торговом обороте веществ и материалов, криминалистических, медико-лабораторных, биохимических и экоаналитических исследованиях. Этот вектор в своей основе имеет серьезную методическую базу, охватывающую такие аспекты как обеспечение прослеживаемости, исследование и оценку неопределенности, валидацию аналитических методов, оценку пригодности аналитических методов для достижения поставленной цели и ряд других ключевых вопросов. Значимую роль в консолидации усилий аналитиков, направленных на создание нормативных и методических документов по упомянутым проблемам, и продвижении передовой практики качества в аналитические лаборатории играет Европейское общество по аналитической химии EURACHEM (Еврахим).

В настоящее время в Еврахим входит 32 страны-члена. Успешная деятельность Еврахим напрямую связана с взаимодействием со следующими европейскими профильными организациями: EA (Европейское сотрудничество по аккредитации), Eurolab, EURAMET (посредством Технического комитета по метрологии в химии (TC-MC)), Европейская комиссия (посредством Института эталонных материалов и измерений (IRMM)), и международными организациями СИТАС (Международное сотрудничество по прослеживаемости в аналитической химии), CCQM (Консультативный комитет по количеству вещества BIPM), IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии) и Codex Alimentarius (посредством Комитета по методам анализа и отбора проб), ISO/REMCO и Комитет ISO по стандартным образцам.

Одним из главных результатов более чем 25-летней деятельности Еврахима являются руководства (Guides), наиболее известными из которых в России стали "Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях" (Quantifying uncertainty in analytical measurement (QUAM:2012)), "Прослеживаемость в химических измерениях" (Traceability in Chemical Measurements (2003)). Более полная информация по деятельности Еврахима представлена в [1, 2]

Данный доклад посвящен основным направлениям нормативно-методической деятельности Еврахима, стратегическим планам и задачам. В докладе будут обсуждены проекты разрабатываемых документов, планируемые мероприятия. В рамках деятельности российского представительства Еврахима www.analitica.org.ru будут представлены проекты документов на русском языке.

Следует отметить, что Еврахим – одна из немногих профильных международных организаций, способных выработать консолидированное решение проблем в области метрологии и качества аналитических измерений и подготовить на его основе научно- обоснованные, высокопрофессиональные, и в то же время доступные к пониманию нормативно- методические документы, многие из которых на долгие годы становятся настольными изданиями аналитиков и метрологов нашей страны.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Барановская В.Б. Аккредитация лабораторий Еврахим (Eurachem) — 25 лет на службе обеспечения единства измерений и качества аналитических работ в Европе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. №10. С. 63-67.
- [2] Magnusson Bertil, Ellison Stephen L. R., Patriarca Marina Accred. Qual. Assur. 2014. Vol. 19. P. 55 – 57. DOI 10.1007 s00769-014-1040-0 (<http://dx.doi.org/10.1007s00769-014-1041-z>).

**МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ И ИЗМЕРЕНИЙ**

СИСТЕМА МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Осинцева Е.В.

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

Метрологическая прослеживаемость стандартных образцов (СО) – одно из ключевых свойств СО, позволяющее при применении СО (градуировка, калибровка средств измерений, контроль точности измерений и др.) обеспечить соотнесение результата измерений с единицей величины, хранимой и воспроизводимой государственным первичным эталоном единицы величины (ГЭТ), национальным первичным эталоном единицы величины иностранного государства или иной (в отсутствии первичных эталонов) принятой основы для сравнения. Требования к установлению метрологической прослеживаемости СО установлены в международных документах [1-2]. В Российской Федерации требования, относящиеся к вопросу установления метрологической прослеживаемости СО изложены в законодательных, нормативных правовых актах [3-7], межгосударственных [8-11] и национальных нормативных документах в области СО [12-16].

Основная задача метрологической прослеживаемости измерений – обеспечение единства и сопоставимости измерений в международной практике. Система сравнения и подтверждения измерительных возможностей национальных первичных эталонов единиц величин в рамках международных сличений (ключевых, дополнительных), выработанная Международным Бюро Мер и Весов (МБМВ) [17], обеспечивает демонстрацию единства измерений первичных эталонов единиц величин государств, принимающих участие в международных сличениях. Система передачи единицы величины от первичных эталонов средствам измерений, стандартным образцам, выработанная в странах, является средством обеспечения единства измерений, средством достижения сопоставимости результатов измерений в испытательных, калибровочных, поверочных лабораториях как внутри стран, так и между ними (рис. 1).

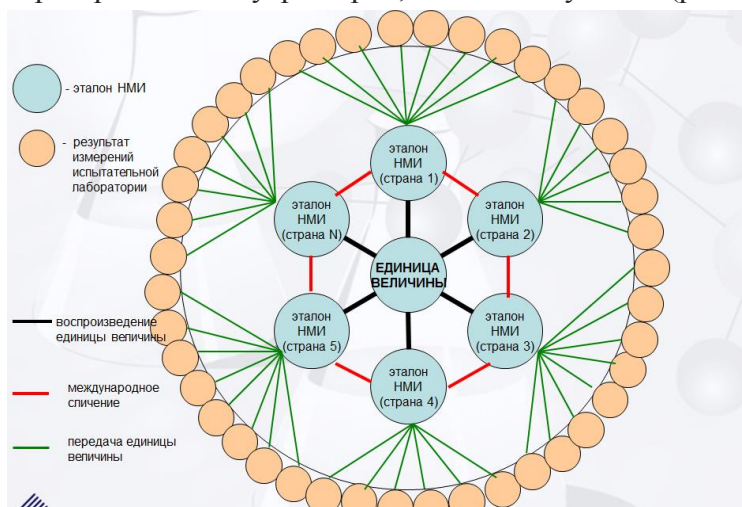


Рис. 1 Общая схема обеспечения единства измерений на основе первичных эталонов единиц величин государств

Обязательство демонстрации метрологической прослеживаемости измерений в испытательных и калибровочных лабораториях – требование международного стандарта ISO 17025. В Российской Федерации это требование изложено в ГОСТ ИСО/МЭК 17025 и в Критериях

аккредитации [7]. Доказательством обеспечения метрологической прослеживаемости измерений испытательными лабораториями служит, в том числе применение стандартных образцов с установленной метрологической прослеживаемостью, сведения о которой приведены в сопроводительном документе СО. Учитывая положения Критериев аккредитации Российской Федерации [7] испытательные лаборатории, юридические лица, выполняющие измерения в рамках представления услуг в области обеспечения единства измерений, должны применять СО с установленной метрологической прослеживаемостью. Это требование распространяется как на СО утвержденных типов (ГСО), предназначенные для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, так и на стандартные образцы предприятий (СОП) и стандартные образцы отраслей (ОСО), используемых испытательными лабораториями, осуществляющими измерения, не относящиеся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений.

Система метрологической прослеживаемости измерений в Российской Федерации включает:

- государственные первичные эталоны единиц величин (ГЭТ) (хранение и воспроизведение единицы величины от которых осуществляют государственные научные метрологические институты (ГНМИ), задачей которых, в том числе является демонстрация измерительных возможностей ГЭТ на международном уровне) или национальные первичные эталоны единиц величин иностранных государств;

- государственные вторичные эталоны единиц величин, имеющие установленную метрологическую прослеживаемость;

- эталоны единиц величин, стандартные образцы, имеющие установленную метрологическую прослеживаемость;

- государственные поверочные схемы,

- поверка, калибровка средств измерений.

По состоянию на 2015 год в Российской Федерации существует 155 ГЭТ, 171 стандарт (национальные и межгосударственные), описывающий государственные поверочные схемы [18], из них более 30 включают стандартные образцы в качестве средств передачи единицы величины. Ключевая роль в обеспечении метрологической прослеживаемости измерений отводится стандартным образцам национальных метрологических институтов (НМИ) (рис. 2), представленных в Базе данных калибровочных и измерительных возможностей (KCDB) МБМВ [19]. Будучи мобильным средством передачи единицы величины СО ГНМИ чрезвычайно востребованы испытательными и другими лабораториями. В отсутствие СО ГНМИ и других СО с установленной метрологической прослеживаемостью в стране, лаборатории этих стран вынуждены производить закупку соответствующих СО в других странах, что формирует их зависимость от эталонов единиц величин других государств (рис.2). В настоящее время KCDB включает около 300 стандартных образцов ГНМИ Российской Федерации, служащих средством передачи измерительных возможностей ГЭТ, воспроизводящих единицы величин, характеризующие состав веществ и материалов.

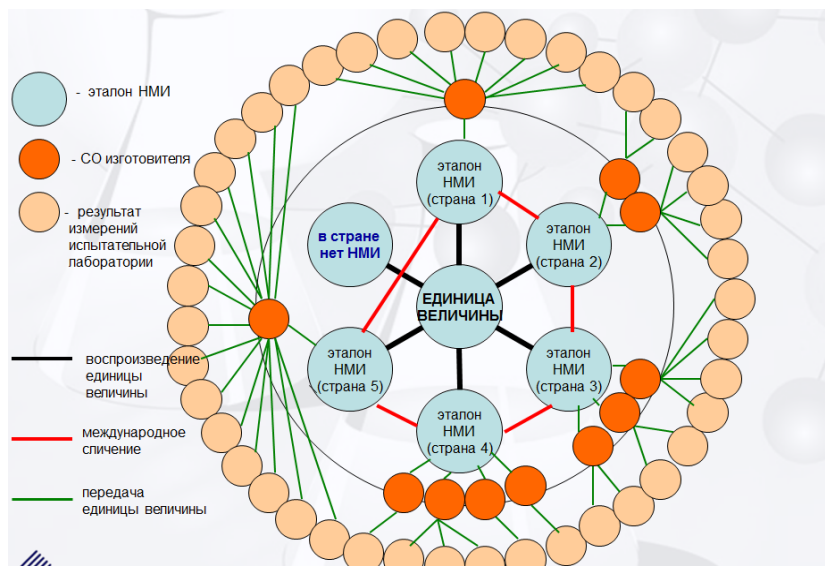


Рис. 2 Общая схема обеспечения единства измерений на основе первичных эталонов единиц величин государств и стандартных образцов НМИ.

В целях обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений показателей состава веществ и материалов в Российской Федерации разработан ГОСТ Р 8.735.0-2011 [20], предусматривающий передачу единиц величин показателей состава от ГЭТ:

- ГЭТ единиц массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов и свободных радикалов в жидких и твердых средах, включая расплавы, на основе гравиметрического и титриметрического методов (в разработке);

- ГПСЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (ГЭТ 196-2011);

- ГЭТ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии (ГЭТ 176-2013), поверочная схема [21];

- ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии) (ГЭТ 208-2014), поверочная схема [22];

- ГПЭ единиц массовой (молярной) концентрации биологических активных компонентов в растворах на основе жидкостной хроматографии (в разработке).

Наличие в Российской Федерации сформированной системы метрологической прослеживаемости измерений, требований установления метрологической прослеживаемости измерений СО в законодательных актах, нормативных правовых актах и документах Российской Федерации определяют обязательства изготовителей СО различных категорий, используемых, в том числе для установления и демонстрации метрологической прослеживаемости измерений, устанавливать метрологическую прослеживаемость аттестованных значений выпускаемых СО. Общая схема обеспечения единства и прослеживаемости измерений на основе ГЭТ и СО приведена на рис. 3.



Рис. 3 Общая схема обеспечения единства и прослеживаемости измерений на основе ГЭТ и СО.

В 2015 году Комитетом по стандартным образцам Международной организацией по стандартизации (ISO/REMCO) разработано Руководство ИСО 33:2015 [23], предусматривающее обязательство установления метрологической прослеживаемости стандартных образцов (а именно, аттестованных стандартных образцов (АСО) (certified reference materials (CRM)) в случаях, если их применение планируется для калибровки средств измерений, установления метрологической прослеживаемости, валидации методик измерений, установление значений свойств других материалов, контроль точности измерений. Учитывая, что основная задача в области стандартизации в Российской Федерации, в том числе по вопросам СО – гармонизация с международными требованиями, в ближайшее время НМЦ ГССО ФГУП УНИИМ будет проведена работа по разработке межгосударственного стандарта ГОСТ на основе Руководства ИСО 33:2015. В этой связи требования к СО, применяемым в Российской Федерации для указанных видов метрологических работ независимо от их категории будут аналогичны требованиям, изложенным в международном документе. Поэтому вопрос метрологической прослеживаемости СО для изготовителей и потребителей СО различных категорий остается одним из приоритетных при выборе СО, создании СО и их применении.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ISO Guide 34:2009 General requirements for the competence of reference material producers [Электронный ресурс]. URL: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=50174 (дата обращения: 20.05.2015).
- [2] ISO Guide 35:2006 Reference Material – General and statistical principles for certification [Электронный ресурс]. URL: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=50174 (дата обращения: 20.05.2015).
- [3] Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ (в ред. Федерального закона от 21.07.2014 № 254-ФЗ): принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 года: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: http://www.fundmetrology.ru/depository/01_npa/102-fz.pdf (дата обращения: 20.06.2015).
- [4] Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ (в ред. Федерального закона от 21.07.2014 № 254-ФЗ): принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 года: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: http://www.fundmetrology.ru/depository/01_npa/102-fz.pdf (дата обращения: 20.06.2015).
- [5] Об утверждении Порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, Порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, Порядка выдачи свидетельств об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, установления и из-

менения срока действия указанных свидетельств и интервала между поверками средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядок их нанесения: приказ Мин-ва промышл. и торговли Рос. Федерации от 30 ноября 2009 г. № 1081 (Москва) // Евротест: центр сертификации [сайт]. URL: <http://www.eurotest.ru/inform/law/id16652/> (дата обращения: 20.05.2015).

[6] Об утверждении формы свидетельств об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений: приказ Мин-ва промышл. и торговли Рос. Федерации от 3 февраля 2015 г. № 164 (Москва) // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: http://www.fundmetrology.ru/depository/01_npa/pm_164_03022015.pdf (дата обращения: 20.05.2015).

[7] Об утверждении Критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдения требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации: приказ Минэкономразвития РФ от 30 мая 2014 г. № 326 (Москва) // Рос. газета. – 2014. – 27 авг. URL: <http://www.rg.ru/2014/08/27/akkreditacia-dok.html> (дата обращения: 20.05.2015).

[8] ГОСТ 32934–2014 (ISO Guide 30:1992) Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 18 с.

[9] ГОСТ ISO Guide 34–2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.

[10] ГОСТ ISO Guide 31–2014 Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.

[11] РМГ 93–2009 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2011. 30 с.

[12] ГОСТ Р 8.824–2013 ГСИ. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов (Руководство ИСО 34:2009, IDT). М.: Стандартинформ, 2015. 39 с.

[13] ГОСТ Р 8.694–2010 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие и статистические принципы определения метрологических характеристик (Руководство ИСО 35:2006, MOD). М.: Стандартинформ, 2012. 76 с.

[14] ГОСТ Р 8.691–2010 ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток (Руководство ИСО 31:2000, MOD). М.: Стандартинформ, 2012. 20 с.

[15] ГОСТ Р 8.810–2012 ГСИ. Стандартные образцы. Программа и методика определения метрологических характеристик. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.

[16] ГОСТ Р 8.871–2014 ГСИ. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.

[17] Web-страница Международного Бюро Мер и Весов // BIPM [сайт]. URL: <http://www.bipm.org/en/about-us/>

[18] Web-страница Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <http://www.fundmetrology.ru/default.aspx>

[19] База данных калибровочных и измерительных возможностей Международного бюро мер и весов // BIPM [сайт]. URL: <http://kcdb.bipm.org/appendixC/search.asp?reset=1&met=QM> (дата обращения: 10.06.2015).

[20] ГОСТ Р 8.735.0–2011 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2012. 11 с.

[21] ГОСТ Р 8.735.1–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрии. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.

[22] ГОСТ Р 8.735.2–2013 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии. М.: Стандартинформ, 2014. 11 с.

[23] ISO Guide 33:2015 Reference materials – Good practice in using reference materials // ISO [сайт]. URL: http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=46212 (дата обращения: 20.06.2015).

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ – НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ НА НАЦИОНАЛЬНОМ И МЕЖДУНАРОДНОМ УРОВНЕ

Крылов А.И., Конопелько Л.А., Ткаченко И.Ю.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д.И. Менделеева»
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19, ФГУП ВНИИМ
e-mail: lkonop@b10.vniim.ru

В Федеральном законе от 21 июля 2014 г. N 254 «О внесении изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений» прослеживаемость определяется как свойство эталона единицы величины, средства измерений или результата измерений, заключающееся в документально подтвержденном установлении их связи с государственным первичным эталоном (или национальным первичным эталоном иностранного государства) соответствующей единицы величины... Несмотря на то, что в данном перечислении «стандартный образец» отсутствует, в принимаемых в последнее время нормативных документах содержатся положения, относящиеся к прослеживаемости стандартных образцов. Так, в приказе Минпромторга [1] форма описания типа стандартного образца включает строку «наименование и обозначение нормативного документа на государственную поверочную схему (при наличии)», а в национальном стандарте [2] и рекомендациях по метрологии [3] для разработчиков и изготовителей стандартных образцов установлено требование демонстрации их прослеживаемости.

До недавних пор разработчики и изготовители стандартных образцов состава ссылались на прослеживаемость к государственному первичному эталону единицы массы или к аттестованным стандартным образцам (certified reference material, CRM) иностранных государств. Для стандартных образцов состава газовых смесей была возможность продемонстрировать прямую прослеживаемость к ГЭТ 154-2011 (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), а для некоторых чистых веществ и их водных растворов к ГЭТ 176-2013 (ФГУП «УНИИМ»).

В 2015 году приказами Росстандарта утверждены Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии с регистрационным номером ГЭТ 208-2014 (ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») [4] и Государственная поверочная схема [5]. Новый эталон позволит обеспечить отечественным производителям стандартных образцов состава, содержащих органические компоненты, прослеживаемость к соответствующим единицам на национальном уровне.

Начиная с 2005 года, ВНИИМ участвует в международных сличениях в области органического анализа (определение чистоты органических веществ, содержания органических веществ в растворах и матрицах), проводимых Международным комитетом мер и весов. Результаты сличений стали основанием для внесения 60 строк калибровочных и измерительных возможностей от России в международную базу данных BIPM (<http://kcdb.bipm.org/appendixC/QM>). Таким образом, ГЭТ 208-2014 может обеспечить метрологическую прослеживаемость не только на национальном, но и на международном уровне, для стандартных образцов чистых органических веществ (в т.ч. летучих органических соединений, аминокислот, хлороорганических пестицидов, полиароматических углеводородов, фуле-

ренов), растворов указанных веществ, а также ряда востребованных матричных стандартных образцов (пестициды в чае, меламин в молоке и др.).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Приказ Минпромторга России № 164 от 03.02.2015 «Об утверждении формы свидетельств об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений»
- [2] ГОСТ Р 8.824-2013 ГСИ. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов - М: Стандартинформ, 2015, 39с.
- [3] МИ 3300-2010. ГСИ. Рекомендации по подготовке, оформлению и рассмотрению материалов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа.
- [4] Приказ Росстандарта № 125 от 29.01.2015 «Об утверждении Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии
- [5] Приказ Росстандарта №598 от 22.05.2015 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

ВОПРОСЫ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ И ВОСПРОИЗВЕДЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ КОМПОНЕНТОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ И ИСПЫТАНИЯХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Казанцев В.В., Васильев А.С.

ФГУП «Уральский научно- исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
тел: + 7 343 355-48-85, e-mail: kazantsev@uniim.ru

В последние годы прослеживается 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 покрытий, а также химический состав покрытия.

Для метрологического обеспечения указанных средств измерения запланирована модернизация государственного первичного специального эталона единицы поверхностной плотности покрытий ГЭТ 168-2010 (далее – эталон или ГЭТ 168-2010), которая позволит воспроизводить и передавать единицу массовой доли компонентов многокомпонентных покрытий на эталоне.

Также запланирован выпуск стандартных образцов утвержденных типов, аттестованных по толщине и поверхностной плотности покрытий, а также массовой доли элементов в покрытии. В 2011 году были проведены испытания СО состава, поверхностной плотности и толщины нанопокрyтия пермаллоя на кремнии (ГСО 9936-2011 и ГСО 9937-2011), были аттестованы следующие метрологические характеристики:

- массовая доля железа, %;
- массовая доля никеля, %;
- поверхностная плотность покрытия, г/м²;
- толщина покрытия, нм.

При испытаниях указанных образцов для измерения поверхностной плотности покрытия и расчета толщины покрытия использовался ГЭТ 168-2010, на атомно-абсорбционном спектрометре Sollar М6 проводились измерения массовой доли элементов в покрытии.

В ГЭТ 168-2010 реализован рентгенофлуоресцентный метод, который является относительным, поэтому в состав эталона для градуировки включены рабочие эталоны поверхностной плотности.

В рамках проходящей в 2014-2015 годах модернизации ГЭТ 168-2010 запланировано включение в состав эталона рабочих эталонов массовой доли наиболее востребованных видов покрытий, при этом прослеживаемость к единице массовой доли будет достигаться за счет химического измерения состава покрытий разрушающим методом (рассматриваются варианты с атомно-абсорбционным спектрометром, масс-спектрометром с индуктивно связанной плазмой и другие).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казанцев В.В. Государственный эталон единицы поверхностной плотности покрытий ГЭТ 168–2005 // Главный метролог. 2009. № 4.

МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ГЭТ 196-2011

Муравская Н.П., Иванов А.В., Ермакова Я.И., Зябликова И.Н.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»
119361, Российская Федерация, г. Москва, ул. Озерная, д. 46, ФГУП «ВНИИОФИ»
e-mail: Ermakova@vniiofi.ru

Одной из актуальных проблем промышленности и современного рынка является контроль качества продукции. Данная проблема охватывает все сферы человеческой жизни от продуктов питания до материалов авиа- и космической промышленности.

Для подтверждения тех или иных показателей качества широко используют эталоны сравнения – стандартные образцы. Но, как и любая продукция, стандартные образцы должны тщательно контролироваться. Для обеспечения единства измерений создаются национальные эталоны, к которым обеспечивается прослеживаемость стандартных образцов и методик измерений. Также посредством стандартных образцов и методик измерений происходит передача единиц измерений от первичных (национальных) эталонов к средствам измерения.

В рамках государственной программы по обеспечению единства измерений на базе ФГУП «ВНИИОФИ» в 2011 году был создан Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (далее ГЭТ 196 - 2011).[1]

Эталон ГЭТ 196 - 2011 представляет собой измерительный комплекс, в который входят новейшие эталонные установки. Благодаря широкому набору спектральных методов (атомная абсорбция, атомная эмиссия, люминесценция, хромато - масс - спектрометрия), эталон имеет уникальную возможность измерения массовой (молярной) доли, массовой (молярной) концентрации, большинства элементов периодической таблицы Менделеева в диапазоне от 10^{-10} до 100 % (от 10^{-9} до 99,99 г/дм³) с расширенной неопределенностью до 2,8 %. Сочетание различных методов измерений позволяет работать как с жидкими, так и с твердыми образцами.

Государственный первичный эталон ГЭТ 196-2011 оснащен высокоточным современным вспомогательным оборудованием, позволяющим производить подбор индивидуальных условий пробоподготовки для каждого типа стандартных образцов, что приводит к наименьшим потерям исследуемых элементов и минимизации вклада пробоподготовки в суммарную стандартную неопределенность измерений.

На ГЭТ 196-2011 ведутся работы по проведению испытаний стандартных образцов, в том числе с целью утверждения типа. С 2011 года было утверждено 20 комплектов государственных стандартных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] ГОСТ Р 8.735.0–2011 Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2012. 11 с.

**ОБЩИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ
СОЗДАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ,
ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ, ИСПЫТАНИЙ**

RISK OF HUMAN ERROR IN CHEMICAL ANALYSIS

Kuselman I.

Independent Consultant, 4/6 Yarhim St., 7176419 Modiin, Israel. e-mail: ilya.kuselman@gmail.com

Human error in chemical analysis is any action or lack thereof that leads to exceeding the tolerances of the conditions required for the normative work of the measuring/testing (chemical analytical) system with which the human interacts. When the measuring system is dealing with sampling, the human may be the sampling inspector. On other steps of chemical analysis the human is the analyst/operator of the measuring system. The tolerances of the conditions are, for example, intervals of temperature and pressure values for a sample decomposition, purity of reagents, pH values for an analyte extraction and separation, etc. They are formulated in a standard operation procedure of the analysis describing the normative work, based on results of the analytical method validation study.

Human error should not be confused with measurement error, defined in the International Vocabulary of Metrology [1] as a difference between measured and reference quantity values. Human error may lead to measurement error or not, e.g., when a human error is identified in time and the measurement process is corrected or repeated.

Risk of human error is the combination of likelihood (probability) of occurrence of the error and the severity of that error for quality of analytical results. Prevention, avoidance or blocking of human error by a laboratory quality system is not easy, since *errare humanum est* (to err is human). Both correct performance and error follow from the same cognitive processes allowing us to be fast, to respond flexibly to new situations, and to juggle several tasks at once. Both are "two sides of the same theoretical coin" [2]. For example, the "syndrome" of certified reference material (CRM), when an analyst reports an analyte concentration value close to that in a CRM certificate (applied as a control sample), which is subsequently found to be incorrect [3]. There are a number of other human errors which may occur for various reasons. A part of them seem trivial for professionals in the analysis. However, people make trivial errors in their day-to-day life. Nobody is able to change the nature of human being. Thus, protection of the analytical result quality by managing risk of human error for reduction of the error likelihood and mitigation of its severity (the risk reduction) is the important task for quality system of any analytical laboratory.

That is why the IUPAC task group discussed widely classification, modeling and quantification of human errors in chemical analysis using expert judgments [4-9]. This work was aimed for improvement of effectiveness of a laboratory quality system against human errors. In particular, mapping human errors step-by-step of the analysis may be helpful for re-validation of the analytical method and correction of the laboratory standard operation procedure, as well as for training (how to avoid the errors) and for supervision. The map may be useful also as a check list for prior assessment of an analyst before assigning the task.

Residual risk of human error in a routine laboratory, not prevented or blocked by the laboratory quality system, decreases quality of analytical results. In general, this risk can be interpreted as a source of measurement uncertainty. Such interpretation, quantification of the residual risk and its consequences for quality of analytical results, and evaluation of human error contribution to measurement uncertainty budget, were discussed in ref. [10].

Further, with accumulation of information on human errors in chemical analysis, database can be created allowing to evaluate and reduce risk of human error in analytical methods and to minimize the residual risk in routine analytical (testing) laboratories. Moreover, minimization of the risk is

necessary in non-routine analysis as well. The same is at development of CRMs, i.e., everywhere when human being is involved.

ACKNOWLEDGEMENTS

This research was supported in part by IUPAC (Projects 2012-021-1-500 and 2014-027-1-500). The author acknowledges also the partial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of the Program of Increasing the Competitiveness of the National University of Science and Technology "MISIS" (Research Grant K1-2014-026).

REFERENCES

- [1] JCGM 200. International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms (VIM), 3rd edn. (2012) <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html> .
- [2] Reason J. Human error. Cambridge University Press, NY 1990. pp.316
- [3] Epstein M.S. The reference materials syndrome. *Talanta* 80 (2010): 1467-1469.
- [4] Kuselman I., Fajgelj A. Human errors and out-of-specification test results. *Chem. Int.* 35/3 (2013): 30-31.
- [5] Kuselman I., Pennechi F., Fajgelj A., Karpov Yu. Human errors and reliability of test results in analytical chemistry. *Accred. Qual. Assur.* 18 (2013): 3-9.
- [6] Kuselman I., Kardash E., Bashkansky E., Pennechi F., Ellison S.L.R., Ginsbury K., Epstein M., Fajgelj A., Karpov Yu. House of security approach to measurement in analytical chemistry: quantification of human error using expert judgments. *Accred. Qual. Assur.* 18 (2013): 459-467.
- [7] Kuselman I., Goldschlag P., Pennechi F. Scenarios of human errors and their quantification in multi-residue analysis of pesticides in fruits and vegetables. *Accred. Qual. Assur.* 19 (2014): 361-369.
- [8] Kuselman I., Pennechi F., Epstein M., Fajgelj A., Ellison S.L.R. Monte Carlo simulation of expert judgments on human errors in chemical analysis – a case study of ICP-MS. *Talanta* 130 (2014): 462-469.
- [9] Kuselman I. Human errors and quality of chemical analytical results. *Chem. Int.* 37/3 (2015): 30-32.
- [10] Kuselman I., Pennechi F. Human errors and measurement uncertainty. *Metrologia* 52 (2015): 238-243.

PROCESS VARIATION MONITORING USING DOUBLE SAMPLING SCHEME

Chung-Ming Yang¹, Su-Fen Yang² and Gar-Wei Wang²

¹ Department of Banking and Finance Risk, Ling-Tung University, 418, Taichung, Taiwan

² Department of Statistics, National Chengchi University, Taipei, Taiwan

e-mail: yang@mail2.nccu.tw

Some researches have been done in finding a single chart, instead of \bar{X} and R charts or \bar{X} and S charts, to monitor simultaneously the process mean and variability if found would cut down the time and effort. In reality, process target is more important than process mean. A much easier single average loss control chart was proposed by Yang (2013) to detect the increases in the difference of the process mean and target and the variability simultaneously, and numerical analyses demonstrated superior out-of-control detection performance than the existed control charts. However, the sampling is single. That is, determining the process is in-control or out-of-control through a sampling statistic or monitoring statistic fell inside or outside of the control limits of a control chart. Many approaches have been discussed to improve the out-of-control detection speed of a control chart for small shifts in process parameters. One efficient approach is using the double sampling (DS) control scheme, that is, if the first sampling statistic does not indicate the out-of-control process on the first-step control chart then the second sample size should be taken and the second monitoring statistic is determined in-control or out-of-control on the second-step control chart. The average sample size of the DS scheme is request not larger than the sample size of the single sampling (SS) scheme for comparing the out-of-control detection performance. Daudin (1992) proposed the DS Shewhart \bar{X} control chart to monitor the small shifts in process mean. He and Grigoryan (2002) addressed the DS S chart to monitor the small changes in process variability. He (2004) extended the DS S chart to \bar{X} -S charts to control the small changes in process mean and/or variability simultaneously. However, the DS average loss chart has not been discussed. The loss of productivities is a crucial factor among competitive companies in industries. To improve the out-of-control detection speed and loss of the process variation, we design the average loss control chart with DS scheme, and demonstrate its efficient out-of-control detection performance through some numerical analyses.

Let n_1, \bar{X}_1 and S_1^2 be respectively the first-step sample size, sample mean and the sample variance, n_2, \bar{X}_2 and S_2^2 be respectively the second-step sample size, sample mean and the sample variance, where $n_1 \leq n_2$. To construct the DS average loss control chart, the first step is to design the average loss control chart based on the distribution of the first monitoring statistic, $AL_1 = \frac{\sum_{i=1}^{n_1} (X_{1i} - T)^2}{n_1}$,

where T is the target, and the second step is to design the average loss control chart based on the

distribution of the second monitoring statistic, $AL_3 = \frac{n_1 AL_1 + n_2 AL_2}{n_1 + n_2}$, where $AL_2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_2} (X_{2i} - T)^2}{n_2}$. Hence,

the upper control limits (UCL_i), the first-step warning control limit (WL), and the lower control limits (LCL_i) of the first-step ($i=1$) and the second-step ($i=2$) average loss charts are constructed.

The average run length (ARL) is used to measure the performance of the DS average loss control chart. When the process is in-control, the larger in-control ARL, ARL_0 , is the better. When the process is out-of-control, the smaller out-of-control ARL, ARL_1 , is the better. The false alarm rate, α , of the DS average loss chart for in-control process is calculated by

$$\alpha = 1 - [P(LCL_1 \leq AL_1 < WL | \text{in - control } AL_1) + P((WL_1 \leq AL_1 < UCL_1 | \text{in - control } AL_1) \text{ and } (UCL_2 \leq AL_3 \leq UCL_2 | \text{in - control } AL_3))]$$

Hence, the ARL_0 , is $\frac{1}{\alpha}$.

Table 1: ARL_1 s Comparison among DS, SS Average loss charts, OFSI Average loss chart in Yang (2013) and Shewhart $\bar{X} - S$ charts

δ_1	δ_2	δ_3	DS AL	SS AL	OFSI AL	$\bar{X} - S$	$\frac{(SS - ARL_1) - (DS - ARL_1)}{SS - ARL_1} \times 100\%$
0.5	1.2	0.0	9.21	14.71	12.63	12.42	37%
0.5	1.2	1.5	5.16	8.89	7.41	9.64	42%
0.5	1.2	2.5	5.31	9.09	7.61	9.64	42%
0.5	1.5	1.5	3.15	4.73	4.55	4.70	33%
0.5	1.5	2.5	3.49	5.14	4.95	4.70	32%
0.5	1.5	0.0	3.04	4.79	4.56	5.12	37%
0.5	2.0	2.5	2.36	3.07	4.24	3.69	23%
0.5	2.0	0.0	1.55	2.06	3.33	3.50	25%
0.5	2.0	1.5	2.02	2.68	3.87	3.48	25%
1.0	1.2	0.0	3.09	5.23	5.92	5.19	41%
1.0	1.2	1.5	1.82	2.96	4.02	4.55	39%
1.0	1.2	2.5	1.81	2.94	4.00	4.55	38%
1.0	1.5	1.5	1.66	2.34	1.99	2.30	29%
1.0	1.5	2.5	1.71	2.42	2.06	2.30	29%
1.0	1.5	0.0	1.96	2.90	2.45	2.57	32%
1.0	2.0	2.5	1.57	1.97	2.50	3.45	20%
1.0	2.0	0.0	1.38	1.74	2.29	2.40	21%
1.0	2.0	1.5	1.47	1.84	2.38	2.35	20%
1.5	1.2	0.0	1.54	2.28	2.44	2.13	32%
1.5	1.2	1.5	1.19	1.54	1.86	1.98	23%
1.5	1.2	2.5	1.19	1.52	1.85	1.98	22%
1.5	1.5	1.5	1.21	1.49	3.35	3.48	19%
1.5	1.5	2.5	1.22	1.50	3.36	3.48	19%
1.5	1.5	0.0	1.38	1.82	3.61	3.59	24%
1.5	2.0	2.5	1.24	1.45	1.32	1.32	14%
1.5	2.0	0.0	1.22	1.44	1.31	1.36	15%
1.5	2.0	1.5	1.21	1.40	1.28	1.32	14%

The power $(1 - \beta)$ of the DS average loss chart for out-of-control process is calculated by

$$1 - \beta = 1 - [P(LCL_1 \leq AL_1 < WL_1 | \text{out-of-control } AL_1) \\ + P((WL_1 \leq AL_1 < UCL_1 | \text{out-of-control } AL_1) \\ \text{and } (UCL_2 \leq AL_3 \leq UCL_2 | \text{out-of-control } AL_3))]]$$

Hence, the ARL_1 is $\frac{1}{1 - \beta}$.

The power $(1 - \beta)$ of the DS average loss chart for out-of-control process is calculated by

$$1 - \beta = 1 - [P(LCL_1 \leq AL_1 < WL_1 | \text{out-of-control } AL_1) \\ + P((WL_1 \leq AL_1 < UCL_1 | \text{out-of-control } AL_1) \\ \text{and } (UCL_2 \leq AL_3 \leq UCL_2 | \text{out-of-control } AL_3))]]$$

Hence, the ARL_1 is $\frac{1}{1 - \beta}$.

To investigate the out-of-control detection performance of the proposed DS average loss chart, twenty-seven different combinations of the large, median, and small shift scale in mean, variance and the deviation of mean and target are considered. The ARL_1 s of the DS average loss chart are compared with those of the SS average loss chart, optimal fixed sampling interval (OFSI) average loss chart in Yang (2013) and Shewhart \bar{X} - S charts. Table 1 shows the results. Here, we let the ARL_0 be 370, the single sample size (n_0) be 4 and the n_1 and n_2 be 4 and 8. In Table 1, we found that the DS average loss chart has the best out-of-control detection performance. It may save the out-of-control detection speed from 14% to 42% compared to using the SS average loss chart. The DS average loss chart is thus recommended.

REFERENCES

- [1] Daudin J. J. Double Sampling X-bar Charts. Journal of Quality Technology , 24 78-87 1992.
- [2] He D., and Grigoryan, A. Joint statistical design of double sampling X-bar and S charts. European Journal of Operational Research, 168(1), 122-142 2006.
- [3] He, D., and Grigoryan, A. Construction of double sampling s-control charts for agile manufacturing. Quality and reliability engineering international, 18(4), 343-355 2002.
- [4] Yang, S. F. Using a Single Average Loss Control Chart to Monitor Process Mean and Variability. Communications in Statistics-Simulation and Computation, 42(7), 1549-1562 2013.

ОЦЕНКА РЕЙТИНГА ЛАБОРАТОРИЙ - УЧАСТНИЦ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Анчутина Е.А., Аскарова Р.Р.

ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»
624097, Российская Федерация, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма
ул. Ленина (новое название – проспект Успенский), д. 131, ОАО «ЕЗ ОЦМ»
e-mail: e.anchutina@ezocm.ru

Выбор участников межлабораторных экспериментов (МЛЭ) для получения аналитической информации в процессе аттестации стандартных образцов должен быть основан на требованиях, прежде всего, к качеству выдаваемых данных.

При планировании МЛЭ целесообразно определить круг лабораторий, имеющих опыт в анализе образцов конкретного состава и показавших себя с наилучшей стороны по итогам предыдущих МЛЭ. Для этого необходимо проанализировать результаты участия лаборатории в аттестации стандартных образцов, что можно сделать, например, оценив обобщенный показатель качества представленных лабораторией результатов (рейтинг лаборатории).

Процедура рейтинговой оценки включает в себя разделение результатов, представленных каждой лабораторией, в зависимости от «попадания» в тот или иной интервал содержания (x, y, z, n), сформированный с учетом допускаемой погрешности аттестованного значения ($\Delta\text{доп}$). Для количественной оценки рейтинга лаборатории был применен модифицированный критерий Эби (Abbey) [1], - R'' (в %):

$$R'' = \frac{N_x + \frac{1}{2}N_y + \frac{1}{3}N_z - N_n}{N_x + N_y + N_z + N_n}, \quad (1)$$

где N_x – число результатов определений массовых долей элементов, попадающих в интервал $x \in \{(A - \Delta\text{доп}); (A + \Delta\text{доп})\}$

A – аттестованное значение;

$\Delta\text{доп}$ – допускаемая погрешность аттестованного значения;

N_y – число результатов, попадающих в интервал

$y \in \{(A - \Delta\text{доп}); (A - 2\Delta\text{доп})\} \cup \{(A + \Delta\text{доп}); (A + 2\Delta\text{доп})\}$

N_z – число результатов, попадающих в интервал

$z \in \{(A - 2\Delta\text{доп}); (A - 3\Delta\text{доп})\} \cup \{(A + 2\Delta\text{доп}); (A + 3\Delta\text{доп})\}$

N_n – число результатов, попадающих за пределы интервалов x, y, z (интервал n).

Допускаемую погрешность рассчитывают, как правило, как $1/3$ от границ интервала погрешности результатов анализа. Нормы точности методов измерений при анализе, например, аффинированного золота установлены в ГОСТ 27973.0 88 – ГОСТ 27973.3-88 [2] и в ГОСТ Р 53372-2009 [3], аффинированного серебра – в ГОСТ 28353.0-89 – ГОСТ 28353.3-89 [4] и в ГОСТ Р 56142-2014 [5], ГОСТ Р 56306-2014 [6], ГОСТ Р 56307-2014 [7].

Отклонение результата от аттестованного значения в пределах границ погрешности метода измерений ($\pm 2\Delta\text{доп}$, $\pm 3\Delta\text{доп}$) должно расцениваться как приемлемое. Но отдаленность от

границ допускаемой погрешности снижает вклад в положительную составляющую рейтинга ($\frac{1}{2}N_y; \frac{1}{3}N_z$). Результаты, отклонения которых от аттестованного значения превысили значение нормы погрешности метода измерений, формируют отрицательную составляющую рейтинга (N_n).

Такой анализ качества результатов межлабораторных экспериментов дает возможность оценить общее состояние аналитики в отношении анализа материала определенного состава; для изготовителей СО – оптимизировать организацию МЛЭ и требования к проведению анализа разрабатываемых СО; для участников МЛЭ – оценить свою компетентность в испытаниях СО конкретного состава.

Применение оценки рейтинга лабораторий показано на примере обработки результатов МЛЭ по аттестации стандартных образцов аффинированного золота (10 СО) и аффинированного серебра (12 СО).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Abbey S. Studies in «Standard Samples» for use in the general analysis of silicate rocks and minerals / Geostandards Newsletter. 1980. V. 4. № 2. pp. 163-190.
- [2] ГОСТ 27973.0 88 – ГОСТ 27973.3-88. Золото. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1989. 37 с.
- [3] ГОСТ Р 53372-2009. Золото. Методы анализа. М.: Стандартинформ, 2009. 35 с.
- [4] ГОСТ 28353.0-89 – ГОСТ 28353.3-89. Серебро. Методы анализа. М.: Изд-во стандартов, 1990. 33 с.
- [5] ГОСТ Р 56142-2014. Серебро. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра
- [6] ГОСТ Р 56306-2014. Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой
- [7] ГОСТ Р 56307-2014. Серебро. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ АТТЕСТАЦИИ ГСО рН - ЭТАЛОННОГО БУФЕРНОГО РАСТВОРА 1 РАЗРЯДА

Донбаева В.А., Жанасбаева Б.К., Михалченко В.Н.

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

Представлена оценка неопределенности аттестованного значения государственных стандартных образцов – эталонных буферных растворов 1 разряда в интервале 9,010 - 9,280 рН.

Оценка неопределенности была проведена согласно [1], используя основные положения [2].

В общем случае суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения стандартного образца (СО) определяют по уравнению [1]:

$$u_c^2(A) = u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2, \quad (1)$$

где u_{char} - неопределенность, связанная с установлением аттестованного значения,

u_h - стандартная неопределенность от неоднородности,

u_{stab} - стандартная неопределенность из-за долговременной нестабильности.

Аттестуемая характеристика СО – активность ионов водорода, выраженная в единицах рН, установлена на государственном эталоне шкалы рН.

ГСО рН представляют собой точные навески химических веществ, растворенные в 1 кг бидистиллированной деионизированной воды с удельной электрической проводимостью не более $2 \cdot 10^{-4}$ См/м при температуре 20 °С.

Определение рН растворов - косвенный вид измерений. Эталонное значение рН определяется из результатов измерений электродвижущей силы (ЭДС), температуры, давления и других параметров. Достоверность измерений ЭДС эталонной электрохимической ячейки сильно зависит от параметров водородного и хлорсеребряного электродов.

Вся процедура определения рН эталонных буферных растворов основано на измерении ЭДС ячейки и условно разделяется на три этапа.

Первый этап - определение стандартного потенциала хлорсеребряных электродов

Стандартный потенциал хлорсеребряных электродов $E_{Ag/AgCl}^0$ определялся, измеряя ЭДС ячеек Харнеда $Ag|AgCl|HCl(0.01M)|H_2Pt$ [3] по формуле:

$$E_{Ag/AgCl}^0 = E + \frac{2RT \ln 10}{F} \left(\lg(m_{HCl}) + \lg(\gamma_{\pm HCl}) + 0,25 \lg \frac{p^0}{p_{H_2}} \right), \quad (2)$$

где E – измеренная ЭДС в мВ;

R – универсальная газовая постоянная, равная $(8,314510 \pm 0,000070)$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹;

T – термодинамическая температура, К;

F – константа Фарадея, равная $(9,648530 \pm 0,00002) \cdot 10^4$ Кл·моль⁻¹;

m_{HCl} - моляльность HCl в растворе;

$\gamma_{\pm HCl}$ - моляльный коэффициент активности хлорид-ионов;

P^0 - нормальное атмосферное давление, равное 101,325 кПа;

Уравнение (1) является модельным уравнением измерения при определении стандартного потенциала хлорсеребряных электродов $E_{Ag/AgCl}^0$.

Основными составляющими неопределенности являются [4]:

- измерение ЭДС электрода E ,
- измерение температуры T ,
- моляльная концентрация раствора HCl m_{HCl} ,
- парциальное давление водорода P_{H_2}
- коэффициент активности ионов Cl⁻ $\gamma_{\pm HCl}$

Таблица 1: Оценка неопределенности входных величин

Влияющие величины	Оцененная неопределенность
измеренная ЭДС $E=0,463236$ В	$u_E(E) = \frac{\text{погрешность мультиметра из сертификата}}{\sqrt{3}} = 1,20 \cdot 10^{-5}$ В
Температура проведения измерений $T= 298,155$ К	$u(T) = \text{указана в сертификате на термометр} = 1,10 \cdot 10^{-2}$ К
Моляльность HCl в растворе $m_{HCl} = 0,01$ моль/кг	$u(m_{HCl}) = \text{указана в сертификате анализа на раствор} = 1,50 \cdot 10^{-5}$ моль/кг
Парциальное давление водорода P_{H_2}	$u(P_{H_2}) = (\text{определяется точностью измерения атмосферного давления})$ указана в сертификате = 15,0 Па
Моляльный коэффициент активности хлорид-ионов $\gamma_{\pm HCl}$	$u(\gamma_{\pm HCl}) = \text{из данных IUPAC} = 9,3 \cdot 10^{-4}$

Таблица 2: Бюджет неопределенности для определения стандартного потенциала хлорсеребряных электродов $E_{Ag/AgCl}^0$

Величина X_i	Значение x_i	Един. измерения	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Коэффициент чувствительности c_i	Един. измерения	Вклад неопределенности $c_i \cdot u(x_i)$	Един. измерения
E	0,463236	В	$1,20 \cdot 10^{-5}$	1	-	$1,20 \cdot 10^{-5}$	В
T	298,155	К	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$\frac{2R \ln 10}{F} \left(\lg(m_{HCl}) + \lg(\gamma_{\pm HCl}) + 0,25 \lg \frac{P^0}{P_{H_2}} \right) = 8,1 \cdot 10^{-4}$	1/К	$-8,91 \cdot 10^{-5}$	В
m_{HCl}	0,01	моль/кг	$1,50 \cdot 10^{-5}$	$\frac{2RT}{F m_{HCl}} = 5,14$	В·кг/моль	$7,71 \cdot 10^{-5}$	В
P_{H_2}	94021,7	Па	5,0	$-\frac{2RT}{F P_{H_2}} = -1,37 \cdot 10^{-7}$	В/Па	$-6,85 \cdot 10^{-7}$	В
$\gamma_{\pm HCl}$	0,9042	моль/кг	$9,3 \cdot 10^{-4}$	$\frac{2RT}{F \gamma_{\pm HCl}} = 5,68 \cdot 10^{-2}$	В·кг/моль	$5,28 \cdot 10^{-7}$	В
$E_{Ag/AgCl}^0$	0,222380	В				$9,47 \cdot 10^{-5}$	В

Неопределенности, связанные с R и F оказались незначительными и не были взяты во внимание при расчете суммарной стандартной неопределенности $E_{Ag/AgCl}^0$

Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода был определен $E_{Ag/AgCl}^0 = 0,222380$ В со стандартной неопределенностью $u(E_{Ag/AgCl}^0) = 9,47 \cdot 10^{-5}$ В.

Второй этап - определение функции кислотности $p(a_H Y_{Cl})$ и предела функции кислотности $p(a_H Y_{Cl})^0$

На втором этапе измеряют ЭДС E девяти ячеек Харнеда, заполненных эталонным буферным раствором, для которого производится определение $pH(X)$. Эти девять ячеек разделены на три группы, содержащие по три ячейки каждая. Различие между группами заключается в концентрации добавки хлорида щелочного металла к буферному раствору - обычно используют следующие молярности хлорид-ионов $m_{Cl} = 0,005; 0,010; 0,015$ моль/кг.

Значения функции кислотности $p(a_H Y_{Cl})$ в 3-х группах ячеек получают из измеренных ЭДС и определенных ранее значений $E_{Ag/AgCl}^0$:

$$p(a_H Y_{Cl}) = \frac{(E - E_{Ag/AgCl}^0) \cdot F}{RT \cdot \ln 10} + \lg m_{Cl} + 0,5 \lg \left(\frac{p^0}{P_{H_2}} \right), \quad (3)$$

Уравнение (3) является модельным уравнением определения функции кислотности.

Основными составляющими неопределенности при определении функции кислотности $p(a_H Y_{Cl})$ являются:

- расчетное значение $E_{Ag/AgCl}^0$
- измерение ЭДС электрода E ,
- измерение температуры T ,
- молярная концентрация раствора HCl m_{HCl} ,
- парциальное давление водорода P_{H_2} .

Оценки всех основных составляющих определены на первом этапе приведены в таблицах № 1 и № 2.

Таблица 3: Бюджет неопределенности для определения функции кислотности $p(\alpha\text{H}\gamma\text{Cl})_0$

Величина X_i	Значение x_i	Един. измерения	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Коэффициент чувствительности c_i	Един. измерения	Вклад неопределенности $c_i \cdot u(x_i)$	Един. измерения
E	0,904162	В	$1,20 \cdot 10^{-5}$	$\frac{F}{RT \ln(10)} = 16,9$	1/В	$2,028 \cdot 10^{-4}$	-
$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0$	0,222380	В	$11,25 \cdot 10^{-5}$	$-\frac{F}{RT \ln(10)} = -16,9$	1/В	$-15,99 \cdot 10^{-4}$	-
T	298,52	Г	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$-\frac{(E - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^0)F}{RT^2 \ln(10)} = -3,86 \cdot 10^{-2}$	1/Г	$-4,25 \cdot 10^{-4}$	-
m_{HCl}	0,05	моль/кг	$2,20 \cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{m_{\text{HCl}} \ln(10)} = 86,86$	кг/моль	$1,91 \cdot 10^{-4}$	-
P_{H_2}	94021,7	Па	5,0	$-\frac{0,5}{P_{\text{H}_2} \ln(10)} = -2,3 \cdot 10^{-6}$	1/Па	$-1,16 \cdot 10^{-5}$	-
$p(\alpha\text{H}\gamma\text{Cl})^0$	9,24068					$1,68 \cdot 10^{-3}$	-

Неопределенности, связанные с R, F и экстраполяцией функции кислотности оказались незначительными и не были взяты во внимание при расчете суммарной стандартной неопределенности

Предел функции кислотности был определен равным $p(\alpha\text{H}\gamma\text{Cl})_0 = 9,24068$ со стандартной неопределенностью $u(\alpha\text{H}\gamma\text{Cl}) = 1,68 \cdot 10^{-3}$.

Этап 3 – расчет аттестованного значения стандартного образца $p\text{H}(X)$

Значение $p\text{H}(X)$ вычисляют по уравнению:

$$p\text{H}(X) = p(\alpha\text{H}\gamma\text{Cl})^0 + \lg \gamma_{\text{Cl}}^0, \quad (4)$$

$$\lg \gamma_{\text{Cl}}^0 = \frac{A\sqrt{I}}{1 + 1,5\sqrt{I}}$$

где A – константа Дебая-Хюккеля,

I – ионная сила буферного раствора

Таблица 4: Бюджет неопределенности для определения функции кислотности $p(\alpha\text{H}\gamma\text{Cl})_0$

Величина X_i	Значение x_i	Единица измерения	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Коэффициент чувствительности c_i	Вклад неопределенности $c_i \cdot u(x_i)$
$p(\alpha\text{H}\gamma\text{Cl})^0$	9,24068	-	$1,68 \cdot 10^{-3}$	1	$1,68 \cdot 10^{-3}$
$\lg \gamma_{\text{Cl}}^0$	-0,05960	-	$0,58 \cdot 10^{-5}$	1	$0,58 \cdot 10^{-5}$
$p\text{H}(X)$	9,1811				$1,68 \cdot 10^{-3}$

Таким образом, аттестованное значение стандартного образца определено равным $p\text{H}(X) = 9,1811$ со стандартной неопределенностью $u_{\text{char}} = 1,68 \cdot 10^{-3}$.

Точность проводимых измерений на государственном эталон pH было подтверждено по результатам ключевых сличений АРМР.QM-R19, проведенных в 2014 году [5].

Оценка стабильности СО осуществлялась в течении шести месяцев согласно [6].
Полученные данные и расчеты приведены в таблице №4.

Таблица 5: Результаты исследования стабильности СО рН=9,18

Время, n	Текущее значение X _n	Значение разности dn	$\alpha \cdot dn$	$(1-\alpha) \cdot U$	U _n	Размах R
0	9,1802	0,0000	0,0000	0	0	
1	9,1808	0,0006	0,0002	0	0,0002	0,0006
2	9,1818	0,0016	0,0005	0,0001	0,0006	0,0010
3	9,1811	0,0009	0,0003	0,0004	0,0007	-0,0007
4	9,1809	0,0007	0,0002	0,0005	0,0007	-0,0002
5	9,1824	0,0022	0,0007	0,0005	0,0011	0,0015
6	9,1815	0,0007	0,0002	0,0008	0,0010	-0,0015

Стандартная неопределенность от нестабильности рассчитана согласно [1].

Средний скользящий размах $\bar{R} = 0,00092$, $S_D = 0,89 \times \bar{R} = 0,89 \cdot 0,00092 = 0,000819$

$$S_{\alpha} = \frac{S_D}{\sqrt{\sum_{i=1}^n t_i^2}} = \frac{0,000819}{\sqrt{1^2+2^2+3^2+4^2+5^2+6^2}} = 0,0000897 \quad (5)$$

$$u_{stab} = 0,0000897 \times 7 = 0,0006279 = 0,63 \cdot 10^{-3}$$

Измерения, проведенные с целью оценки неопределенности от неоднородности, показали незначительный вклад u_h в суммарную неопределенность, и он не был учтен при расчете суммарной стандартной неопределенности.

Суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения стандартного образца рН-эталонных буферные растворы 1 разряда определяется, используя уравнение (1):

$$u_c(A) = \sqrt{u_{char}^2 + u_{stab}^2} = \sqrt{(1,68 \cdot 10^{-3})^2 + (0,63 \cdot 10^{-3})^2} = 1,79 \cdot 10^{-3} \quad (6)$$

Расширенная стандартная неопределенность равна:

$$U(A) = k \cdot u_c(A) = 2 \cdot 1,79 \cdot 10^{-3} = 3,58 \cdot 10^{-3} \approx 0,0036$$

Аттестованное значение стандартного образца рН - буферного раствора 1 разряда будет равно: $(9,1811 \pm 0,0036)$ рН при $k = 2$ для уровня доверия 95%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] РМГ 93–2009 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2011. 30 с.
- [2] Руководство по выражению неопределенности измерения (Перевод с англ. ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» под науч. ред. проф. Слава В.А.) // ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» [сайт]. URL: <http://www.vniim.ru/guide-neopr.html> (дата обращения 10.03.2015).
- [3] Harned H.S., Owen D.D. The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions, Chap.14, Reinhold, New York (1958)
- [4] Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002)
- [5] АРМР. QM-K91 and АРМР. QM-P29. АРМР comparison on pH measurement of a phthalate buffer Call and technical protocol (November 4, 2014)

[6] СТ РК 2.188-2010 ГСИ РК. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности.

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ – ЭТАЛОНОВ СРАВНЕНИЯ В СОСТАВЕ ГЭТ 176-2013, АТТЕСТОВАННЫХ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИИ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Зыскин В.М.

ФГУП «Уральский научно- исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
тел: + 7 343 217-29-28, e-mail: zyskinvm@uniim.ru

В ФГУП «УНИИМ» в 2013 году были завершены работы по совершенствованию Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013, проводимые с 2011 года на базе эталона ГЭТ 176-2010.

В состав ГЭТ 176-2013 была включена эталонная установка, реализующая метод кулонометрии с контролируемым потенциалом, эталоны сравнения – стандартные образцы (СО) состава чистых металлов, их солей и состава раствора ионов (железо, медь, свинец), востребованные как производителями так и потребителями СО и средств измерений (СИ) содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах и предназначенные для воспроизведения и передачи единицы массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента СО более низких разрядов; для испытаний, градуировки, поверки и калибровки СИ, метрологической аттестации методик измерений и контроля их характеристик в процессе применения.

С целью исследования долговременной стабильности эталонов сравнения в составе ГЭТ 176-2013 через 1,5 года были проведены измерения массовой доли и массовой концентрации основного компонента в СО состава железа высокой чистоты, СО состава раствора ионов меди (II), оценена неопределенность измерений в соответствии с [1] и рассчитаны бюджеты неопределенностей.

Измерения массовой доли железа в железе высокой чистоты и массовой концентрации иона меди в растворе проводились методом кулонометрии с контролируемым потенциалом на Государственном первичном эталоне ГЭТ 176-2013, используемая ячейка и аппаратура описаны в [2]. Результаты измерений массовой доли железа и значения неопределенностей приведены в таблице 1, расчет бюджета неопределенности измерения массовой концентрации меди в растворе приведен в таблице 2.

Таблица 1: Сравнительные результаты исследования неопределённости при воспроизведении единицы массовой доли железа в ГСО 9497-2009 на ГЭТ 176-2013

Характеристика	Значение	
	2012 год	2014 год
Среднее значение массовой доли железа, X, %	99,981	99,982
Относительная стандартная неопределённость типа A, uA, %	0,003	0,0027
Относительная стандартная неопределённость типа B, uB, %	0,0049	0,0050
Суммарная стандартная неопределённость, uC, %	0,0058	0,0056
Расширенная неопределённость (при k=2), U, %	0,0116	0,0113

Стандартную неопределенность типа А воспроизведения единиц массовой доли и массовой концентрации компонента оценивали как среднее квадратическое отклонение результата измерений по 7 независимым измерениям. Стандартную неопределенность типа В оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных взвешиванием пробы (m), измерением количества электричества, затраченного в процессе электролиза ($Q_{\alpha} = \alpha \cdot N_i$), определением коэффициента завершенности электрохимической реакции (K_z), молекулярной массы (M), константы Фарадея (F). Также были уточнены составляющие неопределенности, связанные с электролитической ячейкой: влияние кислорода, примесей электролита, диффузии электролита в электролитические ключи.

Таблица 2: Бюджет неопределенности воспроизведении единицы массовой концентрации меди в ГСО 8502-2002 на ГЭТ 176-2013

Тип	Входная величина	Оценка		Неопределенность		Распределение вероятности	Коэффициент чувствительности		Вклад в uc		□ i
		xj	ед.	цj	ед.		cj	ед.	cuj	ед.	
A	Повторяемость	10,1270	г/см3	0,0024	г/см3	N	1	1	2,40E-03	г/см3	6
B	α	1,61E-04	Кл/имп	4,41E-09	Кл/имп	R	6,42E+01	(г/см3)/(Кл/имп)	2,83E-07	г/см3	□
B	N	95625	имп	1,43E+00	имп	R	1,08E-07	(г/см3)/имп	1,55E-07	г/см3	□
B	M	63,546	г/моль	2,00E-03	г/моль	N	1,62E-04	моль/см3	3,24E-07	г/см3	□
B	ρ	1,035	г/см3	1,00E-04	г/см3	R	9,96E-03	-	9,96E-07	г/см3	□
B	F	96485,34	Кл/моль	4,80E-03	Кл/моль	R	-1,05E-04	(г/см3)/(Кл/моль)	-5,04E-07	г/см3	□
B	Kz	1		2,00E-06		R	-1,01E+01	г/см3	-2,03E-05	г/см3	□
B	m	1,01531	г	1,63E-06	г	R	-9,97E+00	(см3)-1	-1,63E-05	г/см3	□
B	Потери электролита	-	-	2,00E-04	-	R	1	-	2,00E-04	г/см3	□
B	Влияние O2	-	-	5,00E-04	-	R	1	-	5,00E-04	г/см3	□
B	Диффузия	-	-	1,00E-03	-	R	1	-	1,00E-03	г/см3	□
Относительная стандартная неопределённость типа А, uA									0,024	%	6
Относительная стандартная неопределённость типа В, uB									0,011	%	□
Суммарная стандартная неопределенность, uc									0,026	%	
Расширенная неопределенность, U (k=2)									0,049	%	

Исследования неопределённости при воспроизведении единицы массовой доли железа в ГСО 9497-2009 показали стабильность эталонов сравнения в составе ГЭТ 176-2013. Использование кулонометрии с контролируемым потенциалом для установления аттестованных значений СО состава раствора ионов дает реальную возможность для выпуска СО состава раствора ионов с расширенной неопределенностью (0,15 – 0,25) %

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ Р 54500.3–2011/Руководство ИСО МЭК 98-3: 2008 Неопределенность измерения Ч.3 Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартиформ, 2012. 100 с.
- [2] Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013/ Зыскин В.М. [и др.] //Найновите научни постижения – 2014: материали за X международна научна практична конференция. «Бял ГРАД-БГ»-ООД. София, 17-25 март 2014 година. том 29. Химия и химически технологии. Физика. 88с. 54-65.

**ПЕРВИЧНЫЕ РЕФЕРЕНТНЫЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ
И РЕФЕРЕНТНЫЕ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ.
АТТЕСТАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ**

Медведевских С.В., Бессонов Ю.С., Пономарева О.Б.

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

Понятия «первичная референтная методика измерений» (ПРМИ) и «референтная методика измерений» (РМИ) появились за рубежом в конце XX века и представлялись как методики измерений наиболее точные и используемые в первую очередь для оценки правильности измерений. Такие референтные методики рассматриваются в настоящее время в качестве важного элемента метрологической инфраструктуры, способного обеспечить требуемое качество измерительной информации в рамках процедур оценки соответствия в системах технического регулирования, здравоохранения, при научных исследованиях современного уровня и т.п.

Совершенствование деятельности в области обеспечения единства измерений в Российской Федерации с целью гармонизации с международными требованиями потребовало юридически закрепить статус ПРМИ и РМИ в Государственной системе обеспечения единства измерений, что было сделано в 2014 году в рамках принятия ФЗ 254-ФЗ от 21.07.2014 «О внесении изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений».

Появление новых элементов Государственной системы обеспечения единства измерений - ПРМИ и РМИ и введение их в практическую деятельность как полноправного элемента метрологического обеспечения измерений требует их нормативно-правового регулирования, предусматривающего требования к порядку их разработки, аттестации, применения и узаконения. Проект нормативного правового акта в этом направлении в Российской Федерации разработан и представлен для утверждения

Создание, аттестация и применение референтных методик измерений позволит на их основе обеспечить объективность, достоверность и сопоставимость результатов аналитических измерений при решении различных метрологических задач, в том числе таких как:

- оценка правильности результатов измерений, получаемых при измерении одних и тех же показателей по различным методикам измерений;
- установление метрологических характеристик стандартных образцов (СО);
- валидация, аттестация, внедрение методик измерений;
- проведение межлабораторных сличительных испытаний и т.п.

ОПТИМИЗАЦИЯ НОМЕНКЛАТУРЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, НЕОБХОДИМАЯ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ РЕГЛАМЕНТОВ РФ И ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА

Осинцева Е.В., Хисматуллин Ш.К., Кремлева О.Н., Студенок В.В.

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

Вопрос оптимизации номенклатуры стандартных образцов, предназначенных для применения в различных отраслях промышленности, в диагностических, научных исследованиях являлся одним из важных ввиду многообразия выпускаемой из производства продукции, синтеза новых веществ и материалов, открытия новых веществ в области биохимии, биологии и других науках. Исследования в области оптимизации номенклатуры стандартных образцов в СССР начаты в середине XX века и касались стандартных образцов в области черной металлургии [1,2]. Позднее соответствующие работы были проведены для стандартных образцов, предназначенных для применения в области анализа природных сред [2] и ряде других объектов. Некоторые результаты исследований в области оптимизации номенклатуры стандартных образцов изложены в [3].

В настоящее время критерием оптимизации номенклатуры стандартных образцов являются:

- группа материалов, объединенная по матрице, химическому составу и/или физическим, физико-химическим свойствам, для метрологического обеспечения измерений показателей которых может быть создан один или несколько стандартных образцов;
- показатели, измерений значения которых обязательно или рекомендуется при оценке соответствия группы продукции, веществ установленным требованиям;
- методики измерений, для метрологического обеспечения которых планируется применять стандартные образцы, включая сведения о пробоподготовке материалов, методах, положенных в основу методик измерений, показателях точности методик измерений;
- назначение планируемых к созданию стандартных образцов (а именно, среди прочего, градуировка, контроль точности измерений);
- экономический аспект, связанный с разработкой, выпуском из производства стандартных образцов;
- стоимость стандартного образца (в том числе с учетом количества аттестуемых характеристик), доступная для испытательных, исследовательских лабораторий, владеющих одним, несколькими методиками (методами) измерений.

Важным критерием оптимизации номенклатуры стандартных образцов является анализ востребованности стандартных образцов с учетом количества лабораторий, их деятельности внутри страны и за ее пределами.

В целях формирования перечня стандартных образцов, необходимых для метрологического обеспечения измерений показателей продукции, предусмотренных Техническими регламентами Таможенного союза (ТР ТС), специалистами Научного методического центра Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов

ФГУП «УНИИМ» с 2009 по 2014 годы проведены работы по анализу и прогнозированию потребностей в стандартных образцах, необходимых для указанных целей. Полный перечень стандартных образцов, необходимых для метрологического обеспечения измерений 17 ТР ТС приведен в отчете НИР «Анализ действующих, разрабатываемых нормативных актов по стандартным образцам и обеспеченности ими Российской Федерации и Таможенного союза» (Шифр «Образец-ТР - УНИИМ»), проводимой по поручению Минпромторга России. На рис. 1-3 приведены сведения о стандартных образцах, необходимых для создания в целях метрологического обеспечения измерений, предусмотренных ТР ТС.

Учитывая, что ряд технических регламентов, а именно технические регламенты, устанавливающие требования к пищевой продукции (ТР ТС 015/2011, ТР ТС 024/2011, ТР ТС 021/2011, ТР ТС 023/2011, ТР ТС 027/2012, ТР ТС 029/2012,), к продукции для детей (ТР ТС 008/2011, ТР ТС 007/2011) и другие включают близкую по составу продукцию, одинаковые или близкие по методам методики измерений, в соответствии с которыми рекомендуется проводить измерения регламентируемых показателей, в рамках настоящих исследований с учетом перечисленных выше критериев оптимизирована номенклатура и сформирован оптимальный перечень стандартных образцов, необходимых для метрологического обеспечения измерений показателей групп продукции: пищевая, табачная продукция, упаковка, продукция, предназначенная для детей и подростков, топлива, парфюмерно-косметическая продукция, продукция легкой промышленности и др. Работы проведены с учетом сведений наличия/отсутствия соответствующих стандартных образцов в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов, в том числе представленных в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

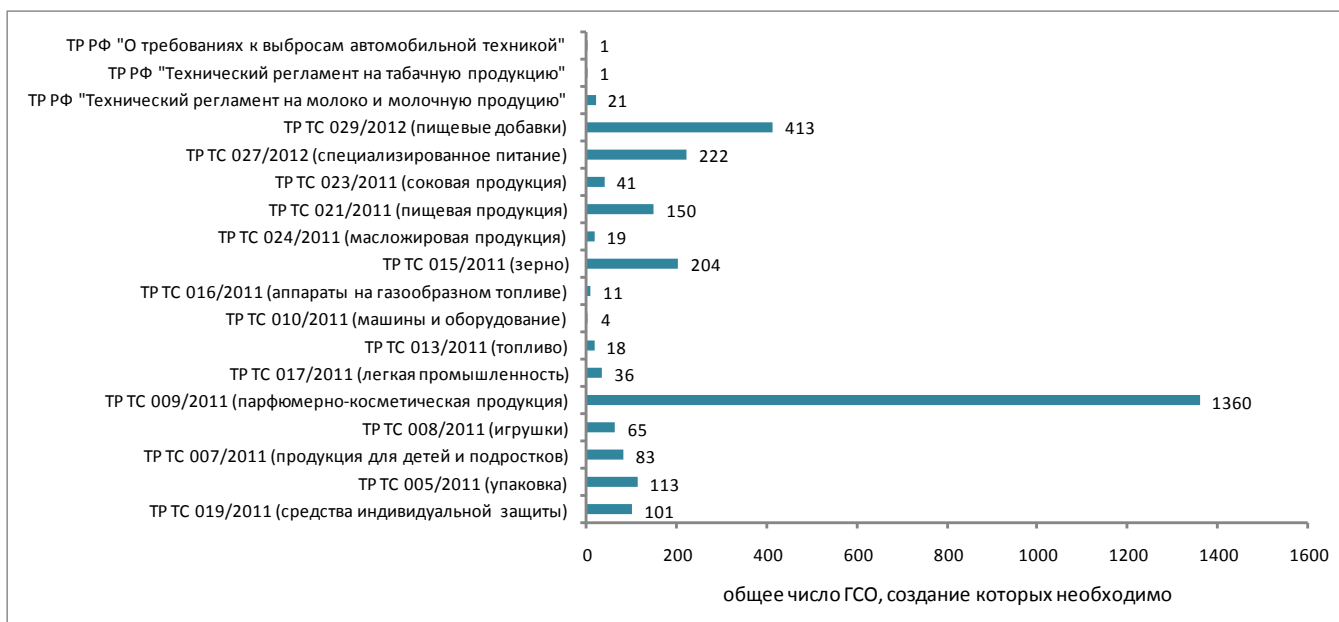


Рис. 1 Общее количество стандартных образцов утвержденных типов, необходимых для создания в целях метрологического обеспечения измерений, предусмотренных техническими регламентами



Рис. 2. Количество матричных стандартных образцов утвержденных типов (из общего количества СО), необходимых для создания для метрологического обеспечения измерений, предусмотренных техническими регламентами.

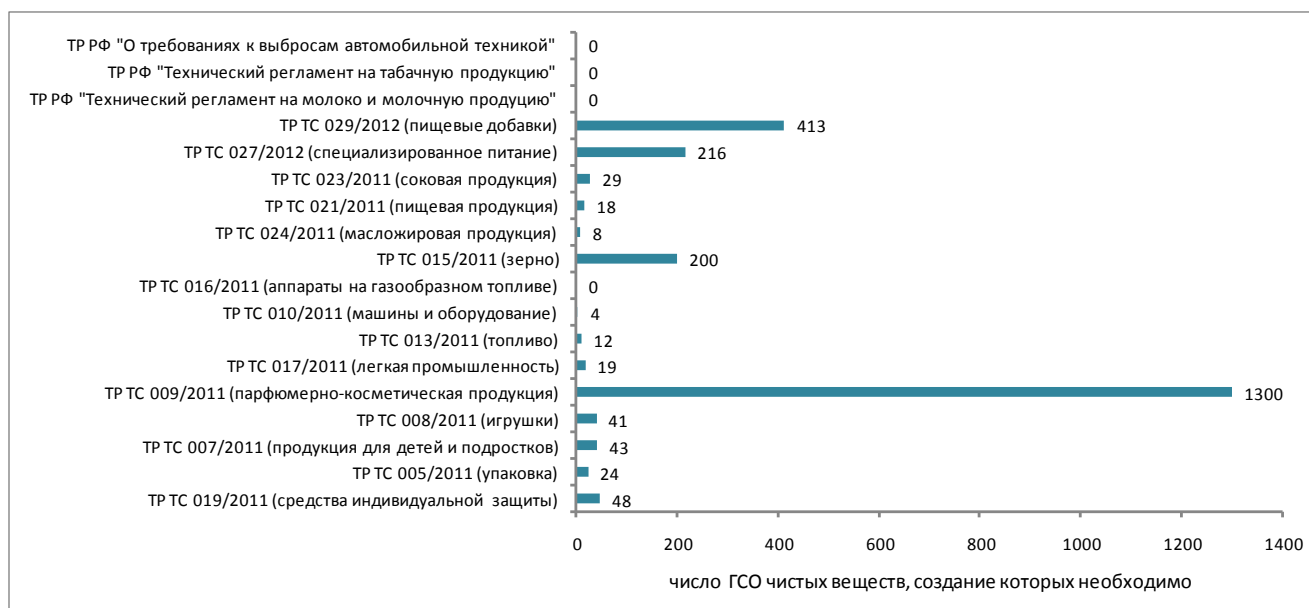


Рис. 3 Количество стандартных образцов чистых веществ утвержденных типов (из общего количества СО), необходимых для создания для метрологического обеспечения измерений, предусмотренных техническими регламентами.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Плинер Ю.Л. и др. Управление качеством химического анализа в металлургии. М.: Металлургия, 1979, 208 с.
- [2] Петров Л.Л. Обеспечение достоверности аналитической информации в геохимии на основе разработки и применения многоэлементарных стандартных образцов состава: Диссертация ... доктора химических наук: 02.00.02 Иркутск, 1999. 517 с.
- [3] Шаевич А.Б. Стандартные образцы для аналитических целей. М: Химия, 1987, 184 с.

ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НОМЕНКЛАТУРЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Осинцева Е.В.

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

Метрологическое обеспечение количественного химического анализа невозможно без применения стандартных образцов состава. Основная часть стандартных образцов, разработанных и утвержденных в качестве стандартных образцов утвержденного типа Российской Федерации (ГСО), зарегистрированных в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов (Реестр ГСО) и представленных в Федеральном информационном фонде, – стандартные образцы состава. На рис. 1 приведены сведения о номенклатуре стандартных образцов в Реестре ГСО по состоянию на 06.2015 года. Общее количество ГСО в Реестре СО – 11280 (на 06.2015 года).

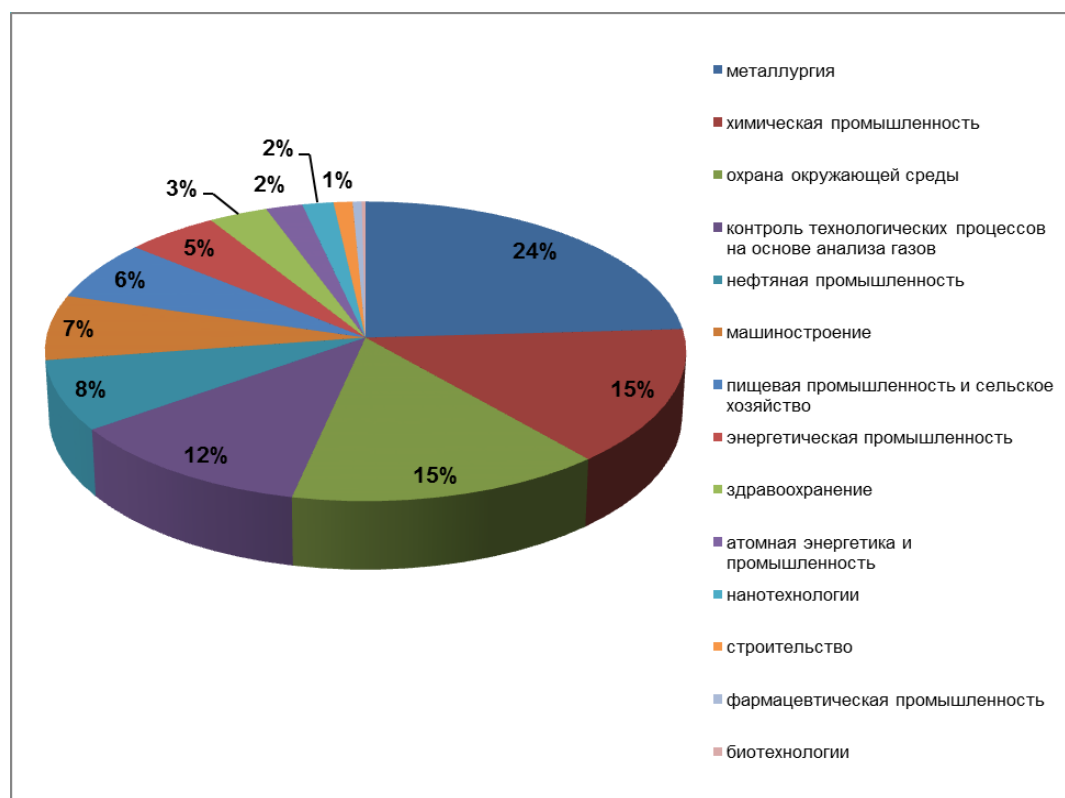


Рис. 1 Номенклатура ГСО в Реестре ГСО (по состоянию на 06.2015 года)

Несмотря на достаточное внушительное количество утвержденных типов СО в Российской Федерации с действующими свидетельствами об утверждении типа СО в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений зарегистрировано около 3000 ГСО. При этом существующей номенклатуры ГСО крайне недостаточно.

Специалистами НМЦ ГССО ФГУП «УНИИМ» проведены работы по мониторингу потребности в стандартных образцах. Мониторинг потребности в СО ведется с учетом анализа:
- сведений о ГСО, представленных в Реестре ГСО;

- технических регламентов, устанавливающих показатели продукции, контроль которых необходим при оценке соответствия продукции обязательным требованиям технических регламентов;

- единого перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений;

- сведений о стандартных образцах, создание которых необходимо по предложениям испытательных лабораторий (в рамках анализа возможности проведения работ по импортозамещению в 2015 году специалистами ФГУП «УНИИМ» проведен мониторинг потребности в СО посредством опроса специалистов испытательных лабораторий).

Результаты мониторинга потребности в стандартных образцах свидетельствуют о ниже-следующем. В Российской Федерации существует крайняя нехватка ГСО для следующих областей:

- таможенный контроль, экологический мониторинг, оценка соответствия продукции обязательным требованиям (СО пестицидов, полиароматических углеводородов, полихлорированных бифенилов, гербицидов, инсектицидов, фунгицидов, фенолов, пищевых добавок (красители, ароматизаторы, стабилизаторы и др.), других органических веществ, радионуклидов), матричные СО пищевых продуктов, продовольственного сырья, объектов окружающей среды (почвы, отложения);

- фармацевтическая промышленность (СО субстанций и активных веществ);

- химическая промышленность (СО состава органических соединений, растворителей, полимерных материалов и др.), парфюмерная промышленность (СО веществ, запрещенных к применению в Российской Федерации (для контроля при идентификации веществ и продукции);

- клиническая диагностика (СО биологических материалов, антигенов и др.);

- пищевая промышленность, сельское хозяйство;

- угольная, нефтяная промышленность (СО состава и свойств угля, нефтяного кокса);

- наркоконтроль (СО наркотических средств).

При этом, несмотря на достаточную обеспеченность стандартными образцами испытательных лабораторий черной металлургии, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отрасли по мнению специалистов испытательных лабораторий необходимо создание:

- СО состава сталей высоколегированных, углеродистых, чугунов ряда марок для контроля качества и безопасности новой продукции, выпускаемой на предприятиях или ввозимой из-за рубежа;

- СО состава и свойств смазок, нефтепродуктов (ракетное, дизельное, авиационное топливо и др.)

По общим подсчетам, в Российской Федерации отсутствуют около 2000 типов стандартных образцов, необходимых для метрологического обеспечения измерений, в первую очередь в области измерений показателей безопасности продукции, на которые распространяются технические регламенты, показателей состава и свойств материалов, подлежащих испытаниям в области клинической диагностики, фармацевтики, ветеринарии, спорта, наркоконтроля, перспективных направлений индустрии, осуществляющих деятельность, в том числе в рамках импортозамещения.

Для решения проблемы необходимо учитывать опыт по обеспечению потребности страны в ГСО в период СССР, опыт планирования и создания необходимой номенклатуры ГСО организациями, подведомственными министерствам и ведомствам СССР, входящих в состав ГССО. Для достижения этого показателя уже в настоящее время необходимо:

- включение в Стратегию в области обеспечения единства измерений до 2025 года в части деятельности ГССО соответствующих положений по реализации «Программы создания стандартных образцов для метрологического обеспечения измерений показателей безопасности продукции, установленных техническими регламентами Таможенного союза», по разработке и реализации «Программы создания стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов приоритетных направлений научно-технического прогресса: новые материалы (в т.ч. наноматериалы), медицинская диагностика, биотехнологии»;

- реализация указанных выше программ создания СО в Российской Федерации с привлечением в качестве исполнителей Министерства промышленности и торговли РФ, Росстандарта РФ, других федеральных органов исполнительной власти и организаций, входящих в структуру ГССО;

- приведение в соответствие основания для утверждения типа СО, предусмотренного в № 102-ФЗ, с положениями международного документа Д 18 МОЗМ [1], т.е. на основании положительных результатов метрологической экспертизы документации (по аналогии с тем, как это принято в других странах мира) в целях снижения затрат на создание национальных стандартных образцов утвержденных типов, выпускаемых российскими предприятиями-изготовителями;

- планирование работ по внедрению процедуры аккредитации изготовителей СО с учетом требований ИСО 17034 «Оценка соответствия – Основные требования к компетентности изготовителей стандартных образцов» (в стадии разработки) для повышения качества выпускаемых ГСО в стране и формирования условий конкурентоспособности на международном рынке.

Решение указанных задач позволит обеспечить выполнение основной функции ГССО, предусмотренной Федеральным законом № 102-ФЗ от 26 июня 2008 года «Об обеспечении единства измерений» и Постановлением Правительства № № 884 от 2 ноября 2009 г. [2], обеспечение потребности страны в СО, крайне необходимых в доказательной базе точности результатов измерений испытательных лабораторий Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Д 18 МОЗМ Применение аттестованных стандартных образцов в сферах, на которые распространяется метрологический контроль, осуществляемый национальными службами законодательной метрологии. Основные положения // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: www.fundmetrology.ru/depository/04_IntDoc_all/D018-r08.pdf (дата обращения: 20.05.2015).

[2] Об утверждении Положения о Государственной службе стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов: пост. Рос. Федерации от 2 ноября 2009 г. № 884 (в ред. пост. Правительства РФ от 4 сентября 2012 г. N 882) // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: http://www.fundmetrology.ru/depository/01_npa/pp884_02112009.pdf (дата обращения: 20.06.2015).

ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА МЕТОДАМИ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И ТИТРИМЕТРИИ

Собина А.В., Терентьев Г.И.

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

В статье обозначены основные источники неопределенности измерений массовой доли основного компонента методами кулонометрического титрования и титриметрии. Приведены причинно-следственная диаграмма факторов, влияющих на точность измерений массовой доли основного компонента методом кулонометрического титрования с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 176-2013, и соответствующая диаграмме математическая модель измерений. Дано краткое описание алгоритма оценивания неопределенности измерений массовой доли основного компонента с применением ГЭТ 176-2013.

В последние годы вопросам оценивания неопределенности результатов измерений уделяется все большее внимание: с одной стороны, метрологическими институтами активно разрабатываются нормативные документы, рекомендуемые способы оценки количественной характеристики качества результатов измерений в терминах неопределенности, с другой стороны, задачи оценивания неопределенности все чаще возникают в деятельности измерительных и испытательных лабораторий, особенно осуществляющих контроль качества продукции, поставляемой на экспорт, и аккредитованных в международных системах аккредитации.

Лаборатория физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» является держателем государственного первичного эталона ГЭТ 176-2013¹, основанного на первичном методе измерений – кулонометрии, и реализующего передачу единиц посредством стандартных образцов, главным образом, с использованием метода титриметрии.

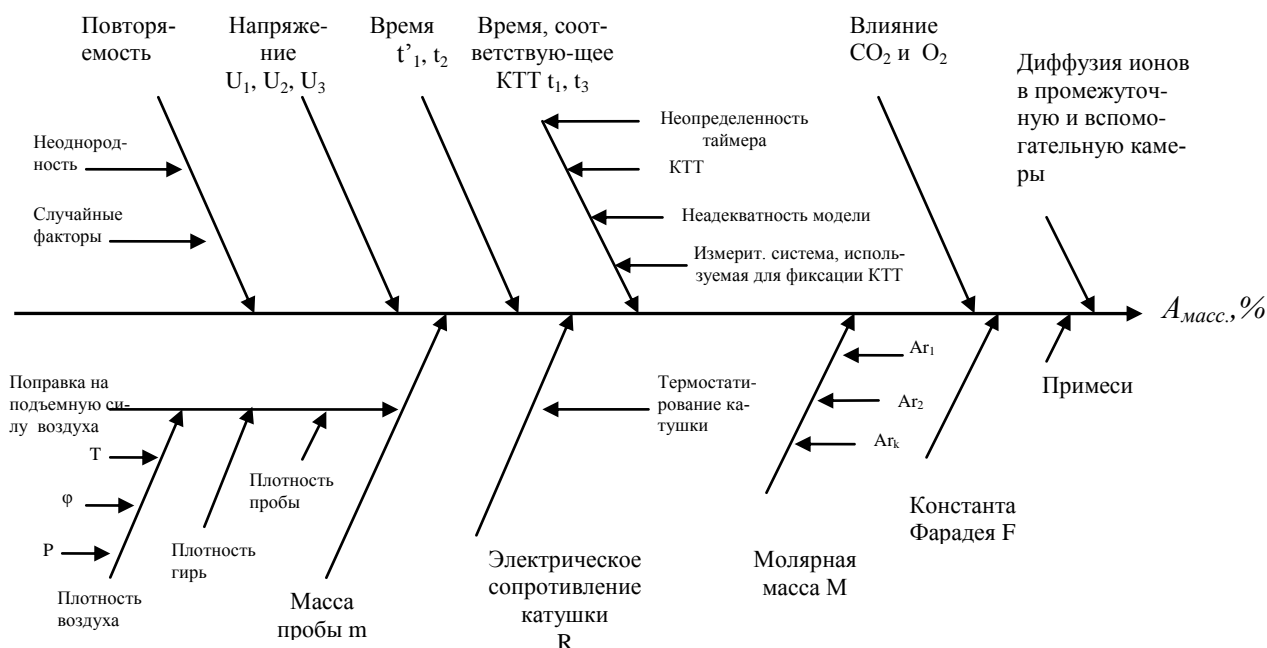
Метрологические характеристики государственных первичных эталонов в соответствии с [1] нормируют в терминах погрешности и неопределенности [2]. ГЭТ 176-2013 регулярно участвует в международных сличениях с национальными эталонами других стран под эгидой Международного Бюро мер и весов (МБМВ) [3]. В сличениях одним из необходимых требований к результату измерений является сопровождение его бюджетом неопределенности.

Общий подход к оцениванию неопределенности результатов измерений изложен в [4]. Примеры пошагового расчета бюджета неопределенности результатов измерений массовой доли основного компонента приведены в [5] для метода кулонометрического титрования, в [6] для метода титриметрии.

В соответствии с [4], одним из первых этапов оценки неопределенности является нахождение входных величин, от которых зависит выходная (измеряемая) величина. На основе анализа измерительного процесса методом кулонометрического титрования, а также научно-

¹ Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013

технической литературы и информации о достижениях в области кулонометрического титрования зарубежных метрологических институтов были определены факторы, влияющие на точность измерений массовой доли основного компонента с применением ГЭТ 176-2013, которые отображены на рис. 1 в виде диаграммы «причина – следствие».



Примечание: T, φ, P – условия окружающей среды: температура воздуха, относительная влажность воздуха и атмосферное давление, соответственно.

Рис. 1 Диаграмма факторов, влияющих на точность измерений массовой доли основного компонента методом кулонометрического титрования с применением государственного первичного эталона ГЭТ 176-2013

Математическая модель, учитывающая приведенные на рис. 1 факторы, для массовой доли основного компонента имеет вид:

$$A = \frac{100 M(U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{m \cdot z \cdot F \cdot R} \cdot f_{CO_2} \cdot f_{O_2} \cdot f_{dif} \quad (1)$$

где U_1 – среднее значение напряжения при предварительном титровании, В; U_2 – среднее значение напряжения при основном титровании, В; U_3 – среднее значение напряжения при заключительном титровании, В; t'_1 – общее время предварительного титрования, с; t_1 – время, соответствующее точке конца предварительного титрования, с; t_2 – время основного титрования, с; t_3 – время, соответствующее точке конца заключительного титрования, с; R – электрическое сопротивление катушки, Ом; m – масса пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г; M – молярная масса определяемого компонента (вещества), г/моль; z – число электронов, участвующих в электродной реакции; F – постоянная Фарадея, Кл/моль; $f_{CO_2}, f_{O_2}, f_{dif}$ – химические факторы, которые связаны с влиянием CO_2, O_2 и диффузией определяемого иона в промежуточную и вспомогательную камеры кулонометрической ячейки, соответственно (в расчетах принимались равными единице).

Стандартную неопределенность типа А, u_A , характеризующую случайный разброс результатов измерений выходной величины, рассчитывали как среднее квадратическое отклонение среднего значения. Стандартную неопределенность типа В, u_B , оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных взвешиванием пробы (m), измерением падения напряжения генерирования (U_1, U_2, U_3) на катушке сопротивления (R), определением времени титрования (t'_1, t_1, t_2, t_3), молярной массы (M) и константы Фарадея (F), влиянием углекислого газа, кислорода воздуха и диффузией определяемого компонента в промежуточную и вспомогательную камеры. Коэффициенты чувствительности $s(x_j)$ для каждой входной величины x_j , вносящей вклад в u_B , определяли как частные производные модели измерений. Для расчета численных значений коэффициентов чувствительности использовали соответствующие экспериментальные данные, усредненные по серии измерений выходной величины. Стандартные неопределенности $u_B(x_j)$ для независимых входных величин таких, как напряжение генерирования U_1, U_2, U_3 , время генерирования t'_1, t_2 , сопротивление катушки R , оценивали с использованием информации из сертификатов калибровки соответствующих средств измерений как отношение значения расширенной неопределенности к указанному коэффициенту охвата. Аналогично рассчитывали стандартную неопределенность константы Фарадея $u_B(F)$, используя представленную в справочных данных CODATA [7] информацию о расширенной неопределенности и коэффициенте охвата. Стандартные неопределенности $u(x_j)$, образованные несколькими составляющими и зависящие от дополнительных факторов (масса пробы m , плотность жидкой пробы ρ , время, соответствующее конечной точке титрования (КТТ) - t_1 и t_3), оценивали как комбинацию составляющих от источников в соответствии со схемой (см. рис. 1). Стандартную неопределенность фактора f_{CO_2} , обусловленного влиянием углекислого газа, оценивали путем вычисления количества дополнительных ионов водорода за счет диссоциации слабой угольной кислоты, образующейся из углекислого газа, содержащегося в применяемом для продувки кулонометрической ячейки аргоне (с учетом расхода аргона при выполнении измерения). Аналогично стандартную неопределенность фактора f_{O_2} , обусловленного влиянием кислорода, оценивали путем вычисления количества дополнительного окислителя - кислорода, содержащегося в аргоне. Стандартную неопределенность фактора f_{dif} , обусловленного диффузией, оценивали путем вычисления количества ионов определяемого компонента, диффундировавших в промежуточную и вспомогательную камеры, на основе первого закона Фика [8].

Наиболее значимыми источниками неопределенности результатов измерений массовой доли основного компонента являются взвешивание пробы, стандартная неопределенность типа А (u_A), неопределенность молярной массы анализируемого вещества, измерение напряжения при основном титровании и влияние химических факторов. Для того, чтобы избежать учета вклада, обусловленного неопределенностью молярной массы, при проведении международных ключевых сличений содержание компонента выражают в виде числа молей в 1 кг вещества, моль/кг. В последние годы стали появляться СО зарубежного производства, где аттестованное значение содержания компонента приведено не в единицах массовой доли, а в моль/кг [9].

Для титриметрического анализа традиционно наиболее значимыми вкладками являются неопределенность нахождения конечной точки титрования, определение объема титранта и неопределенность нахождения титра установочного вещества. Последний источник может быть минимизирован путем применения подходящего СО, аттестованного на ГЭТ 176-2013, в линейке которых представлены СО 10 типов, охватывающие все типы химических реакций, применяемых в титриметрии: кислотно-основные, окислительно-восстановительные, осаждения и комплексообразования [10, 11], в том числе СО, не требующий никаких дополнительных процедур приготовления – СО состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010, аттестованный по молярной концентрации ионов водорода, который может быть использован в качестве титранта в алкалометрии и в качестве компаратора в ацидиметрии.

Для минимизации неопределенности за счет нахождения объема титранта рекомендуется использовать весовое титрование, которое может быть легко реализовано в лаборатории как в виде весовой бюретки, так и в более автоматизированном исполнении, например с помощью весового титратора [12].

Неопределенность нахождения конечной точки титрования может быть снижена двумя способами:

1) путем проведения измерения методом сличения с компаратором, когда пробы определяемого вещества и стандартного образца титруют попеременно в условиях повторяемости одним и тем же раствором химического вещества, который выступает в роли компаратора,

2) путем введения процедуры предварительного титрования, которая заключается в вводе микроколичества определяемого иона и оттитровывания его перед введением в раствор аликвоты или навески определяемой пробы и последующем нахождении объема титранта, затраченного на титрование пробы в интервале между двумя конечными точками, определенными одинаковым способом в близких условиях. В данном случае удастся исключить или заметно уменьшить неопределенность за счет несоответствия точки эквивалентности фиксируемой точке конца титрования.

Расширенная неопределенность передачи единицы массовой доли основного компонента от стандартных образцов состава чистых химических веществ, аттестованных с применением ГЭТ 176-2013 и входящих в его состав в качестве эталонов сравнения, стандартным образцам и химическим реактивам, используемым в количественном химическом анализе, титриметрическим методом, составляет 0,1-0,7 %, что соответствует минимальным значениям показателей точности, установленных в терминах погрешности в [11].

ГЭТ 176-2013 в комплекте со стандартными образцами чистых химических веществ и их растворов обеспечивает метрологическую прослеживаемость для стандартных образцов растворов ионов, которые насчитывают более 200 типов и используются для градуировки, поверки, испытаний в целях утверждения типа огромного парка аналитических приборов, основанных на различных физико-химических принципах - кулонометров, титраторов, атомно-абсорбционных спектрометров, ионных хроматографов и других.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Р 50.2.078-2011 Рекомендации по метрологии. Государственная система обеспечения единства измерений. Порядок подготовки к утверждению государственных первичных эталонов единиц величин. М.: Стандартинформ, 2012. 23 с.

- [2] Скутина А.В., Терентьев Г.И. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4-8.
- [3] Собина А.В., Шимолин А.Ю., Терентьев Г.И. Участие государственного первичного эталона ГЭТ 176-2010 в международных ключевых сличениях // Научно-практическая конференция «Измерения. Качество. Безопасность»: сб. науч. тр. Екатеринбург, 2012. С. 89-92.
- [4] ГОСТ Р 54500.3-2011/Руководство ИСО/МЭК 98-3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2012. 107 с.
- [5] Скутина А.В., Терентьев Г.И. Оценка бюджета неопределенности при аттестации государственного стандартного образца состава калия двуххромовокислого // Стандартные образцы. 2007. № 3. С. 9.
- [6] Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях : руководство ЕВРАХИМ СИ-ТАК : пер. с англ. / под ред. Л.А. Конопелько. 2-е изд. Санкт-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. 149 с.
- [7] CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2010 / P.J. Mohr [и др.] //NIST. Gaithersburg, 2012. 94 p. [сайт]. URL: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/Preprints/Isa2010.pdf>.
- [8] Собина А.В. Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования : дисс. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», ФГАОУ ВПО «УрФУ им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина», 2014. 147 с.
- [9] Certificate of reference material. Registration No 125/04. Potassium chloride. Bratislava, 5 October 2004. 2 p.
- [10] Application of coulometric titration for the certification of primary reference materials of pure substances [Электронный ресурс] / G. I. Terentiey, A.V. Sobina, A.J. Shimolin, V.M. Zyskin // American Journal of Analytical Chemistry. 2014. Vol. 5. P. 559-565. – Режим доступа : <http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2014.59063>.
- [11] ГОСТ Р 8.600-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений массовой доли основного вещества реактивов и особо чистых веществ титриметрическими методами. Общие требования. М.: Изд. стандартов, 2003. 12 с.
- [12] Автоматический весовой титратор-дозатор [Электронный ресурс]: пат. № 126467 РФ; заявл. 19.11.2012; опубл. 27.03.2013, 2 с. - Режим доступа http://ionomer.ru/component/option,com_mtree/task,listcats/cat_id,555/Itemid,13/lang,russian/.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ КАК ОБЪЕКТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

Супотницкий М.В., Елапов А.А., Фадейкина О.В.

ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
127051, Российская Федерация, г. Москва, Петровский бульвар, д. 8, ФГБУ «НЦ ЭСМП» Минздрава России
тел: +7 499-241-89-43; e-mail: olfad@newmail.ru

Российское законодательство в области обращения лекарственных средств (ЛС) устанавливает приоритет государственного контроля их безопасности, качества и эффективности. Обязательным требованиям государственного регулирования при выполнении работ по экспертизе качества и оценке соответствия лекарственных средств, в том числе иммунобиологических лекарственных препаратов (ИЛП), законодательством Российской Федерации предусмотрено применение стандартных образцов (СО) [1, 2]. Однако в последние годы СО стали объектом активного патентования и права на их производство и применение постепенно переходят в руки частных структур, что может серьезно затруднить государственный контроль безопасности, качества и эффективности ЛС. Цель настоящей работы — рассмотрение СО как объектов интеллектуальной собственности.

В соответствии с ГОСТ 8.315-97 [3] СО состава или свойств вещества — средство измерений в виде определенного количества вещества или материала, предназначенное для воспроизведения и хранения размеров величин, характеризующих состав или свойства этого вещества, значения которых установлены в результате метрологических испытаний, используемое для передачи размера единицы при поверке, калибровке, градуировке средств измерения, аттестации методик измерений и утвержденное в качестве стандартного в установленном порядке.

При производстве, контроле качества и экспертизе ИЛП в условиях отсутствия эталонов, в качестве которых применяют Международные стандартные образцы ВОЗ, Европейской и других Фармакопей, используют отраслевые стандартные образцы (ОСО). ОСО ИЛП, в совокупности с соответствующими методиками испытаний, являются средством метрологического обеспечения аналитических методов контроля ИЛП, позволяющими оценивать достоверность и сопоставимость полученных результатов испытаний. Их также применяют для качественного и количественного определения значений показателей ИЛП, таких как специфическая активность, чувствительность, определение содержания компонентов вещества, физико-химических параметров и т.д. [4].

Стандартные образцы как объекты интеллектуальной собственности регистрировались еще в СССР. Зарегистрированные авторские свидетельства относились преимущественно к такой области техники, как металлургическая промышленность [5].

В Российской Федерации существует правовая база для регистрации образцов как объектов интеллектуальной собственности, так как в качестве изобретения охраняется *техническое решение* в любой области, относящееся к *продукту* (в частности, устройству, веществу, штамму микроорганизма, культуре клеток растений или животных) или *способу* (процессу осуществления действий над материальным объектом с помощью материальных средств). Изобретению предоставляется правовая охрана, если оно является новым, имеет изобретательский уровень и промышленно применимо [6].

Анализ подходов к патентованию СО в Российской Федерации показал, что заявители в качестве объектов патентного права выбирают «вещество» (композиция) и «способ» (способ получения композиции, способ применения композиции).

В качестве примера, в котором объектом патентного права является «композиция», а решаемой технической задачей повышение точности определения конкретного вещества в среде известным аналитическим способом, представляет интерес патент на изобретение RU 2397493 С1, опубликованный 20.08.2010 г., защищающий композицию стандартного образца для контроля погрешности измерений содержания нефтепродуктов в водных средах. Изобретение относится к области экологической безопасности и контроля состояния окружающей среды. Формула изобретения содержит в качестве существенных признаков, обеспечивающих создание СО, качественный и количественный состав компонентов композиции СО. Основным существенным признаком, позволяющим получить технический результат, является наличие стабилизатора в определенной концентрации в составе композиции СО.

В качестве примера, в котором объектом патентного права является «способ» получения стандартных образцов, а технической задачей — повышение точности контроля, можно рассмотреть патент на изобретение RU 2324915 С2, опубликованный 20.05.2008. Изобретение относится к аналитической химии и может быть использовано в количественном химическом анализе состава атмосферных аэрозолей для определения градуировочной характеристики и проверки правильности результатов анализа. В формуле изобретения в качестве существенных признаков указана последовательность действий над композицией стандартного образца состава, позволяющая снизить гетерогенность определяемых элементов в СО.

Примером, в котором объектом патентного права является способ получения СО, а технической задачей достижение максимальной схожести структуры стандартного вещества и исследуемого материала, является «Способ получения биологических референтных материалов для производства стандартных образцов состава этих материалов, содержащих токсичные металлы, и биологический материал, полученный этим способом» (RU 2431665 С2, опубликован 20.10.2011 г.). Изобретение относится к биотехнологии. Референтные материалы представляют собой стандартные образцы крови или тканей, или органов животных, содержащие токсичные металлы (ртуть, кадмий, свинец). Техническим результатом заявленного изобретения является получение биологического референтного материала, содержащего заданные концентрации токсичных металлов. Независимые пункты формулы изобретения в качестве отличительных признаков содержат указания на вид животных, применяемых для создания референт-препарата, концентрацию токсичного металла и последовательность завершающих этапов способа получения стандартного образца.

При разработке основных подходов к патентной защите СО необходимо учитывать, что СО применяемые для контроля качества ИЛП, — это вещества природного или синтетического происхождения, с установленными значениями аттестуемых характеристик, утвержденные в установленном порядке, с которыми проводят сравнение исследуемых ИЛП при проведении их анализа с использованием физико-химических и биологических методов. СО для контроля качества ИЛП являются очень специфическим объектом для патентования. Это вызвано тем, что СО ИЛП представляют собой композиции, состоящие из соединений с неустановленной структурой (молекула белка или полисахарида природного происхождения). Поэтому при ре-

гистрации изобретения на композицию или состав СО ИЛП целесообразно обратить внимание на положения п. 10.8.3. Административного регламента [7], и получение патентной защиты на СО ИЛП осуществить через способ получения соединения с неустановленной структурой, обладающего специфическими свойствами, например, определенной активностью.

В качестве такого примера, можно привести способ изготовления СО, охарактеризованный в патенте на изобретение RU 2342158 С2, опубликованном 27.12.2008 г. Изобретение относится к иммунологии и стандартизации. В формуле изобретения изложена последовательность действий, необходимая для создания стандартного образца поверхностного антигена вируса гепатита В, который применяется для контроля качества тест-систем или для количественного определения поверхностного антигена в сыворотке крови человека. Дополнительным объектом изобретения, включенным в формулу, является набор для контроля тест-систем.

На основе проведенного анализа практики патентования СО в Российской Федерации и действующих нормативных актов в области охраны интеллектуальной собственности, мы считаем, что оптимальным вариантом патентной защиты СО ИЛП является формула изобретения, содержащая несколько независимых пунктов, объединенных общим изобретательским замыслом, характеризующая группу изобретений, таких как композиция СО, способ получения СО и его применение. В качестве основного первого объекта изобретения формула должна включать способ получения СО или его компонента, вторым объектом необходимо указывать СО полученный способом по пункту 1, третьим возможным объектом изобретения необходимо указывать применение СО по пункту 2, и заключительным объектом может быть указан набор или комплект, содержащий СО по пункту 2. В целях апробации правильности данной концепции защиты СО ИЛП была подготовлена заявка на выдачу патента 2013157678/10 от 25.12.2013 г. Формула изобретения данного патентного документа содержит следующие объекты: 1. Способ получения СО. 2. СО. 3. Применение СО. 4. Набор, содержащий СО. После завершения экспертизы заявки по существу был выдан патент Российской Федерации № 2539783 от 27.01.2015 г.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Об обращении лекарственных средств: федер. закон Рос. Федерации от 12 апреля 2010 г. №61-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 24 марта 2010 года: одобрен Советом дерации Федер. Собр. Рос. Федерации 31 марта 2010 г. // КнсультантПлюс [сайт]. URL: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW;n=176361;dst=0;ts=C1E19201F9C333D26794E9D68B4DF40F;md=0.08947907434776425> (дата обращения 12.05.2015).
- [2] Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ (в ред. Федерального закона от 21.07.2014 № 254-ФЗ): принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 года: одобрен Советом дерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: http://www.fundmetrology.ru/depositary/01_npa/102-fz.pd (дата обращения 12.05.2015).
- [3] ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. М.: Изд-во стандартов, 2004. 23 с.
- [4] Опыт ГИСК им. Л.А.Тарасевича по разработке и аттестации медицинских иммунобиологических препаратов / Р.А. Волкова [и др.] // Стандартные образцы. 2011. № 4. С. 17-21.
- [5] Обзор изобретении, внедренных при выпуске стандартных образцов металлургических материалов / В.А. Козьмин [и др.] // Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 70-74.
- [6] Гражданский кодекс Российской Федерации от 18 декабря 2006 г. № 230-ФЗ часть IV:): принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 24 ноября 2006 года: одобрен Советом дерации Федер. Собр. Рос. Федерации 8 декабря 2006 г. // Рос.газета. 2006. 22 декабря.
- [7] Административный регламент исполнения Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам государственной функции по организации приема заявок на изобретение и их рас-

смотрения, экспертизы и выдачи в установленном порядке патентов Российской Федерации на изобретение // Российская газета. 2008. 25 июня.

ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ АТТЕСТОВАННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

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, ФГБУ «НЦ ЭСМП» Минздрава России
тел: +7 499-241-89-43; e-mail: Fadeikina@expmed.ru

В Российской Федерации в сфере обращения лекарственных средств применяют стандартные образцы или фармакопейные стандартные образцы - вещества, посредством сравнения с которыми осуществляется контроль качества лекарственных средств с помощью физико-химических и биологических методов, которые также могут применяться для калибровки стандартных образцов производителя лекарственных средств [1].

Для оценки качества биологических лекарственных препаратов, в том числе иммунобиологических (например, вакцины, анатоксины), биотехнологических (например, цитокины, интерфероны) и препаратов крови применяют стандартные образцы (далее – биологические СО) различных категорий [2]. Основными аттестуемыми характеристиками биологических СО являются специфическая активность, содержание антител, титр или концентрация бактерий, вирусов, активного или иного компонента [3].

В соответствии с ИСО 35 источниками неопределенности аттестованного значения стандартного образца являются:

- способ установления (характеризации) (u_{char}) аттестованного значения СО (используемая методика измерений/испытаний, международный стандартный образец);
- неоднородность материала СО (u_h);
- нестабильность значений аттестуемой характеристики СО (u_{stab}).

Как показал анализ процедуры аттестации биологических СО, воспроизвести в полном объеме алгоритм расчета неопределенности, рекомендуемый в документах системы ГСИ (РМГ 93-2009, ГОСТ Р 8.694-2010 и др.), не всегда представляется возможным по ряду причин. Прежде всего, это отсутствие эталонов биологических препаратов, а также отсутствие аттестованных методик, ограниченное число квалифицированных лабораторий, с участием которых возможно проведение аттестации СО в межлабораторных испытаниях [2,4,5] и, наконец, необходимо отметить отсутствие нормального распределения результатов испытаний при аттестации некоторых биологических СО [10].

В то же время анализ процедуры аттестации биологических СО показал, что при оценивании неопределенности биологических СО двумя из трех ее составляющих можно пренебречь:

- неопределенностью от нестабильности, поскольку в большинстве случаев в качестве кандидата в СО используется коммерческий препарат, стабильность которого в течение определенного срока (срока годности) доказана, в связи с чем, составляющую от нестабильности можно принять равной нулю;

- неопределенностью от неоднородности u_h , поскольку она, как правило, значительно меньше, чем значение неопределенности u_{char} , что позволяет ее не учитывать (для жидких препаратов неопределенность от неоднородности практически равна 0, а в случае лиофилизи-

рованных препаратов неоднородность косвенно характеризуется точностью розлива, а коэффициент вариации при оценке средней массы СО в емкости, как правило, не должен превышать 2 %, что значительно меньше u_{char}).

В случае нормальности закона распределения результатов измерений в соответствии с Руководством [6] для расчета неопределенности при доверительной вероятности $P \geq 0,95$ значение коэффициента охвата k следует принять равным 2. Учитывая вышеизложенное, общая формула расчета расширенной неопределенности $U_p = k \sqrt{u_{char}^2 + u_n^2 + u_{stab}^2}$ [9] для биологического СО принимает вид: $U_p = 2 \cdot S$, где S – стандартное отклонение воспроизводимости методики, в качестве которого можно принять стандартное отклонение результатов испытаний по установлению значения аттестуемой характеристики СО в условиях воспроизводимости (промежуточной прецизионности) [4, 7].

Приведенный выше общий принцип расчета расширенной неопределенности для биологических СО использовали при аттестации отраслевого стандартного образца активности лейкоцитарного интерферона альфа типа (ОСО ИФН- α) [11]. По результатам межлабораторной аттестации среднее значение аттестуемой характеристики (специфической активности) исследуемых образцов составило 9800 МЕ/мл. Стандартное отклонение – 1900 МЕ/мл. Расширенная неопределенность аттестованного значения, рассчитанная как два стандартных отклонения, составила 3800 МЕ/мл (или 40 %). Высокое значение неопределенности характерно для биологических методов и объясняется, прежде всего, вариабельностью основных биологических компонентов методики: культуры клеток, питательных сред, вируса-индикатора. Таким образом, разработанный методический подход позволил оценить расширенную неопределенность аттестованного значения специфической активности ОСО ИФН- α с учетом особенности биологических СО и рекомендаций отечественных документов системы ГСИ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон №61–ФЗ от 12 апреля 2010 г. «Об обращении лекарственных средств»// URL: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online. gi?req=doc; base=LAW;n=160120> (дата обращения 13.05.2015).
- [2] Волкова Р.А., Фадейкина О.В., Мовсесянц А.А., Борисевич И.В. Опыт Государственного научно-исследовательского института стандартизации и контроля медицинских биологических препаратов им. Л.А.Тарасевича по разработке и аттестации медицинских иммунобиологических препаратов // Стандартные образцы. – 2011. – № 4. – С. 17-21.
- [3] Борисевич И.В., Петухов В.Г., Волкова Р.А., Устинникова О.Б., Фадейкина О.В., Малкова В.И. Стандартные образцы как средство метрологического обеспечения аналитических методов контроля медицинских иммунобиологических препаратов (МИБП) // Научно-практический журнал «Биопрепараты. Профилактика. Диагностика. Лечение». – 2010. – № 4(40). – С. 8-10.
- [4] Волкова Р.А. Проблемы метрологического обеспечения методик оценки качества иммунобиологических препаратов. I Международная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Сб. трудов. Ч.1. Екатеринбург, 2013 – С.88-90.
- [5] Волкова Р.А., Фадейкина О.В., Борисевич И.В. и др. Оценка состояния проблемы аттестации и применения отраслевых стандартных образцов медицинских иммунобиологических препаратов // Стандартные образцы. – 2013. – № 3. – С. 58-61.
- [6] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Пер. с англ. под ред. Л.А. Конопелько. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. –149 с.
- [7] Волкова Р.А. Система контроля качества медицинских иммунобиологических препаратов химическими и иммунохимическими методами: Автореферат диссертации на соискание ученой степени д-ра биол. наук: 03.00.23. – М., 2009 г., 36 с.

- [8] ГОСТ Р 8.694-2010 (ISO Guide 35:2006, MOD) ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие и статистические принципы определения метрологических характеристик стандартных образцов. – М.: Стандартинформ, 2012. – 68 с.
- [9] РМГ 93–2009 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. – М.: Стандартинформ, 2009. – 81 с.
- [10] Саяпина Л.В., Комратов А.В., Храмов М.В., Горопчин М.И., Фадейкина О.В., Волкова Р.А., Русанова Д.В., Немировская Т.И, Лямкин Г.И. Аттестация отраслевого стандартного образца сыворотки бруцеллезной диагностической поливалентной для реакции агглютинации// Биопрепараты. Профилактика. Диагностика. Лечение. – 2014. – № 4 (52). – С. 42-47.
- [11] Гайдерова Л.А., Никитина Т.Н., Фадейкина О.В., Байкова М.Л., Устинникова О.Б., Климов В.И., Шведов Д.В. Аттестация отраслевого стандартного образца активности лейкоцитарного интерферона альфа типа // Научно-практический журнал «Биопрепараты. Профилактика. Диагностика. Лечение». – 2014. – № 2 (50). – С. 31-36.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ НА ОБЪЕКТАХ ГАЗОВОГО НАДЗОРА

Моисеев Ю.Н.

Центральное управление Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору
125993, Российская Федерация, г. Москва, Газетный пер., д. 3-5, стр. 1
тел: + 7 917 537-72-97 e-mail: pavelsumkin@rambler.ru

Контроль герметичности технических устройств и сооружений, применяемых и эксплуатируемых на опасных производственных объектах (ОПО) – системах газораспределения (газопотребления), является важным этапом при диагностировании целостности (при входном и эксплуатационном контроле) для дальнейшей безаварийной работы всех составляющих ее сегментов - магистральных трубопроводов, газоперекачивающих станций, газораспределительных и других газовых магистралей. Введение новых нормативных документов [1-2] и т.д. накладывает дополнительные требования к изготовителям и специализированным организациям в части надежности изготовления указанных ОПО в процессе монтажа, реконструкции, ремонта или эксплуатации. При этом, анализ нормативных и методических документов [3] определяющих способы стадии и условия контроля герметичности на указанных ОПО показал, что они не в полной мере учитывают правила безопасности проведения контроля герметичности. Так на данный момент не учитывается радиус разлета осколков в процессе проведения пневмоиспытаний, который может достигать 40 метров (для производственных зданий, в которых величина давления газа обусловлена требованиями производства - 1,2 МПа).

Руководствуясь нормативными документами были определены параметры контроля герметичности исходя из неизменности существующих нормативов нагружения пробной средой объектов контроля и продолжительности испытаний. Наиболее важным фактором при этом является выбор пробной среды – сжатый воздух, данный параметр определен существующей нормативной документацией. При этом перспективным методом из ряда других, оценка которых была произведена в [4], был выбран неконтактный акустический газовый метод контроля герметичности (НАГМ). Наиболее характерным параметром, определяющим выбор перспективной методики контроля герметичности, является акустическое поле дефекта (течи пробного газа воздуха) с частотным диапазоном 38 - 45 кГц (Рис.1).

Данная частота является центральной частотой фильтрации в спектре акустического поля дефекта (Рис.2), именно этот спектральный диапазон оценивается в существующих нормативных методических документах. Применение НАГМ, обеспечивает проведение контроля герметичности на удаленном безопасном расстоянии, что является ключевым фактором при его применении в условиях предполагаемого взрыва объекта контроля (ОК) в процессе испытаний. При этом локализация места дефекта осуществляется не только за счет регистрации ультразвука воздушного, как информационного параметра контроля неконтактными акустическими преобразователями, но а также за счет использования дополнительных средств усиления акустического поля дефекта входящих в систему контроля герметичности НАГМ [5].

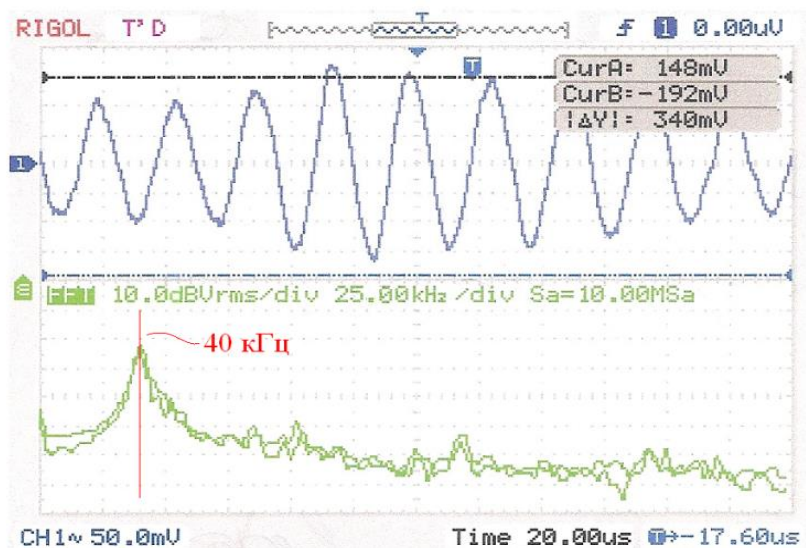


Рис.1. Спектр звукового давления акустического поля дефекта (SPL, дБ относительно опорного 20 мкПа). Контрольный образец «КТ2-АКУСТИКА», площадь поверяемого критического микросопла - 0,2 мм².

Отсутствие до недавнего времени контрольных образцов для калибровки систем контроля герметичности НАГМ и течеискательной аппаратуры, ставило под сомнение эффективность и результативность испытаний. Разработка контрольного образца предпринимались ранее [6-7], также оценка перспективных образцов для калибровки НАГМ проводилась в [8], однако применение существующих устройств – контрольных течей не представлялось возможным, по целому ряду параметров, таких как отсутствие методик метрологического освидетельствования для контрольных течей обеспечивающих потоки контрольных газов в широком диапазоне расходов и применение средств усиления акустического поля дефекта, как составляющих системы контроля герметичности НАГМ. Наиболее перспективным направлением опираясь на решение [9] были выбраны комбинированные капиллярные течи, содержащие в своем составе поверяемые критические микросопла [10-11], обеспечивающие потоки контрольного газа (воздуха, гелия и т.д.) в широком диапазоне расходов (Рис.2).



Рис.2. Поверяемое критическое микросопло контрольной течи «КТ2-АКУСТИКА», площадь поверяемого критического микросопла - 0,2 мм².

Реализованный вариант контрольного образца «КТ2-АКУСТИКА» обеспечивает калибровку нижнего порога чувствительности течеискательного оборудования и НАГМ контроля герметичности для всех случаев контроля предусмотренных технологией проведения испытаний. Калибровка обеспечивается на удаленном безопасном расстоянии и в непосредственной близости от ОК, с возможным применением средств усиления акустического поля дефекта.

Кроме того необходимо отметить, что конструкция контрольной течи обеспечивает возможность изменения расположения места дефекта (пространственное направление струи контрольного газа, выходящей из места дефекта), и имитацию отражения акустической волны от

какой либо преграды (неизбежно присутствующих в зоне контроля), тем самым исключая возможность ложной индикации в процессе проведения испытаний. При этом, звуковое давление акустического поля образованное струей контрольного газа и сопоставленное с зависимостью выраженной в единицах массового расхода контрольного вещества прошедшего через критическое микросопло (площадь критического поверяемого микросопла - 0,2 мм² и более) контрольной течи в единицу времени относительно давления контрольной среды в объекте контроля и условий пневмоиспытаний является калибровочной характеристикой НАГМ контроля герметичности (ф. 1). Для этого расчета в конструкции контрольного образца предусмотрен блок измерения параметров контрольного газа (давления и температуры).

$$Q_{\min} = K_1 \frac{P_{\min}}{\sqrt{T}} \quad , \quad (1)$$

где Q_{\min} - пороговая чувствительность течеискателя с учетом реальных условий контроля, кг/ч;

K_1 – коэффициент определяемый и поверяемый для конкретного микросопла с внутренним диаметром D_u ;

P_{\min} - пороговое значение давления в объекте контроля, кПа;

$T=273,1+t^{\circ}$ - абсолютная температура перед микросоплом, $^{\circ}\text{C}$.

Отработка технологии проведения контроля герметичности неконтактным акустическим газовым методом при использовании контрольной течи «КТ2-АКУСТИКА» [12] обеспечивает надежность выявления течей контрольного газа при сканировании щупом акустического течеискателя поверхности объекта контроля на удаленном безопасном расстоянии (расстояние до ОК ≤ 40 м) и в непосредственной близости от ОК (расстояние до ОК ≤ 5 мм), при этом обеспечивается точное натурное моделирование формы фронта акустического поля дефекта и пространственное расположение дефекта как при применении поверхностно-активных веществ, так и других контактных и неконтактных поверхности ОК средств усиления акустического поля дефекта. Данное обстоятельство позволяет расширить применимость неконтактного акустического газового метода контроля герметичности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральные нормы и правила в области промышленной безопасности. Правила промышленной безопасности опасных производственных объектов, на которых используется оборудование, работающее под избыточным давлением. СПб, 2014, 256 с.
- [2] ТР ТС 032/2013. О безопасности оборудования, работающего под избыточным давлением. М, 2014, 76 с.
- [3] Сумкин П.С., Моисеев Ю.Н. Анализ способов контроля герметичности на объектах газораспределения и пути повышения их эффективности // Газовая промышленность. 2013. №06. С. 68 - 71.
- [4] Совершенствование методики контроля герметичности на объектах газового надзора / Н.Н. Коновалов [и др.] // Газовая промышленность. 2015. Спецвыпуск 720. С. 99-103.
- [5] СДОС-07-2012. Методические рекомендации о порядке проведения контроля герметичности, технических устройств и сооружений, применяемых и эксплуатируемых на опасных производственных объектах. М, 2012, 102 с.
- [6] Уткин В.Е. Разработка путей совершенствования технологии проверки герметичности корпусных конструкций и определение применимости неконтактного акустического метода испытаний: дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург: ГУП АДМИРАЛТЕЙСКИЕ ВЕРФИ, 1999. 172 с.

- [7] Покора И.Н. Исследование акустических спектров звука струи, возникающего при истечении газов из отверстия малого диаметра: дис. ... канд. техн. наук. Одесса: Одес. политехн. ин-т, 1970. 243 с.
- [8] 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 // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: сб. трудов I Междунар. науч. конф. (Екатеринбург, 10-14 сент. 2013 г.). Ч.2. Екатеринбург, 2013. 250с.
- [9] Повышение эффективности контроля герметичности на объектах газораспределения (газопотребления) / С.Г. Сажин [и др.] // XX Всероссийская научно-техническая конференция по неразрушающему контролю и технической диагностике: Доклады конф. (Москва, 3-6 март. 2014 г.). Москва, 2014. 512с.
- [10] ГОСТ 8.586.1-2005 ГСИ. Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. Часть 1. Принцип метода измерений и общие требования. Москва, 2007, 41 с.
- [11] РД 50-411-83. Методические указания расход жидкостей и газов методика выполнения измерений с помощью специальных сужающих устройств. Москва, 1984, 52 с.
- [12] URL: [www. http://resurskran.ru/index.php/video](http://resurskran.ru/index.php/video) (дата обращения 12.06.2015).

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ
И ИХ РАСТВОРОВ**

THE ROLE OF PRIMARY SUBSTANCES IN REFERENCE MATERIAL CERTIFICATION

S. Recknagel

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,
Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin, Germany
Email: sebastian.recknagel@bam.de

Metrological traceability of measurement results is a requirement from ISO/IEC 17025, where general requirements for the competence of testing and calibration laboratories are described.

The ISO-guidelines dealing with reference materials preparation (ISO Guides 34 and 35) also require traceability of certified values in CRMs. Taking into account the relevance of CRMs in analytical chemistry the preferred option to ensure metrological traceability is the use of primary calibration substances, although other options, e.g. traceability to other reference materials are possible. The advantages of primary substance calibration as well as possible strategies to realize primary calibration in laboratories participating in RM certification interlaboratory comparisons will be discussed in the lecture.

REFERENCE

- [1] ISO/IEC 17025, General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, 2005
- [2] ISO Guide 34, General requirements for the competence of reference material producers, 2000
- [3] ISO Guide 35, Reference materials - General and statistical principles for certification. Third edition, 2006

О ХОДЕ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА РАСТВОРА 4,4-ДДТ

Медведевских М.Ю., Крашенинина М.П., Шохина О.С.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
тел. 8(343) 350-60-63, e-mail: lab241@uniim.ru

В настоящее время использование хлорорганического пестицида 4,4-ДДТ (1,1,1-трихлор-2,2-бис (4-хлорфенил) этана) во многих странах запрещено, а в России установлены предельно допустимые его концентрации в продуктах питания, в пищевом сырье, в объектах окружающей среды [1].

Жесткие меры контроля обусловлены тем, что 4,4-ДДТ не разлагается со временем на безвредные вещества, слабо разрушается и обладает способностью накапливаться в воде, почве, а также в организме человека, животных и в растениях, оказывая на них токсическое воздействие [2].

Однако, несмотря на введенные меры контроля, 4,4-ДДТ продолжает обнаруживаться повсеместно. Данное явление, прежде всего, обусловлено активным использованием указанного пестицида во второй половине 20 века [3].

В связи с вышесказанным, первоочередной задачей, связанной с безопасностью жизнедеятельности человека, становится необходимость определения следовых количеств 4,4-ДДТ в различных матрицах животного, растительного и минерального происхождения. Это обусловило выбор 4,4-ДДТ в качестве одного из объектов исследования, проводимого в лаборатории 241 ФГУП «УНИИМ» рамках государственного контракта по теме «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке комплекса метрологического обеспечения идентификации токсичных веществ в пищевых продуктах и продовольственном сырье», шифр «ТОКСИН».

Количественная оценка содержания любого вещества в смеси подразумевает его первоначальное качественное определение. При этом наибольшие трудности вызывает идентификация веществ, присутствующих в матрицах в следовых количествах. Рекомендованными к применению на территории России методами определения содержания 4,4-ДДТ, в том числе и его следовых количеств, являются методы тонкослойной (ТСХ) и газожидкостной хроматографии (ГЖХ) [4].

Идентификация веществ указанными методами производится путем сопоставления хроматографических характеристик исследуемого объекта с хроматографическими характеристиками образцов сравнения – стандартных образцов (СО) состава идентифицируемого вещества. Такими характеристиками, например, в методе ГЖХ являются времена удерживания (RT) и(или) индексы удерживания (RI), а в методе ТСХ коэффициенты хроматографической подвижности (Rf).

Определение количественного содержания веществ хроматографическими методами может быть произведено разными способами (абсолютной калибровки, внутреннего стандарта, добавок) по градуировочным графикам, для построения которых необходимы стандартные образцы с точно установленным количественным содержанием исследуемого вещества.

Таким образом, применение хроматографических методов для идентификации и количественного определения 4,4'-ДДТ в смесях невозможно без использования СО состава 4,4'-ДДТ.

В настоящее время в государственном реестре стандартных образцов имеются СО состава 4,4'-ДДТ: ГСО 7379-97 и ГСО 8892-2007, представляющие собой твердое вещество, от которого надо сначала отобрать навеску, а затем её растворить, что усложняет их использование.

Использование СО в виде готовых растворов является более предпочтительным, так как производитель СО анализирует перед выпуском каждой партии непосредственно раствор, что гарантирует заявленное аттестованное значение массовой концентрации 4,4'-ДДТ и исключает возможность случайных ошибок при подготовке образца к использованию. Кроме того, применение готовых растворов сокращает время анализа.

Лаборатория 241 ФГУП «УНИИМ» работает над созданием стандартного образца состава раствора 4,4'-ДДТ (4,4'-ДДТ СО УНИИМ), который будет представлять собой раствор 4,4'-ДДТ в одном из органических растворителей (гексан, изооктан, ацетонитрил, ацетон, метанол).

В качестве растворителя после проведения экспериментальных исследований будет выбран тот, в котором аттестуемая характеристика – массовая концентрация 4,4'-ДДТ – будет обладать наилучшими метрологическими характеристиками.

В настоящее время проводятся исследования растворов с различной массовой концентрацией 4,4'-ДДТ в изооктане с целью установления качественного и количественного содержания основного компонента и микропримесей.

Для исследования высококипящих микропримесей был выбран метод газожидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией, поскольку масс-спектрометрия превосходит все остальные аналитические методы по совокупности таких характеристик, как селективность и чувствительность. Исследование проводили на хромато-масс-спектрометре GC/MS 7890A/7000 (фирмы Agilent Tech., США) с использованием кварцевой колонки «HP-5 MS» с химически привитой фазой (5%)-дифенилполисилоксан, (95%)-диметилполисилоксан (30м x 0,25мм x 0,25 мкм). Идентификацию высококипящих микропримесей проводили по временам удерживания и масс-спектрам с использованием программного обеспечения Mass Hunter Workstation Software (версия B.06.00) и NIST Mass Spectral search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library (версия 2.0).

В результате проведенных исследований, определена оптимальная концентрация раствора ($\approx 10^{-4}$ г/см³) для установления наличия высококипящих микропримесей. Подобраны режимы разделения основного компонента и микропримесей. Примеси идентифицированы (см. рис.1). Из рисунка видно, что все они представляют собой вещества близкие по структуре к структуре 4,4'-ДДТ. Это позволяет предположить, что все они имеют одинаковый отклик при хроматографировании и проводить количественное определение 4,4'-ДДТ в исследуемом образце методом внутренней нормализации (по сумме примесей), поскольку необходимым условием применения этого метода количественной оценки является одинаковая чувствительность детектора к хроматографируемым веществам.

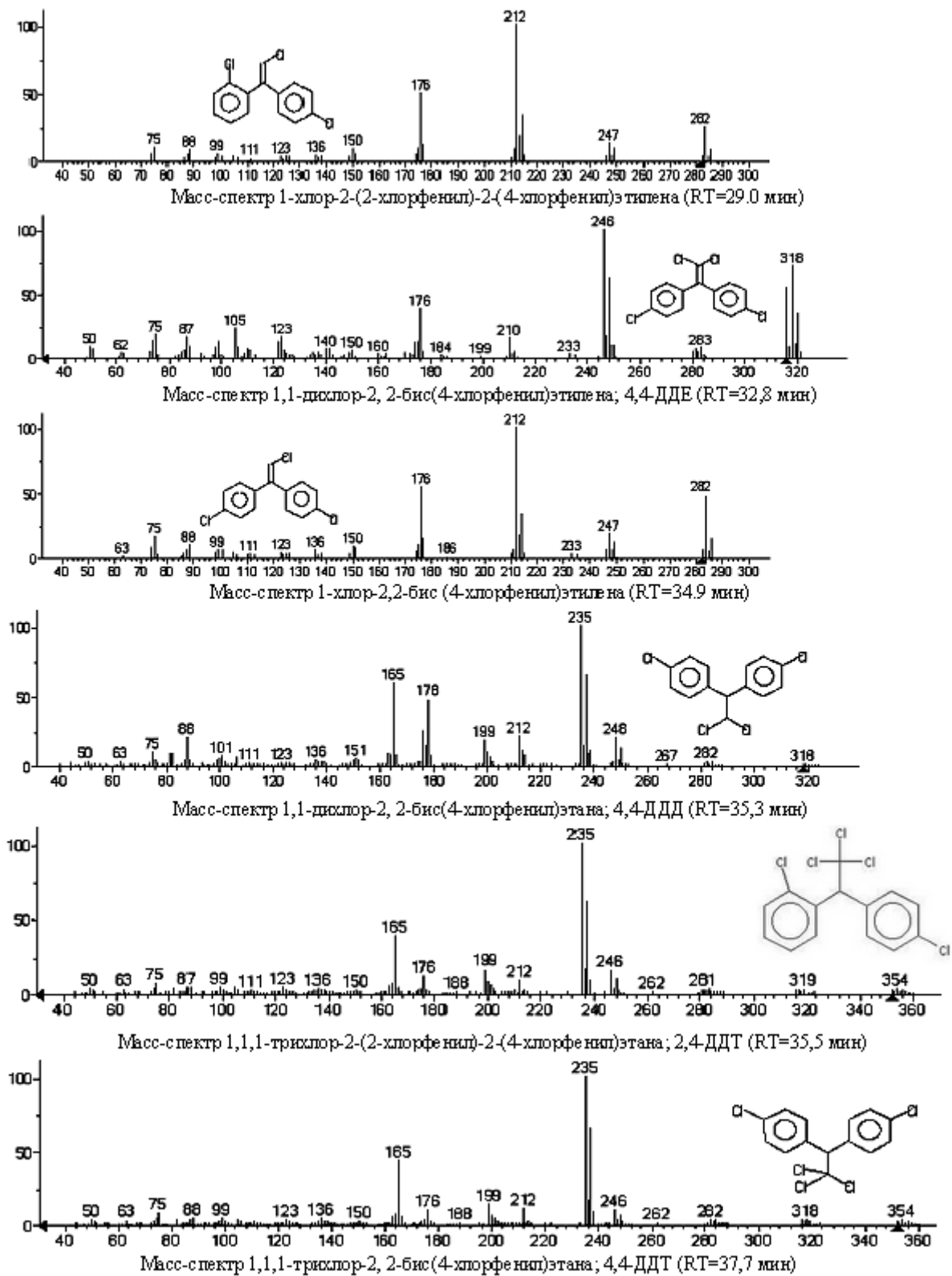


Рис.1. Масс-спектр 4,4 ДДТ (внизу); масс-спектры примесей (вверху)

Исследование содержания воды и низкокипящих микропримесей будет проведено с использованием Государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах (ГЭТ-173-2013).

Исследование примесей неорганических веществ будет проведено с использованием Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах (ГВЭТ 196-1-2012).

Дальнейшие исследования будут направлены на оценку количественного содержания 4,4'-ДДТ в растворе, установление характеристик неоднородности, оценки стабильности материала (долговременной стабильности и установления срока годности, а также кратковременной стабильности и обоснования условий хранения). Предполагаемые метрологические характеристики СО представлены в таблице №1.

Предполагаемое назначение СО состава раствора 4,4'-ДДТ: калибровка, градуировка, поверка и испытания хроматографов, а также контроль погрешности методик измерений содержания 4,4'-ДДТ, при условии, что соотношение погрешности СО и методики измерений соответствует требованиям РМГ 76-2004.

Таблица 1: Предполагаемые метрологические характеристики СО

Аттестуемая характеристика	Интервал значений аттестуемой характеристики СО, мг/дм ³	Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО при P=0,95, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения в относительной форме (P=0,95), %
Массовая концентрация 4,4'-ДДТ	от 200 до 1000	± 1,0	1,0

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю), утвержденные Решением Комиссии таможенного союза от 28 мая 2010 года №299 (с изменениями на 15 января 2013 года).
- [2] Мельников Н.Н., Набоков В.А., Покровский Е.А. ДДТ. Свойства и применение – М.: Государственного научно-техническое издательство химической литературы, 1954, 204с.
- [3] Синицина Т.П. Основы токсикологии: Учебное пособие – Красноярск: СибГТУ, 2011, 175с.
- [4] Методы определения микроколичеств пестицидов в продуктах питания, кормах и внешней среде: Справочник. В 2-х томах. Том 1. - М.: ВО "Колос", 1992, 566с.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ПЕСТИЦИДА ЛИНДАНА

Лебедева Е.Л., Собина Е.П.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
тел. 8(343) 350-60-63, e-mail: sobina_egor@uniim.ru

Линдан (гамма-гексахлорциклогексан) является инсектицидом широкого спектра действия; он использовался с 1950-х годов главным образом для протравливания семян. С 2000-х годов применение линдана запрещено во многих странах (в том числе в России и Европе) или ограничено, однако по масштабам применения и производства линдан до сих пор занимает второе место после ДДТ. Согласно классификации ВОЗ, данное вещество относится ко II классу опасности, может оказывать канцерогенное, тератогенное действие на человека и разрушать его эндокринную систему. Это относительно устойчивый пестицид, который накапливается в жировых тканях человека и животных и аккумулируется в пищевых цепях. Он может перемещаться на большие расстояния с воздухом, водой и осадками. В России установлены максимально допустимые уровни его содержания в продуктах питания как растительного, так и животного происхождения.

Определение содержания линдана наравне с другими хлорорганическими пестицидами в различных объектах используются методы газовой, высокоэффективной жидкостной и тонкослойной хроматографии. Для градуировки, калибровки и поверки хроматографов, а также для контроля погрешности методик измерений содержания линдана необходимо использование стандартных образцов состава растворов линдана. В настоящее время в РФ зарегистрированы ГСО двух типов (ГСО 7889-2001 и ГСО 8890-2007), представляющие собой мелкодисперсный порошок, расфасованный в виалы из темного стекла с завинчивающейся крышкой, запаянные ампулы или стеклянные флаконы. Для хроматографического анализа из материала СО предварительно требуется приготовить серию градуировочных растворов. Операции отбора навески пестицида, растворения её и измерения объёма полученного раствора вносят дополнительную погрешность в определение величины массовой доли линдана в растворе.

Разрабатываемый стандартный образец представляет собой раствора линдана в *n*-гексане с аттестованным значением массовой доли линдана от 10 мкг/г до 1000 мкг/г. Диапазон аттестованных значений массовой доли линдана в растворе был выбран таким образом, чтобы он мог использоваться непосредственно для построения градуировочного графика. Использование СО в виде готового раствора позволяет гарантировать, что погрешности средств измерений потребителя, применяемых для приготовления растворов, не повлияют на точность установленного значения массовой доли пестицида в растворе.

Для приготовления материала СО использовали линдан с содержанием основного вещества не менее 99,2 % (Fluka) и *n*-гексан квалификации «ос.ч.» (ООО «НПК Криохром»). Исследование содержания высококипящих микропримесей проводили методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием, поскольку данный метод превосходит другие аналитические методы по селективности и чувствительности и позволяет проводить количественный и качественный анализ проб с компонентами неизвестного состава. Измерения проводили на хромато-масс-спектрометре 7890A Triple Quadrupole GC/MS System фирмы Agilent Technologies, США, оснащённом кварцевой колонкой «HP-5MS UI» с химически при-

витой фазой 5%-дифенилполисилоксан, 95%-диметилполисилоксан. Хроматограммы снимали в режиме полного ионного тока и обрабатывали с помощью программного обеспечения Mass Hunter Workstation версии В.06.00. Для идентификации масс-спектров использовали программу NIST Mass Spectral search Program for the NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library версии 2.0.

В ходе работы был выбран оптимальный режим хроматографического разделения микропримесей в препарате линдана. Для возможно более чувствительного их определения массовая доля пестицида в растворе была выбрана равной 1500 мкг/г. Идентификация примесей по их масс-спектрам показала, что структуры их молекул близки к структуре молекулы линдана, таким образом, можно предположить одинаковый отклик прибора на линдан и его примеси.

Для количественного определения примесей применяли методы внутреннего стандарта (в качестве которого использовали 4,4'-ДДТ) и внутренней нормализации. Результаты измерения массовой доли основного вещества в линдане, полученные с использованием этих двух методов, достаточно близки. Однако дополнительная операция введения в хроматографируемую пробу раствора внутреннего стандарта увеличивает случайную погрешность измерений.

Следующим этапом работы был выбор упаковки СО. Изучали два варианта упаковки материала СО: расфасовка в вials из тёмного стекла с кримповой крышечкой объёмом 1,5 см³ или 5,0 см³ и запаивание в стеклянные ампулы тех же объёмов. Для уменьшения потерь летучего растворителя перед запаиванием ампулы охлаждали, погружая в жидкий азот. Установлено, что процесс упаковки не влияет на массовые доли примесей и основного вещества. На хроматограммах растворов, запаянных в ампулы, появляется пик, идентифицированный как нафталин, что можно объяснить образованием данного вещества из растворителя при высокой температуре.

В ходе исследования стабильности материала СО выяснилось, что в ряде случаев силиконовые мембраны кримповых крышек подвергаются набуханию при контакте с раствором и, таким образом, не обеспечивают герметичности. В то же время растворы в запаянных ампулах показали достаточно хорошую однородность и стабильность.

В дальнейшем планируются измерения массовой доли воды с использованием ГЭТ 173-2013 и массовой доли элементов (неорганических примесей) с использованием ГВЭТ 196-1-2012.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА СУЛЬФАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Шимолин А.Ю., Терентьев Г.И.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
тел. 8(343) 355-31-70

Разработка стандартного образца состава сульфаминовой кислоты необходима для обеспечения прослеживаемости большего количества аналитических измерений в лабораториях к Государственному первичному эталону ГЭТ 176-2013. В работе приведены основные свойства используемого материала, а также основные этапы разработки стандартного образца утверждённого типа, аттестованного по массовой доле сульфаминовой кислоты.

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

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

Погрешность измерений в титриметрических методах анализа в основном определяется погрешностью приготовления и определения концентрации титрантов. Концентрация большинства титрантов может быть установлена электрохимическим способом со значительно более высокой точностью. Электрохимический способ установления концентрации титранта основан на законе Фарадея и исключает операцию градуировки по стандартным образцам (СО), поскольку количество электрогенерированного титранта находится в строгой стехиометрии с количеством электричества, пропущенного через электролит.

Кулонометрия признана Консультативным комитетом по определению количества вещества - Метрология в химии (CCQM) Международного Бюро Мер и Весов (МБМВ) в качестве первичного метода [1], поэтому для решения задач по метрологическому обеспечению титриметрических методов анализа становится целесообразным расширение области применения кулонометрического титрования, реализуемого на ГЭТ 176-2013 [2].

Для этих целей в 2014 году были проведены исследования и разработка стандартного образца состава сульфаминовой кислоты.

Сульфаминовая кислота (Аминосульфоновая кислота, моноамид серной кислоты, амидосерная кислота) – сильная азотсодержащая кислота, представляющая собой бесцветные кристаллы ромбической сингонии.

При взаимодействии с металлами сульфаминовая кислота образует соли – сульфаматы. Взаимодействует с азотистой кислотой с образованием серной кислоты. Хлор, бром, хлораты и перманганат калия окисляют сульфаминовую кислоту до серной кислоты и газообразного азота. Вступает в реакцию с фенолами, первичными, вторичными и третичными спиртами.

Реагирует с первичными, вторичными и третичными аминами. Обладает низкой гигроскопичностью [3]. При повышенных температурах вступает в реакцию с водой [4].

Благодаря своим кислотным свойствам сульфаминовая кислота используется в мировой аналитической практике в качестве первичного алкалиметрического стандарта, а так же в качестве титранта для определения концентрации нитрит-ионов.

Испытания СО состава сульфаминовой кислоты проведены на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013.

Для исследования однородности от всего материала СО было отобрано случайным образом 3 пробы и проведено по 4 измерения значения аттестуемой характеристики СО в каждой пробе. После обработки результатов согласно алгоритму, приведённому в [5], стандартная неопределённость от неоднородности материала СО составила 0,005 %.

Стабильность материала СО исследована на материале СО состава сульфаминовой кислоты методом измерения через равные промежутки времени по алгоритму, приведённому в [6]. Исследование проводилось с февраля по август 2014 года. Стандартная неопределённость от нестабильности СО составила 0,008 %. Исходя из полученных результатов был установлен срок годности партии СО, равный 1 году.

Учитывая низкую гигроскопичность и склонность сульфаминовой кислоты в условиях повышенных температур вступать в реакцию с влагой воздуха, а так же преследуемые потребительские свойства образца, был сделан вывод о необходимости исключения процесса сушки СО в лабораториях потребителей. Для этого была поставлена задача определить тот постоянный уровень влаги, который содержат в себе кристаллы СО, и учесть её влияние на аттестованное значение. Определение массовой доли воды в материале СО проводили методом высокотемпературной кулонометрии в тонкой плёнке пентоксида фосфора, реализованным на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твёрдых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2013. В ходе исследования было выявлено, что при массе навески не менее 0,3 г массовая доля влаги остаётся постоянной в разных условиях влажности окружающего воздуха, и составляет не более 0,007%. Полученное значение было учтено при расчёте метрологических характеристик стандартного образца.

Установление аттестованного значения СО проводили на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013. Определение аттестованного значения (массовой доли сульфаминовой кислоты) было проведено по реакции нейтрализации кислоты электрогенерированными на платине гидроксил-ионами. Интервал допускаемых аттестованных значений при утверждении типа был определён как диапазон от 99,900 % до 100,000 % с расширенной неопределённостью ($k=2$) и границами погрешности ($P=0,95$) не более 0,030 % абс.

Таким образом, в ходе исследований был утверждён тип СО состава сульфаминовой кислоты, установлен интервал допускаемых аттестованных значений, определены погрешность, неопределённость и срок годности СО, а так же выпущена партия №1 стандартного образца. Разработанный стандартный образец получил номер ГСО 10498-2014 в Государственном реестре стандартных образцов РФ и может применяться в аналитических лабораториях в

качестве титранта для определения достаточно широкого ряда соединений как в органической, так и в неорганической химии. Однако, присутствует необходимость исследования образца продолжить. В частности, будут продолжены работы по исследованию стабильности материала образца, а также исследована возможность применения электрогенерированного молекулярного брома для определения аттестованного значения.

Предполагается, что эти исследования помогут улучшить метрологические характеристики образца, улучшить его потребительские качества и будут способствовать фактическому расширению аналитических измерений, прослеживаемых к первичному эталону.

Выражаем особую благодарность коллективу сотрудников лаборатории 241 ФГУП «УНИИМ» и учёному хранителю ГЭТ 173-2013 Медведевских М.Ю. за оказанное содействие в разработке стандартного образца.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] M. J. T. Milton, T. J. Quinn, "Primary methods for the measurement of amount of substance", *Metrologia* 38, pp. 289-296, 2001.
- [2] Терентьев Г.И., Зыскин В.М., Собина А.В., Шимолин А.Ю. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2013 // Обеспечение единства измерений в области использования атомной энергии: Сб. трудов шестой научно-практической конференции (Сочи, 6-10 окт. 2014 г.) Сочи, 2014, с.15-16.
- [3] McFarland J.H., Benton C.S. – *J. Chem. Educ.*, 1972, v. 49, p. 21.
- [4] Andrieth L., Andersen K., "Chem. Rev.", 1940, v. 26, p. 49; *Kirk-Othmer encyclopedia*, 3 ed., v. 21, N.Y., 1983, p. 949; *Gmelin*, v. 9, p. 1582.
- [5] Р 50.2.058-2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М. 2007. 27 с.
- [6] РМГ 93-2009 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М. 2011. 27 с.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ИЗОТОПНОГО СОСТАВА НИКЕЛЯ В РАСТВОРЕ

Хисматуллин Ш.К., Кремлева О.Н., Осинцева Е.В.

Уральский Федеральный Университет им. Первого Президента Российской Федерации Б.Н. Ельцина
620002, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул.Мира, д. 19

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

Создание стандартных образцов (СО) изотопного состава растворов металлов для метрологического обеспечения измерений метода масс-спектрометрии с ИСП является актуальной. Актуальность разработки СО изотопного состава связана с необходимостью метрологического обеспечения метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением – метода, признанного в качестве «первичного», наряду с гравиметрией, титриметрией, кулонометрией и др., Консультативным Комитетом по Количеству Вещества (CCQM) Международного Бюро по Мерам и Весам. Отсутствие необходимой номенклатуры СО обогащенного изотопного состава веществ в России существенно ограничивает применение указанного метода. Существует модификация указанного метода, а именно масс-спектрометрия с двойным изотопным разбавлением, при применении которого могут быть использованы стандартные образцы природного изотопного состава, необходимая номенклатура которых в Российской Федерации также недостаточна. Таким образом, метрологическая необеспеченность метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и его модификации сказывается на развитии и применении указанного «первичного» метода при проведении измерений в Российской Федерации.

Настоящая работа посвящена разработке СО изотопного состава никеля в растворе. В рамках работы:

- проведены мероприятия по разработке и проведению испытаний СО;
- проведены экспериментальные исследования с целью оценивания метрологических характеристик СО;
- проведен расчёт метрологических характеристик СО;
- разработана документация, необходимая для представления СО к утверждению типа СО.

Метрологические характеристики СО изотопного состава никеля в растворе приведены в таблице 1.

Таблица 1: Метрологические характеристики СО изотопного состава никеля в растворе

Аттестованная характеристика изотопов никеля	Аттестованное значение, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P=0,95$), %	Границы относительной погрешности аттестованного значения СО (при $P=0,95$), %
атомная доля изотопов ^{58}Ni	68,177	0,024	0,035
атомная доля изотопов ^{60}Ni	26,093	0,037	0,141
атомная доля изотопов ^{61}Ni	1,149	0,007	0,609
атомная доля изотопов ^{62}Ni	3,656	0,002	0,054
атомная доля изотопов ^{64}Ni	0,925	0,002	0,216

Прослеживаемость аттестованных значений СО – атомной доли изотопов элемента – к единице атомной доли реализуется посредством применения справочных данных IUPAC [1] при проведении экспериментальных исследований с целью установления метрологических характеристик СО.

Результаты испытаний стандартного образца изотопного состава никеля в растворе признаны положительными и стандартный образец будет представлен в ближайшее время в Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии для утверждения типа.

Учитывая существенную потребность в подобных СО, к дальнейшей разработке подготовлены материалы СО изотопного состава свинца, кадмия, серебра, хрома, таллия, меди, цинка и др. элементов. Одновременно с разработкой указанных СО ведутся работы по опробованию и реализации метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением с применением разработанных СО.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Technical Report 2003 г. «Atomic weights of the elements: Review 2000».

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ КИСЛОТНОЙ ИОНИЗАЦИИ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Крашенинина М.П.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, ФГУП «УНИИМ»
e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Глицин (аминоуксусная кислота) является действующим веществом для фармацевтических препаратов ноотропного направления, т.е. лекарственных средств, предназначенных для активизации энергетических процессов головного мозга человека, улучшения умственной деятельности, памяти, нормализации кровоснабжения и устойчивости клеток мозга к кислородному голоданию. Необходимо отметить, что кислотные свойства действующего вещества играют большое значение для метаболических процессов, а, следовательно, важны для фармацевтической промышленности.

Лаборатория метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» в рамках создания стандартного образца состава глицина ГСО 10272-2013 провела работу по определению значения константы кислотной ионизации аминоксусной кислоты [1].

Авторами работ [2-7] при определении констант ионизации чаще обсуждаются вопросы зависимости констант ионизации от температуры, вопросы применения различных методов для определения констант ионизации, при этом важным и нерешенным остаётся вопрос о точности определения констант ионизации. Таким образом, целью данной работы было не только определить константу кислотной ионизации, но и оценить ее точность.

Константа кислотной ионизации аминоксусной кислоты определена методом потенциометрического титрования на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли (массовой), молярной концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010.

Для проведения эксперимента была собрана система, состоящая из титриметрической ячейки, в которую были опущены датчик для проведения кислотно-основного титрования в водной среде и термометр сопротивления. Датчик – комбинированный стеклянный электрод – был предварительно откалиброван по буферным растворам 2-го разряда [8]. В ячейку для титрования в ходе анализа подавался азот, во избежание влияния воздуха окружающей среды на результаты анализа. Навеску глицина массой 0,0746 г помещали в ячейку для титрования объемом 250 см³, добавляли 100 см³ прокипяченной дистиллированной воды. Титрование проводили раствором гидроксида натрия, молярная концентрация которого измерена предварительно по стандартному образцу утвержденного типа состава калия фталевокислого ГСО 2216-81. Сама ячейка была расположена в термостате, в котором была установлена температура (25 ± 0,1) °С. Схема собранной системы представлена на рисунке 1.

В ходе анализа протекала следующая реакция:

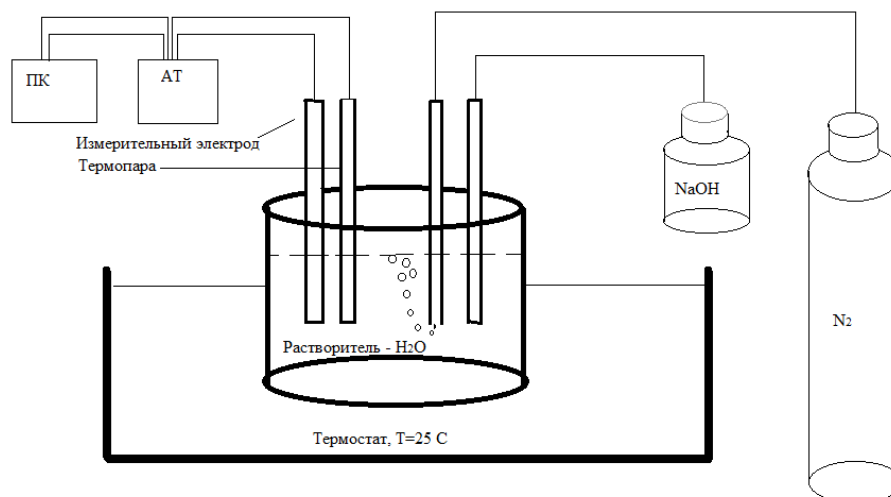
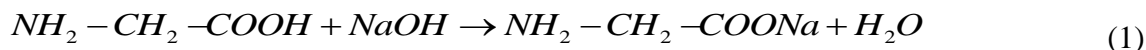


Рис.1. Титриметрическая система для определения константы ионизации

В соответствии законом действия масс выражение для реальной концентрационной константы равновесия (2) выражается следующим образом

$$K = \frac{[NH_2 - CH_2 - COONa]}{[NH_2 - CH_2 - COOH][NaOH]}, \quad (2)$$

где $[X]$ - равновесная концентрация соответствующего вещества X .

Однако, выражение (2) справедливо лишь в случае идеальных систем. Электростатические взаимодействия приводят к отклонениям в поведении системы от идеальной. Влияние электростатических факторов учитывают путем использования активностей вместо концентраций. Константа равновесия, выраженная через активности реагирующих частиц

$$K^0 = \frac{a_{NH_2 - CH_2 - COONa}}{a_{NH_2 - CH_2 - COOH} \cdot a_{NaOH}}, \quad (3)$$

где K^0 - термодинамическая константа равновесия;

a_X - коэффициент активности соответствующего вещества X .

Как для идеальных, так и для неидеальных систем K^0 зависит только от температуры, давления и природы растворителя.

Для реальных систем, в которых имеют место как электростатические, так и химические взаимодействия, значение концентрационной константы зависит от многих факторов. Выразим K через K^0

$$K^0 = K \cdot \frac{\gamma_{NH_2-CH_2-COONa}}{\gamma_{NH_2-CH_2-COOH} \cdot \gamma_{NaOH}}, \quad (4)$$

Таким образом, для учета влияния ионной силы, был проведен эксперимент по титрованию глицина при различных значениях ионной силы раствора, путем введения в ячейку для титрования различных навесок сильного электролита (0,2 МКСl; 0,05 МКСl; 0,01 МКСl.). Измерения при каждом значении ионной силы были проведены в трех параллелях.

Значения константы кислотной ионизации при каждой ионной силе рассчитывали по формуле:

$$pKa = pH - \lg \frac{[NH_3-CH_2-COO^-]}{[NH_2-CH_2-COOH]}, \quad (5)$$

Таблица 1: Результаты проведенного эксперимента

№ опыта	Молярная концентрация растворителя (КСl), М	pKa	$p\bar{Ka}$	Ионная сила растворителя I
1	0,01	9,81	9,76	0,01
2	0,01	9,72		
3	0,01	9,77		
4	0,05	9,83	9,75	0,05
5	0,05	9,67		
6	0,05	9,75		
7	0,1	9,77	9,74	0,1
8	0,1	9,73		
9	0,1	9,71		
10	0,2	9,73	9,74	0,2
11	0,2	9,72		
12	0,2	9,75		
13	0,3	9,85	9,82	0,3
14	0,3	9,79		

Расчет неопределенности значения константы кислотной ионизации глицина, полученной методом потенциометрического титрования проводили в соответствии с подходами, изложенными в Руководстве по выражению неопределенности (GUM) [9].

Стандартную неопределенность типа A, u_A , рассчитывали как среднее квадратическое отклонение среднего значения.

Стандартную неопределенность типа B, u_B , оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных инструментальными источниками неопределенности, которые непосредственно входят в уравнение измерений (5).

Суммарную неопределенность вычисляли по формуле

$$u_C = \sqrt{u_B^2 + u_A^2}, \quad (6)$$

Расширенную неопределенность рассчитывали с коэффициентом охвата 2

Результаты расчетов значений констант кислотной ионизации глицина при различных значениях ионной сила раствора, а также их соответствующие неопределенности представлены на рисунке 2.

Значение константы получали путем экстраполяции полученных данных на значение нулевой ионной силы, поскольку при значении ионной силы, стремящейся к нулю $I \rightarrow 0$, коэффициент активности стремятся к единицы $\gamma \rightarrow 1$, $a_x \rightarrow [X]$, следовательно, $K^0 \rightarrow K$.

При этом линейная регрессия $pKa = b_0 + b_1 I$ построена по трем точкам, при значениях ионной силы раствора 0,01; 0,05 0,1, поскольку дальнейшее увеличение ионной силы привело к нарушению линейности.

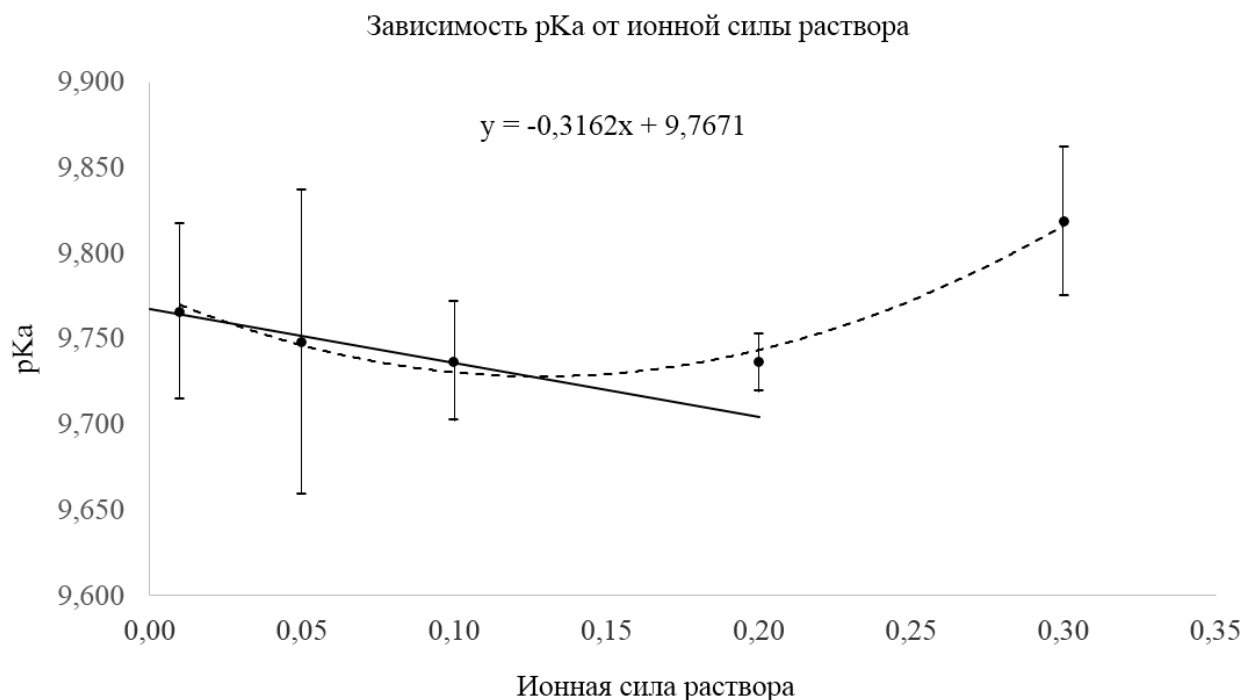


Рис. 2. Зависимость константы кислотной ионизации глицина и ее расширенной неопределенности от ионной силы раствора

Неопределенность определения константы ионизации рассчитывали по формуле

$$u = \sqrt{u_{b_0}^2 + \bar{u}_A^2}, \quad (7)$$

где u_{b_0} - стандартная неопределенность коэффициента линейной регрессии b_0 ;

$$\bar{u}_A^2 = \sqrt{\frac{\sum_i u_{Ai}^2}{n}}, \quad u_{Ai} - \text{стандартная неопределенность типа A значения константы кислотной}$$

ионизации глицина при i -ой ионной силе.

Таким образом, в ходе работы была определена константа кислотной ионизации глицина, которая составила 9,767 с расширенной неопределённостью 0,060 при коэффициенте охвата 2. Полученный результат хорошо согласуется с данными представленными в [10].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крашенинина М.П., Медведевских М.Ю., Неудачина Л.К., Сергеева А.С., Собица Е.П. Создание стандартного образца состава глицина // Стандартные образцы. -2015. №1.-С. 23-31.
- [2] Herrador, M.A. Potentiometric titrations in acetonitrile-water mixtures: evaluation of aqueous ionisation constant of ketoprofen / Herrador M.A., Gonzalez A.G. // Anal. Chim. Acta. - 2002. - Vol. 56. - Issue 4. - P. 769 - 775.
- [3] Zhimin, Q. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pKa) for human and veterinary antibiotics / Zhimin Q., Adams C. // Water research - 2004. - Vol. 38. - P. 2874 - 2890.
- [4] Herrero-Martinez, J.M. Potentiometric determination of aqueous dissociation constant of flavonols sparingly soluble in water / Herrero-Martinez J.M., Repolles C., Bosch E., Roses M., Rafols C. // Talanta - 2008.- Vol. 74. - P. 1008 - 1013.
- [5] Garrido, G. Acidity constants in methanol/water mixtures of polycarboxylic acids used in drug salt preparations: Potentiometric determination of aqueous pKa values of quetiapine formulated as hemifumarate / Garrido, G., Ràfols C., Bosch E. // European Journal of Pharmaceutical Sciences- 2006. - Vol. 28. - Issue 1-2. - P. 118-127.
- [6] Völgyi, G. Potentiometric and spectrophotometric pKa determination of water-insoluble compounds: Validation study in a new cosolvent system / Völgyi G., Ruiz R., Box K., Comer J., Bosch E., Takács-Novák K. // Anal. Chim. Acta. - 2007. - Vol. 583. - Issue 2. - P. 418 - 428.
- [7] Babić, S. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients / Babić S., Horvat A.M., Pavlović D.M., Kaštelan-Macan M. // TrAC Trends in Analytical Chemistry- 2007. - Vol. 26. - Issue 11. - P. 1043 - 1061.
- [8] ГОСТ 8.120-99 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений pH – М.: Стандартинформ, 1993. – 5 с.
- [9] EURACHEM/CITAC, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, LGC, Teddington, 2000
- [10] Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. М.: Химия, 1971.-456 с.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ОБЛАСТИ
ЗДРАВООХРАНЕНИЯ, ВЕТЕРИНАРИИ, ФАРМАЦЕВТИКИ**

ПРОБЛЕМЫ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ МЕТОДИК ИСПЫТАНИЙ ИММУНОБИОЛОГИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Волкова Р.А., Фадейкина О.В.

ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
127051, Российская Федерация, г. Москва, Петровский бульвар, д. 8, ФГБУ «НЦ ЭСМП» Минздрава России
тел: +7 499-241-89-43; e-mail: Volkova@expmed.ru

Опыт аттестации стандартных образцов, применяемых для оценки качества иммунобиологических лекарственных препаратов (ИЛП), показал, что СО ИЛП имеют существенные отличия от СО, положения о которых регламентированы в современных российских нормативно-методических документах.

Эти отличия, прежде всего, связаны с вариабельностью биологических объектов и наличием разной степени сложности этапов пробоподготовки. Применение биологических материалов, трудно поддающихся стандартизации в силу своей вариабельности, значительно увеличивает неопределенность как самой методики, так и аттестуемой характеристики стандартного образца [1,2,3].

В связи с этим характеристики точности могут иметь достаточно широкие пределы, а значения аттестуемых характеристик СО ИЛП выражают, как правило, во внесистемных единицах или условных Международных единицах (МЕ), а не в единицах системы СИ.

При анализе лекарственных средств, и прежде всего ИЛП, средством передачи единицы измерения становится не только стандартный образец, но и сама аналитическая методика, в которой он используется [1,3,4,6,].

Методики испытаний ИЛП следует рассматривать как эмпирические [7,13], оценка неопределенности которых требует особого подхода, отличающегося от принципов оценки погрешности методов измерения, принятых в отечественной метрологической практике и предусматривающих простое суммирование всех составляющих [4].

При оценке неопределенности значений аттестуемых характеристик биологических СО в соответствии с документами системы ГСИ возникают следующие проблемы:

1. Отсутствие эталонной базы (например, как эталон длины) не позволяет установить систематическую составляющую погрешности методики в соответствии с РМГ 93-2009. Данный документ предписывает оценку неопределенности от способа характеристики (т.е. методики определения), для чего должны быть установлены правильность (смещение относительно истинного значения) и прецизионность (стандартные отклонения при оценке повторяемости и воспроизводимости) методики. И если для биологических лекарственных средств показатели прецизионности методик испытаний могут быть установлены [2,5,10,11, 12], то оценка правильности является принципиальной проблемой из-за отсутствия эталонной базы [4].

2. Оценивание неопределенности, связанной с использованием стандартных образцов, как требует РМГ 93-2009, также невозможно, поскольку указанные стандартные образцы (прежде всего международные стандартные или референс образцы ВОЗ) в настоящее время выпускают без указания неопределенности [8].

3. Дополнительной проблемой может оказаться ограниченное количество лабораторий (например, две), владеющих методом и способных принять участие в процедуре аттестации, и отсутствие нормального распределения результатов, что характерно для отдельных методик и

требует использования непараметрических статистических критериев для оценки результатов, что однако не предусмотрено в документах системы ГСИ.

Для биологических методов испытаний относительное стандартное отклонение при оценке прецизионности методики может превышать 20 %, для аналитических методов испытаний биологических объектов данная характеристика может достигать 15 %. В связи с этим неопределенность от способа установления аттестованного значения биологических стандартных образцов является определяющей величиной. В соответствии с рекомендациями IUPAC [14] по валидации аналитических методик и опытом аттестации стандартных образцов ИЛП [1,4,9] для характеристики неопределенности методики целесообразно использовать стандартное отклонение воспроизводимости.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В.П. Бондарев, И.В. Борисевич, Р.А. Волкова, О.В. Фадейкина. Проблемы аттестации отраслевых стандартных образцов для контроля качества иммунобиологических лекарственных препаратов // Ведомости научного центра экспертизы средств медицинского применения – 2013. – № 2 – С.28 - 32.
- [2] Р.А. Волкова, Т.А. Бектимиров. Валидация методов контроля микробиологических препаратов. Фармация. – 2008. – №5. – С. 12 – 15.
- [3] Р.А. Волкова. Система контроля качества медицинских иммунобиологических препаратов химическими и иммунохимическими методами // Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.б.н. М., 2009 г., 36 с.
- [4] Р.А. Волкова. Методики контроля или методики испытаний - к вопросу о метрологическом обеспечении аналитических методик. // Справочник заведующего КДЛ. 2013. – № 4. – С. 4 - 9.
- [5] ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений, Часть 1, Основные положения и определения. Госстандарт России, М., 2002, 23 с.
- [6] М.М. Гринэ, Т.М. Конакова, Р.А. Волкова, Г.Е. Фролова. Валидация количественных аналитических методик. Опыт применения концепции международного стандарта ИСО 4259 в исследовании метрологических возможностей методики определения химических показателей иммунобиологических препаратов. Вакцинология. Совершенствование иммунобиологических средств профилактики, диагностики и лечения инфекционных болезней: сб. тезисов науч.-практ. конф. – Москва, 2006. – С.36-37.
- [7] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. Пер. с англ. под ред. Л.А. Конопелько. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 149 с.
- [8] О.В. Фадейкина. Аттестация стандартного образца мутности бактериальных взвесей // Стандартные образцы. – 2014. – № 2. – С.41-47.
- [9] Л.А. Гайдерова, Т.Н. Никитина, О.В. Фадейкина, М.Л. Байкова, О.Б. Устинникова, В.И. Климов, Д.В. Шведов. Аттестация отраслевого стандартного образца активности лейкоцитарного интерферона альфа типа // Научно-практический журнал «Биопрепараты. Профилактика. Диагностика. Лечение». – 2014. – № 2 (50). – С. 31-36.
- [10] Т.Н. Юнасова, О.Ю. Шитикова, О.В. Фадейкина, Т.Н. Ильясова, О.Б. Устинникова, Р.А. Волкова, А.А. Мовсесянц, Д.В. Шведов, Е.С. Сидоренко, Л.Л. Суханова Аттестация новой серии отраслевого стандартного образца активности живой коревой вакцины. Научно-практический журнал «Биопрепараты. Профилактика. Диагностика. Лечение». – 2014. – № 3 (51). – С. 40 - 45.
- [11] International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of analytical procedures, ICH-Q2A, 1994, 5 p.
- [12] International Conference on Harmonization (ICH) of Technical Requirements for the Registration of Pharmaceuticals for Human Use, Validation of analytical procedures: Methodology, ICH-Q2B, 1996, 8 p.
- [13] Eurachem/CITAC Guide, 2000. Quantifying uncertainty in analytical measurement. Eurachem 2000 second edition.
- [14] IUPAC 2002. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of analysis methods. Pure appl.chem. 2002, v.74, n 5, pp. 835 - 855.

ХИМИЧЕСКИЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ФАРМАКОПЕЙНОМ АНАЛИЗЕ

Шемерянкина Т.Б., Меркулов В.А., Саканян Е.И.

ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения»
Министерства здравоохранения Российской Федерации
127051, Российская Федерация, г. Москва, Петровский бульвар, д. 8, ФГБУ «НЦ ЭСМП» Минздрава России
тел: +7 499-214-61-23; e-mail: Shemeryankina@expmed.ru

Стандартизация лекарственных средств (ЛС) и дальнейшее совершенствовании фармакопейного анализа, невозможно без использования стандартных образцов (СО), предназначенных для оценки качества ЛС.

Под качеством лекарственного средства подразумевается его соответствие требованиям фармакопейной статьи или иной нормативной документации. Законодательство РФ, также как и других стран мирового сообщества предусматривает регулярный контроль качества зарегистрированных лекарственных средств.[1]

В России ситуация со фармакопейными стандартными образцами складывалась таким образом, что первые упоминания о них встречаются в Государственной фармакопее (ГФ) VIII издания, где приведены СО, используемые при биологической стандартизации лекарственного растительного сырья и экстрактов: экстракта листьев наперстянки, травы горичвета, листьев ландыша, семян строфанта, а также различных гормонов: фолликулина (эстрон), кристаллического инсулина, питуиптрина (гистамина) и др. - всего 10 стандартов.

В ГФ IX издания впервые появилась статья на химические стандартные образцы, в разделе реактивы были приведены эталонные растворы и представлены отдельные статьи на «Эргометрин – малеат стандарт», «Келлин - стандарт», «Цимарин – кристаллический стандарт».

В ГФ X издания появилась первая общая фармакопейная статья (ОФС) «Стандартные образцы» и фармакопейные статьи (ФС) на 50 стандартных образцов.[2]

В ГФ XI издания, кроме ОФС, никаких частных статей на СО не содержалось, но были введены понятия государственного стандартного образца (ГСО), рабочего стандартного образца (РСО), СО веществ-свидетелей.[3] К 2010 году на территории РФ использовалось около 240 наименований отечественных СО. Анализ номенклатуры этих СО позволил установить, что это были субстанции, относящиеся к разным классам соединений. Отдельную категорию составляли иммунобиологические отраслевые стандартные образцы (ОСО) (более 100 наименований).

Контроль качества фармацевтических субстанций согласно требованиям ФС или нормативной документации (НД) предусматривает использование стандартных образцов.

В Федеральном Законе № 61 от 2010 г. «Об обращении лекарственных средств» понятие «стандартный образец» не затрагивается, но в Изменениях к нему (*Федеральный закон от 22.12.2014 № 429-ФЗ О внесении изменений в Федеральный закон «Об обращении лекарственных средств»*) приведено следующее определение:

«Стандартные образцы – вещества, посредством сравнения с которыми осуществляется контроль качества исследуемых лекарственных средств с помощью физико-химических и биологических методов в целях подтверждения соответствия лекарственных средств требованиям нормативной документации, установленным при осуществлении государственной регистрации, и которые применяются для калибровки стандартных образцов производителя лекар-

ственных средств, используемых для контроля качества и иных целей при обращении лекарственных средств».[4]

Классификация СО, признанная ведущими фармакопеями мира, предусматривает следующие категории:

1. **по статусу** - СО/ФСО могут быть первичными или вторичными;

2. **по природе** - СО химические, биологические, радиофармацевтические;

3. **по назначению** СО предназначаются для идентификации, определения чистоты и количественного определения лекарственных средств, а также для калибровки и поверки приборов.

Химический стандартный образец, вещество или смесь веществ, которые предназначены для использования в соответствии с указаниями ФС или НД, а также отдельных общих фармакопейных статей (ОФС) ГФ. Химические стандартные образцы являются первичными стандартными образцами, за некоторыми исключениями (как правило, антибиотики), которые откалиброваны в МЕ. Последние являются вторичными стандартными образцами, откалиброванными по международным стандартным образцам

В отечественном фармакопейном анализе химические стандартные образцы используются, преимущественно, в оценке качества фармацевтических субстанций синтетического или полусинтетического происхождения. Они также могут быть использованы в оценке качества лекарственного растительного сырья и лекарственных растительных препаратов для идентификации и/или количественного определения основных действующих веществ, в том числе, в качестве веществ-маркеров.

В настоящее время перечень фармацевтических субстанций, синтетического происхождения насчитывает более 400 наименований. Некоторые из них используются только в качестве действующих веществ, другие - вспомогательных, часть, - в различных лекарственных препаратах, либо как действующие, либо как вспомогательные вещества.

В действующих изданиях Государственной фармакопеи до настоящего времени фармакопейные статьи (ФС) на фармацевтические субстанции синтетического происхождения были представлены следующим образом: в ГФ X – 309 ФС на фармацевтические субстанции, в ГФ XI – ФС на фармацевтические субстанции не представлены, в ГФ XII (часть 1) – 77 ФС, в планируемой к изданию ГФ XIII - 66 ФС на фармацевтические субстанции.

СО используют для идентификации, испытаний на чистоту и количественного определения субстанций для фармацевтического применения (рис 1). Для СО должна быть подтверждена их пригодность для предполагаемого применения, поскольку они могут не быть подходящими для использования в других целях. Для использования СО в целях, отличающихся от тех, для которых он был утвержден, его пригодность для нового использования должна быть полностью доказана. Присвоенное значение СО корректно для его предполагаемого применения и может быть некорректным при использовании стандартного образца в других целях.

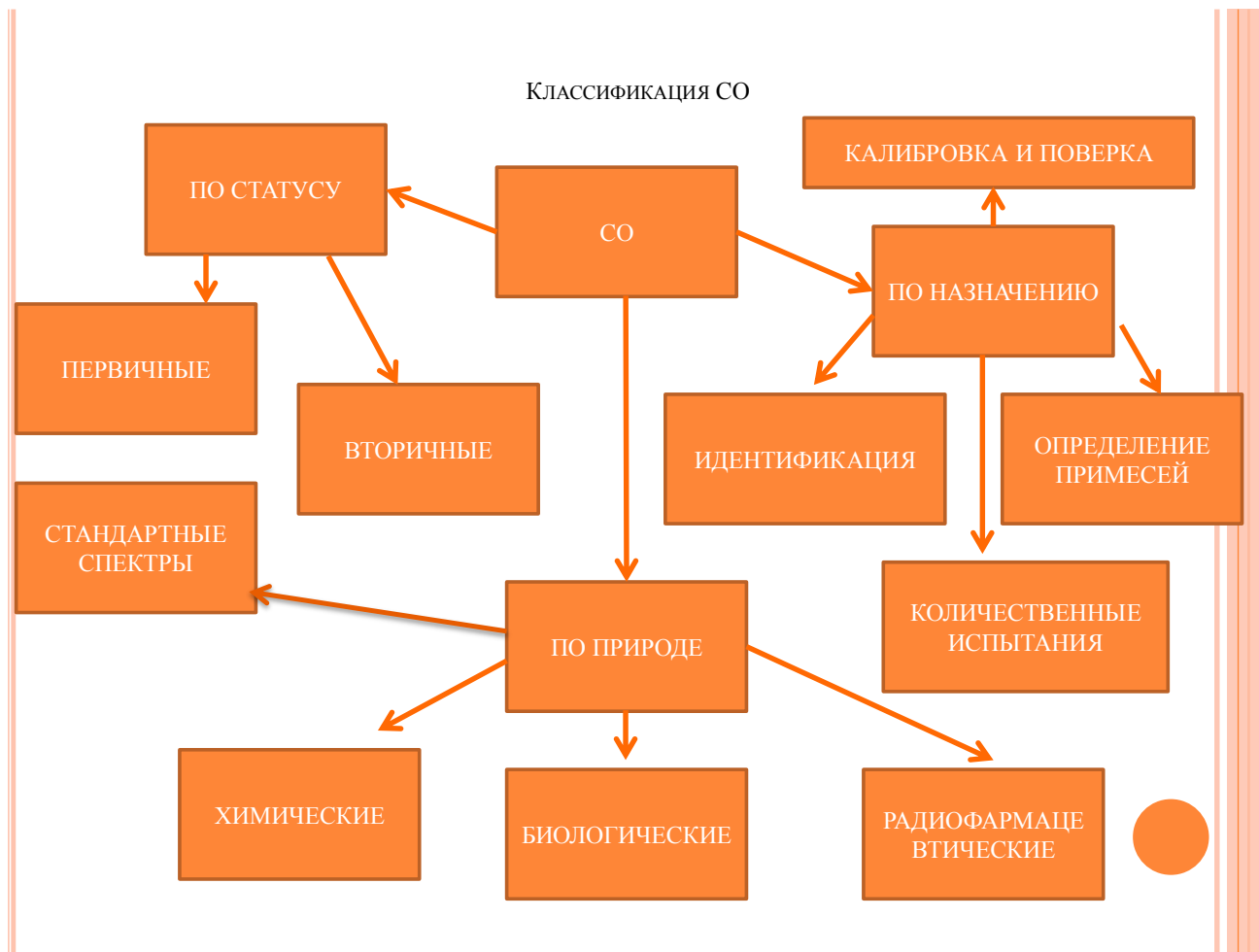


Рис.1. Схема классификации СО, применяемых в отечественном фармакопейном анализе.

СО могут быть первичными и вторичными

Первичный СО может быть использован для аттестации вторичный стандартный образец

Вторичный стандартный образец, предназначен для текущих анализов на предприятиях и вторичный стандартный образец используется только для тех же целей, что и первичный СО с применением которого он был аттестован

Таким образом, химические стандартные образцы широко применяются в практике отечественного фармацевтического анализа, преимущественно в качестве первичных стандартных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон № 61 «Об обращении лекарственных средств», 2010
- [2] Государственная фармакопея СССР, X издание – под ред. Машковского М.Д. Москва: «Медицина» - 1968, 1078 с.
- [3] Государственная фармакопея СССР, XI издание, Выпуск 2 «Лекарственное растительное сырье» - под ред. Туманова И.В. Москва: «Медицина» - 1990, 399 с.
- [4] Федеральный закон № 429 «О внесении изменений в ФЗ «Об обращении лекарственных средств», 2014.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ОБЛАСТИ
ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА, ГЕОЛОГИИ,
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ**

РОЛЬ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД В ГЕОАНАЛИЗЕ

Васильева И.Е.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а, ФГБУН ИГХ СО РАН
тел: + 7 3952-42-58-37 e-mail: vasira@igc.irk.ru

Геоанализ – комплекс различных аналитических методов, задачей которого является получение для наук о Земле аналитической информации об элементном, минеральном (соединения) и изотопном составе образцов. Объектами геоанализа являются разнообразные природные и техногенные среды: горные породы, руды, минералы, рыхлые и донные отложения, почвы, биологические материалы растительного и животного происхождения, вода и воздух. Специфические особенности и требования геоанализа обусловлены необходимостью определять широкий круг элементов и компонентов как в уникальных образцах (метеориты, лунный грунт), так и в тысячах рядовых проб за короткий срок (поисковые геологоразведочные работы, экологический мониторинг или технологические задачи – скрининговые исследования). В геоанализе используют разные методы и методики для всего разнообразия как составов (матриц) объектов, так и широких диапазонов содержаний аналитов в каждом из них. Достоверные, сопоставимые между собой результаты разных аналитических методов нужны для надёжной классификации объектов и вычисления значений геохимических "констант" (кларковые содержания элементов, составы минералов, предельно допустимые концентрации и т.п.), а также описания направления процессов, протекающих в природных и техногенных средах [1, 2].

В историческом аспекте показаны причины появления потребности в стандартных образцах (СО) для геоанализа, формирование требований к точности результатов и системам внутрилабораторного и межлабораторного контроля точности, в которых сформулированы алгоритмы применения СО [2]. Рассмотрены особенности комплектов СО, используемых для градуирования прямых и требующих изменения агрегатного состояния пробы методов (методик) элементного анализа. Обсуждается переход к современной парадигме геоанализа: от приоритетного сочетания для определения макро- и микроэлементов методами препаративной химии и спектрохимического атомно-эмиссионного анализа – к комплексу рентгенофлуоресцентного анализа и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Сопоставлены результаты межлабораторных испытаний первых СО для геоанализа (гранита G-1 и диабаз W-1) [1, 2] и силикатных горных пород, изученных при проведении программы профессионального тестирования геоаналитических лабораторий мира GeoPT [3]. Дана оценка аналитических возможностей современных инструментальных методов анализа на примерах СО состава горных пород и растений, разработанных ИГХ СО РАН (Россия) и Геологическими службами США и Китая, соответственно.

Представлена организационно-методическая деятельность Госстандарта СССР – РФ в области обеспечения единства измерений в фундаментальных и прикладных науках о Земле [4], а также сфера деятельности Международной ассоциации геоаналитиков [5]. Обсуждаются итоги и перспективы разработки оптимальной системы стандартных образцов природных и техногенных образований для геоанализа в России.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Надежность анализа горных пород (факты, проблемы, решения) / В.Г. Хитров [и др.]. М.: Наука, 1985. 302 с.
- [2] Лонцих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1988. 277 с.
- [3] Potts Ph.J., Webb P.C., Thompson M. An assessment of performance in the routine analysis of silicate rocks based on an analysis of data submitted to the GeoPT proficiency testing programme for geochemical laboratories (2001-2011) // *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2013. 37. P. 403-416.
- [4] Мировые тенденции в области стандартных образцов и концепция развития государственной службы стандартных образцов (Часть 1) / Е.В. Осинцева [и др.] // *Стандартные образцы*. 2014. № 1. С. 6-26.
- [5] International Association of Geoanalysts. URL: www.geoanalyst.org

DEVELOPMENT OF A REFERENCE MATERIAL FOR WATER INDUSTRY

Mazanová M., Zdychová V., Dryak P., Bludovský R.

Czech Metrology Institute (CMI), Regional Branch Prague

Radiova 1a, 102 00 Prague 10, Czech Republic

e-mail: mmazanova@gmail.com

Naturally occurring radionuclides are present in many natural resources. Industrial activities that exploit these resources may lead to enhanced potential for exposure to Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in products, by products, residues and wastes. Industry sectors are focused on the measurement of ionizing radiation originating from artificial radionuclides. Naturally occurring radionuclides are often taken as part of the natural background, regardless of their concentrations. NORM industries produce large amounts of waste. When such materials are being handled or processed, it is clearly necessary to determine the nuclides present and their activity concentrations as accurately as possible. This creates the need to develop reference materials to enable accurate measurement methods of the natural radionuclides. The aim of our work was to develop and evaluate new IONEX resin reference material for NORM industry. This activity is part of The European Research Project MetroNORM “Metrology for Processing Materials with High Natural Radioactivity” contract identifier JRP IND57. This work resulted from the necessity to install the technology for removing uranium from water in some areas in the Europe [1, 2]. The European project JRP IND57 MetroNORM is perfectly suited for accurate and precise determination of hazardous NORM materials. Demanding tasks require proper evaluation of NORM materials for protection of health and minimization of economical and ecological burden. This project offers new and innovative reference materials for lots of candidate materials including residue/waste from



Fig. 1. IONEX after and before regeneration.

Ta/Nb ore processing residue/waste from phosphogypsum processing, coal ash of the type used in building, tuff of the type used in building, residue/waste from TiO₂ production, building aggregates, IONEX resin from water industry, FeO(OH)/MnO₂ sludge from water industry and oil wastes. All this will help to increase the production effectiveness and improve and optimize production technology in NORM and TENORM industries. IONEX is material from water purification filters. IONEX technology is beneficial because it is highly selective for uranium, does not change the taste or properties of drinking water and is easy to operate and regenerate (figure 1).

The insoluble matrix in the form of small beads provides a high surface area. The sample of IONEX contains a large amount of carbonates (sediments from water) which causes inhomogeneity

of the sample and has to be removed from the sample before γ -spectrometry measurement. It was necessary to remove carbonates from the IONEX resin sample. The sample in distilled water was placed into the ultrasonic bath. Then, the sample was washed with distilled water on a sieve (0.3 mm). The most of carbonates was removed. Thereafter, the sample was air dried and mixed up. Evaluation data of homogeneity for reference material (IONEX resin) from gamma-spectrometry measurement are in the table 1. The same amount of the reference material IONEX resin was filled into the 7 identical containers. Each of these containers was measured 50 000 s. Then the spectra were analysed and net peak counts of the most intense peaks were compared. The coefficient of variation is up to 1 %.

Table 1: Preliminary evaluation data from the measurement of the homogeneity.

Radionuclide	Th-234	Th-234	U-235	U-235	U-235	U-235	Pa-m234	Pa-m234	
Energy, keV	63.3	2.38 and 92.	143.767	163.356	185,72	205,316	766,361	1001,026	
Sample	1	437749	813453	88022	40192.1	427184	33774.8	17927.5	38906.6
	2	437325	812135	89513.7	40446.7	427504	34558.8	17577.3	38907.5
	3	435186	809963	89264.3	40322.8	426861	34130.7	17536.9	38850.9
	4	434702	811453	89753.6	40774.8	427172	34354.8	17874.4	38635.3
	5	432327	806705	89402.6	40194.9	423955	34071.3	17763.4	38724.7
	6	433224	815118	88954.4	41085.2	426467	34045.6	17733.8	38540
	7	433768	805194	88602,0	41074.7	424673	34351.4	17562.2	38444.2
Average	434897.3	810574.4	89073.2	40584.5	426259.4	34183.9	17710.8	38715.6	
Standard Deviation	1883.35	3304.39	553.32	362.62	1279.99	238.99	145,00	170.14	
Coefficient of Variation, %	0.43	0.41	0.62	0.89	0.3	0.7	0.82	0.44	



Fig. 2. The sample with reference material IONEX resin.

Using a Monte Carlo code total efficiencies and peak efficiencies were calculated with a suitable accuracy. It was needed for calculations of coincidence-summing correction factors and for calculation of the activity. For measuring geometry 3 cm and the detector GC4018, correction factors have been calculated for U-235. They were calculated for predominant γ -emissions significantly af-

Table 2: Activity of Unat (U-235, U-238) in the sample.

Radionuclide	Mass activity, kBq/kg
U-235	6.3 ± 0.2 (1 k)
U-238	135 ± 2.9 (1 k)

ected by coincidence-summing effects. The sample of IONEX resin was contained in 85 ml metal containers of 6 cm diameter, 3 cm height and thickness of the bottom 1 mm (figure 2).

The sample was placed 3 cm from the detector. The results of calculated activities are in table 2. Spectrum of the sample with IONEX contains many gamma energy lines which belong to the natural radionuclides.

The EMRP is jointly funded by the EMRP participating countries within EURAMET and the European Union.

REFERENCES

- [1] Czech Government Decree No. 18/1997 SB. Czech Republic 2002.
- [2] Guidelines for drinking-water quality – 4th edition. ISBN 978 92 4 154815 1. WHO 2011.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ МАТЕРИАЛА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПОЧВЫ

Бородина Я.В.¹, Лазебная М.Е.¹, Ивков А.Г.²

¹Национальный научный центр «Институт почвоведения и агрохимии им. А.Н. Соколовского»
Центр Государственной службы стандартных образцов почв,
610024, Украина, г. Харьков-24, ул. Чайковская, д. 4
тел./факс: (057) 704-16-69, e-mail: borodina-yaroclava@rambler.ru

²Национальный научный центр «Институт метрологии»,
61002, Украина, г. Харьков-2, ул. Мируносицкая, 42

Нестабильность стандартных образцов (СО) состава (агрохимических показателей) почв может быть следствием влияния как совокупности внешних условий, так и, протекающих в материале СО процессов, которые могут привести к изменению свойств аттестуемого СО. Она обусловлена действием химических и физико-химических процессов в минеральной составляющей почвы но, особенно, протеканием химических изменений органической составляющей. При длительном хранении может происходить старение почвенных коллоидов в результате их окисления кислородом воздуха. Из четырех факторов (обезвоживание, аэрация, нагревание, действие света) на изменение свойств почвы при хранении образцов наибольшее влияние оказывают дегидратация и температура. Установлено, что продолжительное хранение проб почв в лаборатории приводит к существенному снижению содержания в них ила, возможно также увеличение содержания обменного аммония в результате деструкции органического вещества и тел микроорганизмов либо поглощения аммиака почвой из окружающей среды [1].

Основные принятые в агрономии и агрохимии показатели плодородия почв – массовая доля подвижных форм фосфора (ее обычно обозначают P_2O_5 , мг/кг) и массовая доля подвижных форм калия (обозначают K_2O , мг/кг) подразумевают всю совокупность соединений соответственно фосфора и калия, способных переходить в жидкую фазу при извлечении из почвы теми или иными специально подобранными экстрагентами. Результаты аналитического определения и остальных агрохимических показателей, входящих в перечень аттестуемых характеристик СО, являются метод-зависимыми. Таким образом, они приняты только по причине практической полезности в агрономии и агрохимии.

На данный момент ННЦ «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского» завершает работы по изготовлению СО состава (агрохимических показателей) чернозема обыкновенного малогумусного легкоглинистого, чернозема типичного малогумусного тяжелосуглинистого и дерново-подзолистой супесчаной почвы. Перечень аттестуемых показателей СО и методов измерений приведен в табл. 1.

Для определения фактической стабильности метрологических характеристик материала СО состава почв и прогнозирования их срока годности провели экспериментальные исследования по методике, предусматривающей экспоненциальное сглаживание результатов измерений (полученных на протяжении периода времени, который должен составлять не менее половины предполагаемого срока годности СО). В течение этого периода необходимо получать результаты исключительно через равные промежутки времени. Поскольку ожидаемый срок годности экземпляра СО составляет 4 года, эксперимент по исследованию стабильности метроло-

гических характеристик СО проводили в течение 25 месяцев. Исследование стабильности проводили для всех аттестуемых характеристик.

Стабильность СО оценивали по статистическим критериям, мощность которых зависит от объемов исследуемых данных. Если объем данных находится в интервале от 5 до 50 значений, статистические критерии, как правило, обеспечивают достаточную мощность, поэтому их использование не влияет на достоверность данных [2]. За период исследования получили 25 результатов измерений агрохимических характеристик с промежутком в 1 месяц.

Таблица 1: Перечень аттестуемых характеристик и методов анализа

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

По результатам исследования стабильности рассчитаны погрешность нестабильности и ожидаемые сроки годности СО состава почв (табл. 2). В качестве опорного значения аттестуемой характеристики приняли первое ее значение, измеренное в начале эксперимента.

За окончательный результат прогнозируемого срока годности принимается наименьшее значение по наименее стабильному компоненту [3]: для СО чернозема типичного малогумусного тяжелосуглинистого – 5 лет (по азоту нитратному), для СО чернозема обыкновенного малогумусного легкоглинистого – 5,4 года (по pH солевой вытяжки), для СО дерново-подзолистой супесчаной почвы – 5,8 года (по доступному (лабильному) органическому веществу (углероду)).

Таблица 2: Погрешность нестабильности материала стандартных образцов состава (агрохимических показателей) почв и ожидаемый срок их годности

Аттестуемая характеристика	СО чернозема типичного малогумусного тяжелосуглинистого			СО чернозема обыкновенного малогумусного легкогоглинистого			СО дерново-подзолистой супесчаной почвы		
	A ¹⁾	Δt ²⁾	T ³⁾ , месяцев	A	Δt	T, месяцев	A	Δt	T, месяцев
Подвижные соединения фосфора (метод Чирикова)	84,61	1,86	107	91,95	1,79	112	18,65	– ⁴⁾	209
Подвижные соединения калия (метод Чирикова)	131,6	1,00	166	135,58	–	112	48,80	–	123
pH солевой вытяжки	5,53	–	66	6,98	0,05	65	4,50	0,01	178
Гидролитическая кислотность	2,84	–	729	0,52	0,04	4663	2,03	–	1680
Органическое вещество (углерод)	2,96	0,84	395	2,76	0,77	433	0,67	0,04	7525
Доступное (лабильное) органическое вещество (углерод)	0,15	0,005	92	0,07	0,003	177	0,17	0,01	70
Азот нитратный	27,37	4,17	60	28,04	0,83	302	2,41	0,40	617
Обменный кальций	4,52	0,27	927	2,77	–	1306	0,51	0,19	1334

¹⁾ А – опорное значение;
²⁾ Δt – погрешность нестабильности аттестованного значения агрохимического показателя;
³⁾ Т – ожидаемый срок годности экземпляра СО;
⁴⁾ статистически значимые различия в значениях агрохимических показателей не установлены.

Таким образом, по результатам данных исследований может быть установлено, что материал СО стандартных образцов состава почв будет стабильным в течение 5 лет. Исследования, ранее выполненные в ННЦ «Институт почвоведения и агрохимии имени А.Н. Соколовского», показали, что почвенный материал СО может быть стабильным более 20 лет [4]. Поэтому наши исследования создаваемых СО чернозема типичного, чернозема обыкновенного и дерново-подзолистой почвы будут продолжены.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Никифорова Л.И. Влияние высушивания, хранения и подготовки к анализу почвенных образцов на показатели агрохимических свойств почв / Л.И. Никифорова // Агрохимия. – № 3. – 1987. – С. 109-126.
- [2] Стандартные образцы состава веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности: Р 50.2.031-2003 ГСИ. – [Введ. 2004-07-01]. – М.: Изд-во стандартов, 2004. – 26 с.
- [3] Єременко В.С. Достовірність оцінювання складових невизначеності стандартних зразків, обумовлених неоднорідністю та нестабільністю / В.С. Єременко, В.М. Мокійчук, О.В. Самойліченко // Системи обробки інформації, 2011. – Вип. 1 (91). – С. 87-90.
- [4] Бородіна Я.В. Стабільність метрологічних характеристик стандартних зразків складу (агрохімічних показників) ґрунтів / Я.В. Бородіна, І.А. Прохорова, Л.В. Ткаченко [та ін.] // Агрохімія та ґрунтознавство. – № 78. – 2012. – С. 61-67.

ИЗУЧЕНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД

Васильева И.Е.¹, Бусько А.Е.¹, Таусенев Д.С.², Шабанова Е.В.¹,

Земляноко П.В.², Манохина С.Н.¹, Забанов Ю.А.¹

¹ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а, ФГБУН ИГХ СО РАН
Тел. / факс: +7 (3952) 425-837 e-mail: vasira@igc.irk.ru

²Представительство Sympatec GmbH в Российской Федерации, СНГ, Балтии и Монголии
620026, Россия, г. Екатеринбург, ул. Народной Воли, 65, офис 400

При разработке стандартных образцов (СО) состава твердых природных и техногенных сред требуется оценивать гранулометрический состав приготовленных порошков, так как эта характеристика влияет на степень однородности материала и величину представительной массы аналитической навески m . В Институте геохимии коллекция стандартных образцов природных и техногенных сред создавалась в течение длительного периода времени [2-4]. Приведенные в паспортах СО распределения частиц по размерам были измерены более 20 лет назад различными способами и приборами (седиментационный анализ, сухое и мокрое ситование, лазерные анализаторы Analysette 22 и MicroSizer 201C) и оценены в различных шкалах.

Целью исследования явилось выявление возможных изменений гранулометрического состава порошков СО различного происхождения при длительном хранении вещества. Однородность порошков оценивали по результатам дугового атомно-эмиссионного анализа с анализатором МАЭС [5].

Объектами исследования явились следующие СО: магматические (СГ-1А, СТ-1А, СТ-2А, СГД-1А и СГД-2А) и метаморфические (ГБПг-1, СЧС-1 и СЛг-1) горные породы; донные осадки озера Байкал (БИЛ-1, БИЛ-2); золы энергетических углей (ЗУА-1, ЗУК-1 и ЗУК-2) [2-4].

Для измерения гранулометрического состава порошков СО в настоящей работе применяли

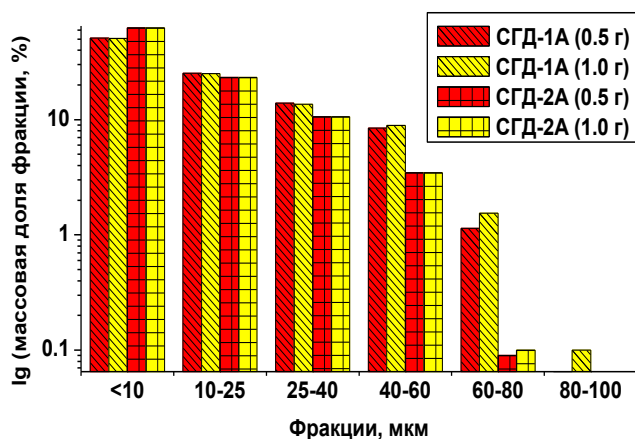


Рис. 1. Гранулометрический состав СО СГД-1,2А измеренный на микроанализаторе HELOS/BR

для навесок 0.5, 1.0 г и 10, 20, 30 мг соответственно. Распределения частиц по размерам, полученные на анализаторе HELOS/BR воспроизводимы для навесок разной массы и плотности (рис. 1), разность процентного содержания частиц в одних и тех же классах крупности не превышает 1,0 % для всех СО кроме СГ-1А. Полученные данные на анализаторе HELOS/BR хо-

лазерные дифракционные анализаторы HELOS/BR (GmbH Sympatec) 0 и Analysette 22 COMPACT (GmbH Fritch) 0. Изучено влияние массы навески на измерение гранулометрического состава порошков и повторяемость результатов для СО разного минерального состава и плотности (от 1600 до 3300 г/см³).

Оценка повторяемости измерений гранулометрического состава порошков СО природного и техногенного происхождения на анализаторе HELOS/BR и Analysette 22 COMPACT была выполнена

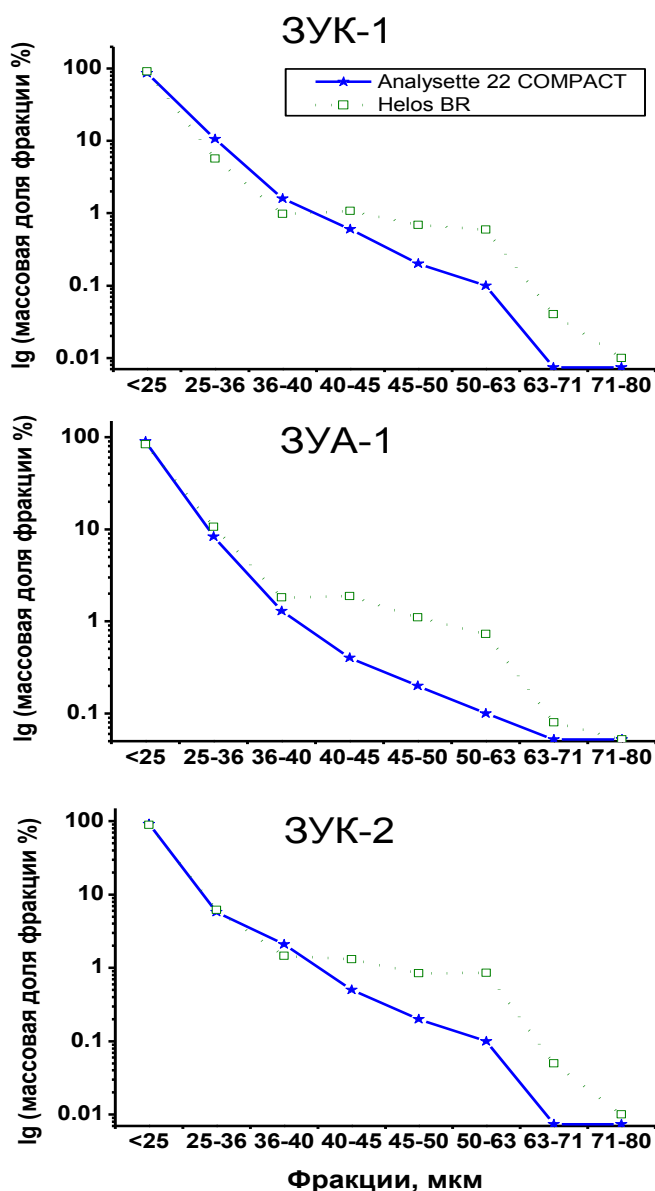


Рис. 2. Гранулометрические составы СО золы углей по данным Analysette 22 COMPACT и HELOS BR

рошо согласуются с данными представленными в паспортах СО. На анализаторе Analysette 22 COMPACT гранулометрический состав измерялся только для СО золы энергетических углей (рис. 2). Установлено, что при увеличении масс навесок доля фракции < 25 мкм уменьшается и одновременно увеличивается процентное количество более крупной фракции, также при сравнении с паспортными данными наблюдаются существенные отличия для СО.

Таким образом, гранулометрический состав с момента приготовления вещества материала магматических и метаморфических СО не изменился за 45 лет, осадков озера Байкал и золы энергетических углей (ЗУК-1 и ЗУА-1) – за 25 лет.

Однородность вещества изученных СО подтверждена малыми величинами представительных навесок (0,050-0,100 г) для широкого круга элементов, определяемых современными инструментальными аналитическими методами, которые оперируют небольшими аналитическими навесками.

Полученные данные о гранулометрических составах и представительных массах СО гарантируют правомерность их использования по целевому назначению: для градуирования и аттестации аналитических методик, контроля точности результатов определения элементного и компонентного состава

природных и техногенных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ Р 8.694-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик. М.: Стандартинформ, 2012. 68 с. – ISO Guide 35:2006 Reference materials – General and statistical principles for certification (MOD).
- [2] Лончих С.В., Петров Л.Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука. Сиб. отделение, 1988. 277 с.
- [3] International database for certified reference materials [Электронный ресурс] // (COMAR) [сайт]. URL: www.comar.bam.de/en/ (Дата обращения 04.06.2015).
- [4] GeoReM. [сайт]. URL: http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query.asp (дата обращения 10.06.2015)
- [5] Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред / И.Е. Васильева [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81. №1(II). С. 22-29.

- [6] Sympatec GmbH [сайт]. URL: www.sympatec.com (дата обращения 08.06.2014).
- [7] Fritsch GmbH [сайт]. URL: www.fritsch-sizing.ru (дата обращения 03.12.2014).

СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ГОРНЫХ ПОРОД, РУД, ПОЧВ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ

Ваганов И.Н.

Бронницкая ГГЭ ФГУП «ИМГРЭ»,
140152, Российская Федерация, Московская обл., Раменский район,
пос. ст. Бронницы, ул. Красноармейская, д. 26
тел: +7 49646 4-14-53 e-mail: bvfunt@rambler.ru

Геолого-геохимическое изучение площадей, выявление аномальных геохимических полей и последующее выделение перспективных участков в таких условиях напрямую связаны с необходимостью определения содержаний многих химических элементов (как рудных, так и элементов-индикаторов рудных металлов) на уровне кларковых и ниже кларковых. Это Cu, Zn, Pb, Ag, Au, Pt, Pd, W, Mo, Co, Ni, Cr, Bi, Nb, As, Sb, V, Sn, Hg, Cd, Zr, Ti, и многие другие [4].

Эффективность геолого-поисковых и разведочных работ в огромной мере зависит от качества их аналитического обеспечения, которое предоставляет материалы для дальнейшей геолого-геохимической интерпретации.

Количественные исследования химического состава природных объектов опираются на использование стандартных образцов (СО) химического состава различных сред, как многокомпонентных СО – при анализах горных пород, почв, донных отложений, так и аттестованных на 2-5 компонентов – при анализе различных видов руд. Создание СО естественной горной породы до выполнения аналитических работ подразумевает тщательную пробоподготовку материала: дробление, истирание, гомогенизацию необходимой массы горной породы (рис. 1, 2, 3).



Рис. 1. Валковые дробилки



Рис. 2. Лабораторные вибрационные истиратели

Использование вибротехнологии позволяет повысить контроль качества истирания материала (до $-0,071$ мм) и степень гомогенизации его.



Рис. 3. Высокочастотный грохот ULS 1500*500

Каждый, кто сталкивался с созданием и аттестацией ГСО, также понимает, какое количество межлабораторных сличений (экспериментов) используется для корректной аттестации СО и каких затрат это требует. Необходимо учесть и то, что далеко не всякая лаборатория сможет качественно выполнить анализы вышеперечисленных компонентов и элементов. Огромное разнообразие резко отличающихся по химическому составу природных интрузивных, осадочных, метаморфических, метасоматических пород, требует использование при анализе их собственных СО, т.е. именно различного рода гранитов,

карбонатных диоритов, габброидов, лав и вулканических туфов, гнейсов, сланцев, песчаников пород, древних и современных рыхлых отложений различного генезиса и состава, а также разнообразных руд. Номенклатура же стандартных образцов горных пород, применяемых при проведении лабораторных исследований, стала за последние десятилетия весьма ограниченной. Авторы уже много раз писали [1,2 и др.] о необходимости повторения вышедших из строя СО и создания новых типов государственных стандартных образцов (ГСО) пород, руд, почв и других природных объектов. В свое время справедливо было сказано в решениях III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (сентябрь 2011 г.) о необходимости формирования Ведомственных целевых программ создания стандартных образцов. Это в полной мере относится и к сфере недропользования. Однако, с тех пор практически ничего не изменилось.

Лаборатории Аналитического центра Бронницкой геолого-геохимической экспедиции ФГУП «ИМГРЭ» уже более полувека выполняют для геологической службы страны задачу аналитического обеспечения геологоразведочных работ. Материал некоторых ГСО уже израсходован. Поэтому в настоящее время в сотрудничестве с ФГУП «УНИИМ» лишь для 16 из них продлены свидетельства в качестве ГСО, а СО химического состава «Апатитовый концентрат» аттестован в ранге Отраслевого (ОСО № 361-07).

Геологическое доизучение площадей (ГДП) различного масштаба, опережающие геохимические работы (ОГХР), геолого-съёмочные, поисковые, разведочные и оценочные работы, производимые в нашей стране, сопровождаются отбором многих сотен тысяч проб ежегодно. В связи с этим, предприятия геологической отрасли остро нуждаются в выполнении приближенно-количественного спектрального атомно-эмиссионного анализа (ПКСА) на широкий круг элементов [4, стр.83], поскольку это наиболее дешёвый и экспрессный метод из применяемых ныне в отечественной геологии. Указанный метод обеспечивает одновременное определение 40-45 элементов. Поэтому кроме непосредственного решения геолого-геохимических, разведочных, поисковых задач, ПКСА широко используется геологами и аналитиками при вы-

боре последующего количественного метода, поскольку позволяет оценить состав матрицы, наличие и уровень содержаний как рудных, так и мешающих элементов.

ПКСА выполняется по методикам предприятия, разрабатываемым в конкретных лабораториях, пределы обнаружения при этом различны. Многие лаборатории пользуются методикой, разработанной в АЦ БГГЭ (методика БГГЭ-МП-9С).

При проведении ПКСА правильность результатов анализа при визуальной (или компьютерной) оценке почернений линии в значительной мере зависит от правильного подбора используемых образцов сравнения, близких к составу анализируемых проб [3]. Поскольку ГСО либо ОСО с нужным набором элементов не существует, при выполнении ПКСА на 40 элементов в лабораториях отрасли в качестве образцов сравнения при визуальной расшифровке спектрограмм в первую очередь используются искусственные аттестованные смеси («спектральные эталоны»), по своему составу близкие различным естественным горным породам и аттестованные на широкий круг химических элементов, которые сжигаются параллельно с рядовыми пробами (согласно вышеуказанной методике). «Спектральные эталоны», т.е. типичные образцы анализируемого материала, в которых содержания определяемых элементов установлены достаточно точно, традиционно используются в лабораториях геологической отрасли. Аналитический центр Бронницкой экспедиции по специально разработанной методике предприятия (Методика БГГЭ-МП-13С) на протяжении многих десятилетий регулярно проводит крайне необходимые работы по созданию комплектов «спектральных эталонов», таких как «гранит», «ультраосновная порода» (на алюмосиликатной основе), «известняк» и «доломит» (на карбонатно-силикатной основе), «пирит» (на сульфидно-силикатной основе). Эти комплекты обязательно аттестуются в ранге СОП. Для приготовления основ подбираются те химические реактивы и природные компоненты, которые содержат минимум примесей анализируемых элементов. Поэтому используются химические реактивы марок «хч» и «осч» (особой чистоты).

Для приготовления эталонов используются элементы, как правило, в виде следующих химических соединений: Cu SO_4 (безводный), NaAsO_2 , TiO_2 , $\text{Mn}_2 \text{O}_3$, BaO (BaSO_4), ZnO , SrO , Li_2CO_3 , Cr_2O_3 , Ni_2O_3 (без Co), Sb_2S_3 , PbS , H_3BO_3 , V_2O_5 , Co_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 , HgS , BeO , Ga_2O_3 , WO_3 , CdS , Ta_2O_5 , CeO_2 , HfO_2 , Zr_2O_3 , Bi_2O_3 , Tl_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 (MaS_2), AgNO_3 , GeO_2 , Sc_2O_3 , Yb_2O_3 , Y_2O_3 , Zi_2CO_3 .

Каждый комплект БГГЭ из 9-и эталонов (0-й эталон – чистая основа) обеспечивает определение элементов на всех уровнях диапазонов содержаний.

В 2012 г. комплект эталонов «гранит» был в сотрудничестве с Метрологической службой ФГУП «ВИМС» аттестован в ранге ОСО № 493-(1-10).(0-8)-11 (таблица 3). В 2013 г. выполнены работы по такой же аттестации комплекта «ультраосновная порода» – ОСО № 579-13 (таблица 4).

Стандартные образцы и спектральные эталоны производства АЦ Бронницкой геолого-геохимической экспедиции постоянно востребованы в лабораториях Геологической службы Российской Федерации и многих других, выполняющих анализы на 20-40 элементов.

В различных организациях России (ГЕОХИ РАН, ФГУП «ВИМС», НИИПФ ИГУ, ГЕОХИ СО РАН, ТулНИГП, ОАО «СИБЦВЕТМЕТНИИПРОЕКТ», БГГЭ ФГУП «ИМГРЭ» и др.) имеются и предлагаются пользователям стандартные образцы состава ограниченного пе-

речня пород, почв, донных отложений, руд, концентратов. Но это главным образом сохранившиеся СО советского периода, сроки действия которых постоянно продляются. Их материал постепенно исчерпывается. Перечень их неуклонно сокращается. Поэтому для Российской геологии остается чрезвычайно насущной задача создания новых типов государственных и отраслевых СО для многообразных по генезису и составу горных пород, с которыми имеют дело геологоразведчики при изучении недр страны. Для отдельных лабораторий, загруженных выполнением анализов по заказам геологов, в условиях сегодняшней рыночной экономики такая трудоемкая работа и такие затраты нереальны. Поэтому продолжает оставаться актуальной постановка государственных либо отраслевых целевых программ создания стандартных образцов, которые могли бы объединить усилия и возможности конкретных лабораторий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горская Н.С., Фунтиков Б.В. Стандартные образцы химического состава. Проблемы изготовления, переемкости, применения. // Сборник «Аналитические исследования», выпуск 4. М., ИМГРЭ, 2003, стр. 99-103.
- [2] Ваганов И.Н., Фунтиков Б.В. Создание и применение стандартных образцов и спектральных эталонов природных объектов для аналитических работ в геологической отрасли. // Сборник трудов I Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Часть I. г.Екатеринбург, ФГУП «УНИИМ», 2013, стр. 153-157.
- [3] Емельянова И.В., Шацман Э.И. Алгоритмическое и программное обеспечение интерпретации данных приближенно-количественного спектрального анализа // Геология и методика поисков и оценки месторождений твердых полезных ископаемых Казахстана.: Сб.статей.-Алма-Ата:КазИМС.-1988.-стр.119-123.
- [4] Инструкция по геохимическим методам поисков рудных месторождений. // Министерство геологии СССР. М., Недр, 1983. 191 с.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ВОДЫ ПРИРОДНОЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ АММОНИЯ

Горяева Л.И., Фаткулина Э.К.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
Тел.: 7 343 217-48-62, e-mail: gorieva@uniim.ru

Наличие ионов аммония (NH_4^+) в незагрязненных природных поверхностных водах в основном обусловлено процессами микробиологического разложения присутствующих в воде белковых веществ животного и растительного происхождения. Естественный уровень концентрации ионов аммония в водных объектах обычно составляет от 10 до 200 мкг/дм³ в пересчете на азот. Основными источниками загрязнения водных объектов аммонием являются животноводческие фермы, хозяйственно-бытовые сточные воды, дождевые поверхностные стоки сельхозугодий, использующих аммонийные удобрения, а также сточные воды предприятий пищевой, коксохимической, лесохимической и химической промышленности.

Лимитирующий показатель вредности ионов аммония - санитарно-токсикологический. Предельно допустимая концентрация (ПДК) ионов аммония в воде водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования установлена в ГН 2.1.5.1315-03 и составляет 1,5 мг/дм³ в пересчете на азот. Повышенная концентрация ионов аммония является индикатором, отражающим ухудшение санитарного состояния водного объекта.

Измерения массовой концентрации ионов аммония в пробах воды водных объектов является одним из наиболее распространенных видов измерений при химическом анализе природных вод и питьевой воды. Этот показатель входит в область аккредитации значительного числа аналитических лабораторий. Проверка квалификации подобных лабораторий при аккредитации или при подтверждении компетентности требует наличия образцов для контроля, которые позволяли бы достоверно оценивать качество получаемых лабораторией результатов измерений. Поскольку в соответствии с Законом «Об обеспечении единства измерений» (№ 102-ФЗ от 26 июня 2008 г.) осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды относится к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, при проверках квалификации экоаналитических лабораторий целесообразно в качестве образцов для контроля применять стандартные образцы утвержденных типов.

В Государственном реестре утвержденных типов СО имеется несколько типов СО состава водных растворов ионов аммония. Основное назначение этих СО – градуировка средств измерений. Применение подобных СО для контроля точности результатов измерений не позволяет в полной мере оценить погрешности, возникающие при анализе проб воды реальных водных объектов вследствие влияния общего катионно-анионного состава.

В 2014 г. был разработан стандартный образец минерального состава воды природной (МСВ NH_4), предназначенный для контроля точности результатов измерений массовой концентрации основных неорганических анионов, катиона аммония и железа общего в питьевой воде, природных и очищенных сточных водах.

Катионно-анионный состав реальных проб питьевой воды и воды природных водных объектов не является стабильным. Это обстоятельство практически исключает возможность использования питьевой и природной воды в качестве исходного материала для создания СО, имеющего приемлемый срок годности и при этом аттестованного на показатели минерального состава. Выходом является создание синтетических СО, имитирующих питьевую или природную воду, на основе дистиллированной воды с минеральными и органическими добавками.

Материалом СО МСВ NH₄ является механическая смесь растворимых в воде веществ. Каждый экземпляр СО представляет собой навеску исходного материала массой (250 ± 3) мг, которая предназначена для получения 1 дм³ раствора путем растворения в дистиллированной воде. Состав раствора близок к составу природной воды, загрязненной аммонием.

В качестве исходных веществ для приготовления материала СО использованы промышленно выпускаемые реактивы минеральных солей. При выборе реактивов принимали во внимание растворимость в воде, отсутствие в составе вещества кристаллизационной воды, устойчивость состава каждого индивидуального вещества, отсутствие взаимодействия между веществами после смешивания в сухом виде и после растворения в воде, стабильность материала при хранении, цвет получаемого раствора и другие факторы.

Исходные вещества были перетерты до крупности не более 0.044 мм, высушены при температуре (105 ± 5) °С до постоянной массы. Навески исходных веществ были объединены и тщательно перемешаны в сосуде из нержавеющей стали методом «пьяная бочка».

Полученный материал был исследован на однородность по компоненту-индикатору, в качестве которого было выбрано железо. Стабильность аттестованного значения экземпляров СО в течение предполагаемого срока годности (1 год) была подтверждена результатами специального эксперимента, выполненного на материале опытной партии СО. Эксперимент по контролю стабильности материала СО проводили с учетом рекомендаций РМГ 93-2009.

Требования к метрологическим характеристикам СО были установлены исходя из метрологических характеристик наиболее распространенных аттестованных методик измерений катионно-анионного состава проб воды водных объектов.

Установление аттестованных значений СО и соответствующих границ погрешности при P=0,95 было выполнено по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления в соответствии с МИ 1992-98. Границы погрешности аттестованных значений СО при P=0,95 составляют ± 3,5 %.

СО МСВ NH₄ был внесен в Государственный реестр утвержденных типов СО под номером ГСО 10448-2014.

Материал первой партии СО был использован для проверки квалификации посредством межлабораторных сличительных испытаний 74 аккредитованных аналитических лабораторий. Среднее значение результатов измерений, полученных участниками проверки, отклоняется от соответствующего аттестованного значения не более чем на 4 %, что является практическим подтверждением применимости разработанного СО.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЕНИЙ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Залетина М.М., Золотов Ю.А., Иванова Е.К., Смоленков А.Д., Шпигун О.А.

Эколого-аналитическая ассоциация «Экоаналитика»,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова»
119991, Российская Федерация, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3,
МГУ, химический факультет.
Тел: +7 495 939 4128 e-mail: info@ecoanalytica.ru

В докладе рассматриваются проблемы разработки и производства стандартных образцов на основе растворов и жидкостей. Основное внимание авторами уделяется вопросам, связанным с химической природой основных компонентов СО и используемых растворителей, а также выбору химических методов измерений, используемых для аттестационного анализа, позволяющих наибольшее снижение погрешности аттестованного значения СО.

В докладе обсуждаются:

- выбор формы исходных химических соединений аттестуемых характеристик СО;
- принципы выбора растворителя материала СО;
- способы приготовления материала СО;
- проблемы обеспечения и увеличения стабильности СО (выбор консервантов и стабилизаторов);
- чистота исходных веществ, растворителей и консервантов, используемых для изготовления материала СО;
- задачи обеспечения устойчивости однородности суспензий (выбор размеров частиц, вязкости растворителя, условий приготовления);
- проблемы упаковки образцов и химической среды запайки ампул;
- необходимость и возможности разработки СО для оценки обобщенных показателей качества окружающей природной среды;
- химический состав существующих СО-имитаторов;
- возможности разбавления СО в процессе их использования.

Авторами приводятся примеры использования обсуждаемых принципов выбора способов разработки и приготовления СО в лабораториях Эколого-аналитической ассоциации «Экоаналитика».

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ОТРАСЛЕВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ

Лебедева М. И., Белоусова А. А., Рябев В.Л.

ГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского»
119017, Российская Федерация, г. Москва, Старомонетный пер., д. 31, ФГУП «ВИМС»
тел.: +7 495 950-35-42 email: lebedeva.vims@gmail.com

Стандартные образцы являются наиболее доступными средствами обеспечения единства измерений и широко используются в практике работы лабораторий, осуществляющих минералогическо-аналитические исследования при геологоразведочных работах на твердые полезные ископаемые.

Внедрение в лабораториях отрасли новых типов средств измерений отечественного и зарубежного производства, основанных на различных физико-химических принципах и позволяющих одновременно определять широкий спектр показателей с высокой точностью (1-2%), требует соответствующего метрологического обеспечения.

Одним из наиболее актуальных в современной системе обеспечения единства измерений становится вопрос прослеживаемости результатов измерений. В лабораториях, как правило, это требование реализуется посредством применения поверенных средств измерений, стандартных образцов с установленной прослеживаемостью.

Обеспечение прослеживаемости в сфере недропользования осложнено прежде всего тем, что многим рудным материалам присущ матричный эффект. В этой связи, ФГУП «ВИМС» проводит работы по разработке схемы установления прослеживаемости аттестованных значений стандартных образцов состава минерального сырья, которая должна стать основой для создания Отраслевой системы стандартных образцов с установленной прослеживаемостью. Это позволит вывести результаты аналитических работ лабораторий геологической отрасли на новый качественный уровень и тем самым обеспечить достоверность и сопоставимость в международном масштабе.

ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ООО «НТЦ «МИНСТАНДАРТ». ПРОБЛЕМЫ ВОЗНИКАЮЩИЕ ПРИ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Демченко А.С.

ООО «НТЦ «МинСтандарт»

107564, Российская Федерация, г. Москва, ул. Краснобогатырская, дом 2, стр. 1, офис 8
тел: +7 495 287-14-72; e-mail: info@minstandart.com

Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Минеральные стандарты» специализируется на производстве стандартных образцов состава пород и руд.

Политика научно-технического центра в области качества направлена на обеспечение высокой результативности и качества выполняемых работ, поддержание престижа и высокой конкурентоспособности организации, а также максимально полное удовлетворение требований заказчиков и потребителей.

За 2014 год и начало 2015 года изготовлены и аттестованы стандартные образцы категории ОСО состава золотосодержащей руды в диапазоне (Au) от 0,1 г/т до 50 г/т; золото-серебросодержащей руды в диапазоне (Au) от 0,1 г/т до 50 г/т и (Ag) от 0,5 г/т до 200 г/т; платиносодержащей руды - (Pt) от 0,2 г/т до 5 г/т. А так же разработаны и аттестованы отраслевые стандартные образцы MST SGBLANK с содержанием золота менее 0,002 г/т, с содержанием серебра менее 0,02 г/т и MST GBLANK с содержанием золота менее 0,002 г/т. В связи с потребностью отрасли в настоящее время проходят работы по установлению значений аттестуемых характеристик и погрешностей аттестованных значений стандартных образцов горных пород, полиметаллических руд для масс-спектрального и атомно-эмиссионного с индуктивно-связанной плазмой методов.

Кроме того, в 2014 году была разработана и успешно внедрена методика по созданию стандартных образцов на кварцевой основе.

В процессе аттестации стандартных образцов ООО «НТЦ «МинСтандарт» столкнулся с рядом проблем таких как, незаинтересованность лабораторий в участии в межлабораторной аттестации. Зарубежные лаборатории стремятся принимать участие в Round Robin (межлабораторная аттестация) и для лаборатории крайне важно выдать удовлетворительные результаты. В нашей стране в горнорудной отрасли данная процедура не принята, лаборатории не заинтересованы и не понимают важности участия в межлабораторной аттестации. Так же существует проблема низкого качества проведения лабораторных исследований; получения результатов испытаний, которые не могут участвовать в выборке и как следствие поиск лабораторий высокого уровня и сотрудничество с зарубежными лабораториями. Производитель стандартных образцов несет финансовые потери в связи с некачественной работой лабораторий.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕЩЕСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СРЕД МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Бусько А.Е., Забанов Ю.А., Чернышева О.М.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а
Тел. / факс: +7 3952 425-837 e-mail: shev@igc.irk.ru

Работы по созданию матричных СО регламентированы в российских и международных документах [1]. Они включают выбор материала, дробление, истирание и гомогенизацию твёрдого материала СО; оценку гранулометрического состава порошка, однородности распределения аттестуемых элементов и компонентов, массы минимальной представительной пробы для определения каждого. Исследуется стабильность во времени подготовленного вещества и устанавливается срок годности материала СО. Установление и прослеживаемость аттестованного значения массовой доли элемента и его погрешности связаны с формированием выборок данных, получаемых различными аналитическими методами при межлабораторной аттестации.

Атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС) является одним из наиболее распространённых аналитических методов исследования элементного состава твёрдых и жидких образцов при значительных вариациях макросоставов и одновременном определении каждого элемента в широком (несколько порядков) диапазоне содержаний. Разнообразие атомизаторов и источников возбуждения атомов, уровень автоматизации и компьютеризации АЭС позволяет использовать многоэлементные методики прямого анализа, исключая перевод образца в иное агрегатное состояние. Для порошков СО природного и техногенного происхождения доля результатов АЭС от общего количества аттестационных данных составляет 15-45 % [2]. Изучение неоднородности и стабильности вещества – дорогостоящие и регулярно повторяемые эксперименты [1], выполнение которых с использованием многоэлементных методик АЭС с дуговым разрядом или индуктивно связанной плазмой, является оптимальным благодаря высокой точности, производительности и экономической привлекательности соотношения "цена – информативность" [3, 4]. Оценена однородность и рассчитаны новые представительные навески для 10-35 элементов материала 10 СО горных пород, руд, осадков оз. Байкал и золы углей по результатам АЭС с дуговым разрядом [5]; а в четырёх СО биологических материалов – по данным АЭС-ИСП. Продемонстрирована согласованность изученных матричных СО. Подтверждена возможность дальнейшего целевого использования ГСО коллекции ИГХ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ Р 8.694-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик. М.: Стандинформ, 2012. 68 с. – ISO Guide 35:2006 Reference materials – General and statistical principles for certification (MOD).
- [2] Каталог стандартных образцов [Электронный ресурс] // ИГХ СО РАН [сайт]. URL: www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html (Дата обращения 04.06.2015).
- [3] РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК издательство стандартов, 2010.
- [4] ОСТ 41-08-265-04. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2004.

[5] Васильева И.Е., Шабанова Е.В., Забанов Ю.А., Бусько А.Е. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81. №1(II). С. 22-29.

КОЛЛЕКЦИЯ ГОСУДАРСТВЕННЫХ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, РАЗРАБОТАННЫХ В ИНСТИТУТЕ ГЕОХИМИИ СО РАН

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

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Россия, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а, ФГБУН ИГХ СО РАН
Тел. / факс: +7 3952 425-837 e-mail: vasira@igc.irk.ru

ИГХ СО РАН более 40 лет занимается разработкой стандартных образцов (СО) состава природных и техногенных сред [1-3]. Они предназначены для метрологической аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовых долей в пробах, а также поверки (калибровки), градуировки средств измерений при условии соответствия их метрологических характеристик установленным критериям. СО – это тонкодисперсные порошки, приготовленные при измельчении твёрдых образцов разнообразного состава и генезиса, в которых надёжно установлены (аттестованы) массовые доли макро- и микроэлементов и компонентов. Коллекция СО ориентирована на обеспечение единства измерений широкого круга элементов в геоанализе. Номенклатура СО коллекции ИГХ СО РАН включает стандартные образцы состава природных и техногенных минеральных веществ, материалов растительного и животного происхождения, аттестованных как государственные, отраслевые или стандартные образцы предприятия, соответственно ГСО, ОСО или СОП. Природный кластер составляют магматические и метаморфические горные породы, осадочные породы и образцы биологических материалов растительного и животного происхождения. Составы магматических пород варьируют от кислых до ультраосновных. Современные осадочные породы представлены донными отложениями оз. Байкал, терригенными речными илами и континентальными рыхлыми отложениями. Четыре образца состава биоты включают наземные и водные растения; мышечную ткань байкальского окуня. К техногенным средам отнесены золотосодержащие руды и продукты их переработки (концентраты, хвосты флотации и гравитации), а также зола энергетических углей различного состава и выделенные из неё фракции.

Некоторые многоэлементные ГСО коллекции были созданы более 20 лет назад по средним результатам наиболее распространённых в то время аналитических методов. Развитие физико-химических методов анализа позволило улучшить точность результатов, но требования к метрологическим характеристикам СО и минимальной представительной массе (современные аналитические методы используют аналитические навески $\leq 0,1$ г) стали более жёсткими. Результаты регулярных испытаний ГСО коллекции подтвердили однородность и стабильность материала, обеспечив продление сроков их использования по целевому назначению до 40 - 45 лет: для градуирования и аттестации аналитических методик, контроля точности результатов определения элементного и компонентного состава природных и техногенных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каталог стандартных образцов [Электронный ресурс] // ИГХ СО РАН [сайт]. URL: www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html (Дата обращения 31.05.2015).
- [2] База данных COOMET [Электронный ресурс] // Евро-азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений [сайт]. URL: www.coomet.org/DB/com/index.htm?RU,COO_CRM (Дата обращения 04.06.2015).
- [3] International database for certified reference materials [Электронный ресурс] // COMAR [сайт]. URL: www.comar.bam.de/en/ (Дата обращения 04.06.2015).

О ПРОБЛЕМАХ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИСХОДНОГО МАТЕРИАЛА И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПРИМЕСЯМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Семенцова Е.А.^{1,2}, Бородина Я.В.¹, Ивков А.Г.²

¹Национальный научный центр «Институт почвоведения и агрохимии
имени А.Н. Соколовского»,

Центр Государственной службы стандартных образцов почв,
610024, Украина, г. Харьков-24, ул. Чайковская, 4;

тел./факс: (057) 704-16-69, e-mail: Ekaterina_semenc@mailru

²Национальный научный центр «Институт метрологии»,

Головной центр Государственной службы стандартных образцов Украины
ул. Мироносицкая, 42; г. Харьков-2, 61002, Украина

тел.: (057) 704-97-45, e-mail: standard@metrology/kharkov.ua

Стандартные образцы почв, аттестованные по содержанию микроэлементов, выполняют роль вторичных эталонов в цепи корректной передачи единиц физических величин в процесс анализа и призваны обеспечить высокий уровень достоверности результатов измерений. Следует отметить, что их создание и аттестация представляют собой серьезную химико-аналитическую и метрологическую проблему [1].

Специфика и трудности создания метрологически корректных стандартных образцов состава почв и получения надлежащим образом обоснованных значений их аттестованных метрологических характеристик обусловлены тем, что почва представляет собой гетерогенную систему чрезвычайно сложного как компонентного, так и минералогического состава, которую В. И. Вернадский рассматривал как среду, находящуюся в непрерывно изменяющемся состоянии неустановившегося химического равновесия [2]. Известно, что основная часть микроэлементов легких минералов большинства почв входит не в решетки легких минералов, а в покрывающие их пленки, что микроэлементы накапливаются в глинистых минералах почвы так, что доля микроэлементов илистой фракции достигает половины и более от их общего содержания, и концентрация, например, Mn в составе пленок самих легких минералов в 4-15 раз, а Si в оксидных железистых пленках почти вдвое больше, чем концентрация элементов в решетках этих минералов [3]. Существенная доля микроэлементов в почвах — 30-60 % от общего запаса в почве — удерживается ее мелкими, тонкодисперсными фракциями. Органические вещества почв и продукты их разложения, новообразованные органические и органоминеральные соединения тоже способны относительно прочно удерживать микроэлементы. В состав почвы входит также так называемый почвенный раствор, к которому условно относят поровые и капиллярные воды [4].

Очевидно, что в агротехнике реальной характеристикой почвы является не валовый ее состав, а та часть ее компонентов, с которой взаимодействуют в процессе вегетации произрастающие в этой почве растения, такие компоненты и элементы (их концентрации) называют «доступными» или «подвижными». Нередко понятия «подвижный» и «доступный растениям» рассматриваются как синонимы (в английском языке и то и другое называют одним словом *available*).

По уровню содержания в почвах подвижных соединений микроэлементов устанавливается как недостаток, так и избыток их для растений, характеризуется также и экологическое состояние почв.

Очевидно, что при искусственном приготовлении исходного материала требуемого состава стандартного образца-кандидата методом добавок с использованием рекомендаций ISO Guide 35:2006 [5] (известном в англоязычной литературе как *spiked samples*) необходимо принять во внимание отмеченные особенности состояния исходного *незагрязненного* и конечного *загрязняемого* почвенного материала при поиске мер по обеспечению его *коммутабельности* (*commutability*) и последующем исследовании однородности и стабильности.

Эти свойства почвы и особенности взаимодействия с нею растений предопределяют также и пути поиска и выбора специфических методов определения содержания микроэлементов в почве, применяемых как при проведении полевых, рутинных анализов, так и для осуществления аттестации стандартных образцов, призванных обеспечить «единство» результатов этих рутинных анализов.

Так как количество извлекаемых из почвы растениями химических элементов является сложной функцией как состава и свойств почв, так и вида, сорта, фенологической стадии и других свойств растений, определение *доступных* соединений осуществляют экстракционными методами, носящими условный характер [3]. Как правило, подвижные соединения любых химических элементов извлекают из почв искусственно подобранными *экстракциями*, то-есть получают *метод-зависимые* результаты. Используемые реагенты с определенной мерой приближенности имитируют растворяющее действие на почвенные частицы природных вод и прикорневых растворов, образуемых растениями.

Межлабораторную метрологическую аттестацию приготовленного почвенного материала необходимо проводить с использованием рекомендаций [5], оценивая предоставленные лабораториями-участницами результаты с точки зрения исполнения лабораториями требований к выполнению измерений и предоставлению их результатов, а также с использованием при обработке этих результатов соответствующих статистических тестов [6].

Рассмотренные особенности были учтены нами при выборе потенциально пригодных процедур создания стандартных образцов состава почв, аттестованных на содержание микроэлементов-металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Балюк С. А. Проблеми створення та застосування стандартних зразків ґрунту / С. А.Балюк, Я. В. Бородіна, М. С. Лазебна, Л. В. Ткаченко // Вісник аграрної науки. –№ 2 – 2010.
- [2] Вернадский В. И. О геохимическом равновесии биосферы. // Библиотека трудов В. И. Вернадского. Живое вещество и биосфера / Рос. акад. наук, Комис. по разраб. науч. наследия акад. В. И. Вернадского – М.: Наука, 1994. – 671 с.
- [3] Мотузова Г. В. Соединения микроэлементов в почвах: Системная организация, экологическое значение, мониторинг. Изд. 2-е. — М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. — 168 с.
- [4] Снакин В. В. Анализ состава водной фазы почв. М.: Наука, 1989. 118 с.
- [5] ISO Guide 35:2006 Reference materials — General and statistical principles for certification
- [6] Pueyo M., Rauret G. Bacon J.R., Gomez A., Muntau H., Quevauviller Ph. and López-Sánchez J.F. A new organic-rich soil reference material certified for ins EDTA- and acetic acid- extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, following collaboratively tested and harmonized procedures // J. Environ. Monit. – № 3. – 2001. – Pp. 238-242.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ,
ПРОДОВОЛЬСТВЕННОГО СЫРЬЯ**

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ - ЭЛЕМЕНТ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДУСМОТРЕННЫХ ТЕХНИЧЕСКИМИ РЕГЛАМЕНТАМИ ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА (НА ПРИМЕРЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПИЩЕВЫХ ДОБАВОК)

Кремлева О.Н., Андреева И.Н.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
e-mail: kremleva77@yandex.ru

С целью оценки степени обеспеченности стандартными образцами методик измерений, позволяющих оценивать показатели продукции, установленные Техническими регламентами, Научный методический центр Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов (НМЦ ГССО) ФГУП «УНИИМ» с 2010 г. регулярно проводит:

- анализ Технических регламентов (ТР) Российской Федерации и Таможенного союза;
- проверку наличия в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов РФ (Реестр) стандартных образцов, пригодных для метрологического обеспечения методик измерений соответствующих показателей продукции;
- выявление отсутствующих стандартных образцов в Реестре;
- оценку возможности использования СО зарубежного выпуска и импортирования таковых на территорию РФ;
- формирование перечня СО, необходимых для разработки, в т.ч. с учетом аналогов зарубежного выпуска.

Одним из проанализированных ТР является ТР ТС 029/2012 «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств» [1], вступивший в силу с 1 июля 2013 г. К анализу указанного ТР и дальнейшему вопросу разработки и изготовления СО, необходимых для метрологического обеспечения измерений показателей ТР, была привлечена одна из организаций, назначенных Министерством сельского хозяйства России в структуру ГССО, а именно Всероссийский НИИ пищевых добавок (ФГБНУ «ВНИИПД») [2,3]. Проведенный анализ свидетельствует о нижеследующем:

- в ТР показаны все разрешенные к применению добавки, красители, подкислители, стабилизаторы (далее пищевые добавки), общее количество которых составляет 413 объекта;
- установлены максимально допустимые уровни содержания пищевых добавок в готовых пищевых продуктах (суммарное содержание из всех источников поступления). При этом контроль содержания может выполняться в том числе с помощью методик измерений, приведенных в «Перечне стандартов к ТР ТС 029/2012», содержащих 185 документов по стандартизации;
- указаны «Требования безопасности и критерии чистоты пищевых добавок», где критерием чистоты является содержание основного вещества, а показателем безопасности уровень содержания токсичных элементов;
- в Реестре на момент вступления ТР в силу зарегистрированы всего 14 типов СО пищевых добавок, аттестованных на содержание, прежде всего, основного вещества [3].

Полученные данные позволили сделать вывод о необходимости разработки значительного числа стандартных образцов состава пищевых добавок для метрологического обеспечения измерений, предусмотренных требованиями указанного ТР.

Объединившись Всероссийский НИИ пищевых добавок (ФГБНУ «ВНИИПД») и ФГУП «УНИИМ» в период 2012-2013 г.г. выполнили совместно разработку двух типов СО состава лимонной кислоты (ГСО 10143-2012 и ГСО 10300-2013), в одном из которых аттестованы массовые доли токсичных веществ (ртуть, свинец, кадмий и мышьяк), в другом – массовая доля основного вещества. Измерения массовой доли кислоты лимонной выполнены титриметрическим методом, основанным на нейтрализации лимонной кислоты раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина, при этом метрологическая прослеживаемость измерений реализуется посредством аттестованной методики измерений, предусматривающей применение СО состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 с установленной прослеживаемостью к единице величины «массовая доля», воспроизводимой Государственным первичным эталоном единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176-2010. Измерения массовой доли токсичных элементов в кислоте лимонной выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Метрологическая прослеживаемость результатов измерений массовой доли реализуется посредством применения СО состава растворов соответствующих ионов (ГСО 7877-2000, ГСО 7976-2001, ГСО 7874-2000 и ГСО 7879-2001), аттестованных с применением СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты ГСО 9655-2010 и СО состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81, имеющих установленную метрологическую прослеживаемость к единице величины «массовая доля», воспроизводимой ГЭТ 176-2010.

В 2013 - 2014 г.г. был разработан и утвержден СО состава кислоты молочной. ГСО 10476-2014, аттестованный на массовую долю основного вещества. Измерения массовой доли кислоты молочной проводят титриметрическим методом, основанным на нейтрализации молочной кислоты раствором гидроксида натрия, омылении ангидридов (лактимолочных кислот) щёлочью при нагревании и нейтрализации избытка щёлочи раствором серной кислоты в присутствии фенолфталеина. Метрологическая прослеживаемость измерений реализуется посредством аттестованной методики измерений, предусматривающей применение СО состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 с установленной прослеживаемостью единице величины «массовая доля», воспроизводимой ГЭТ 176-2010.

Проведение этих работ положило начало созданию номенклатуры СО состава пищевых добавок, необходимых для метрологического обеспечения измерений показателей продукции, проводимых при контроле продукции на соответствие требованиям ТР ТС 029/2012. Примечательно, что в работах по созданию СО принял участие институт (ФГБНУ «ВНИИПД»), включенный в структуру ГССО, специализирующийся на деятельности в области пищевых добавок, ароматизаторов и красителей, но до 2012 г. не имеющий опыта в части создания стандартных образцов. При этом работы велись при методической поддержке НМЦ ГССО.

ФГУП «УНИИМ» и ФГБНУ «ВНИИПД» планируют дальнейшие работы по разработке ряда СО (таких как муравьиная кислота, сорбиновая кислота, аскорбиновая кислота, яблочная кислота, нитрит натрия и др.).

ЛИТЕРАТУРА

[1] ТР ТС 029/2012 Технический регламент Таможенного союза «Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств»

- [2] Кулёв Д. Х., Николаев А. Г. Стандартные образцы для методик измерений параметров продукции, регламентированных ТР ТС 029/2012 // Молочная промышленность. 2013. № 3, С.48-49.
- [3] Кулев Д.Х., Осинцева Е.В., Николаев А.Г., Кремлева О.Н., Табатчикова Т.Н., Андреева И.Н., Разработка стандартных образцов состава кислоты лимонной // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 100-108

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ И ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ В ЛАБОРАТОРИЯХ АГРОПРОМЫШЛЕННОГО КОМПЛЕКСА

Ступакова Г.А., Игнатъева Е.Э., Панкратова К.Г., Деньгина С.А., Щелоков В.И., Краснова М.Г.

ФГБНУ "Всероссийский научно – исследовательский институт агрохимии", ФАНО России
127550, Российская Федерация, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а
тел: +7 499 976-05-52 e-mail: vniia@list.ru

Агроэкологический мониторинг является важной составляющей общей системы мониторинга и представляет собой общегосударственную систему наблюдений и контроля за состоянием и уровнем загрязнения агроэкосистем (и сопредельных с ним сред) в процессе интенсивной, сельскохозяйственной деятельности.

Сплошной мониторинг плодородия земель сельскохозяйственного назначения является основным направлением деятельности государственных центров и станций агрохимической службы. В зону деятельности каждого центра (станции) входит от 300 тыс. га до 1 млн га пахотных земель. Ежегодно испытательные лаборатории (ИЛ) выполняют анализы от 12 до 40 тысяч проб, в которых в зависимости от почвенно-климатической зоны определяют от 13 до 18 показателей плодородия почв и 9 показателей токсикологического загрязнения.

Система метрологического обеспечения лабораторий агропромышленного комплекса (АПК) страны представляет собой совокупность процедур, средств контроля, исполнителей и объектов контроля, взаимодействующих по установленным правилам. Она внедрена в сети агрохимических центров и станций Минсельхоза России. Постепенно к ней подключались научные учреждения Россельхозакадемии, а также организации других ведомств (Россельхознадзора и др.).

Система метрологического обеспечения аналитических работ при агроэкологическом мониторинге включает разработку новых типов стандартных образцов (СО) на базе естественных материалов с расширенной номенклатурой и диапазоном аттестованных показателей. Было разработано более 150 государственных и отраслевых стандартных образцов почв, кормов, сельскохозяйственной продукции.

Ежегодно проводится анализ и прогнозирование потребностей в СО почв и сельскохозяйственной продукции. В соответствии с этим разрабатываются программы по формированию базы СО и планируются к разработке согласно первоочередной номенклатуре новые типы СО.

Основная работа ведется по разработке межгосударственных, государственных и отраслевых стандартных образцов почв (МСО, ГСО, ОСО), аттестованных на агрохимические показатели (фосфор, калий, сера, органическое вещество, величина рН, азот нитратов, азот обменного аммония, бор, молибден, подвижные формы микроэлементов) и показатели токсикологического загрязнения (цинк, медь, марганец, никель, хром, кобальт, свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, нефтепродукты) (рис. 1) .

Для правильной оценки степени загрязненности агросистемы тяжелыми металлами возникла потребность в СО с повышенным содержанием таких загрязнителей, как кадмий, свинец, медь, цинк и др. до уровня от 1 до 10 ПДК. Эта работа ведется в двух направлениях: отбираются образцы в районах техногенного загрязнения и готовятся образцы с добавкой тяжелых металлов.

В связи с прогрессирующим загрязнением природной среды нефтепродуктами встала задача метрологического обеспечения анализов содержания нефтепродуктов в почвах. Сотрудниками института разработаны СО массовой доли нефтепродуктов в кварцевом песке для контроля точности результатов измерений массовой доли нефтепродуктов в почвах, грунтах и донных отложениях методом флуориметрии.



Рис. 1. Номенклатура стандартных образцов, разрабатываемых ВНИИ агрохимии.

СО состава кормов, пищевой продукции и продовольственного сырья разрабатываются на основе естественных материалов (рис. 1), аналогичных объектам испытаний, аттестованных по показателям качества и токсикологического загрязнения (азот, фосфор, зола, клетчатка, жир, сахар, крахмал, калий, кальций, марганец, нитраты, цинк, медь, свинец, железо, кадмий, ртуть, мышьяк и др.).

Были разработаны СО пищевой продукции и продовольственного сырья с диапазоном содержания аттестованных характеристик токсичных элементов, превышающих предельно допустимые уровни (ПДУ), регламентированные ТР ТС 015/2011 «О безопасности зерна», ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции» (табл. 1)

СО разрабатываются в ранге межгосударственных, государственных и отраслевых СО с использованием стандартных методов определения показателей, используемых в лабораториях АПК.

На сегодняшний день в банке данных СО в ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» имеются 71 межгосударственных, государственных и отраслевых СО почв, кормов, пищевой продукции и продовольственного сырья, аттестованных по агрохимическим показателям, показателям токсикологического загрязнения и показателям качества, практически обеспечивающих потребность в СО лаборатории АПК.

Таблица 1: СО пищевой продукции и продовольственного сырья с содержанием токсичных элементов выше ПДУ

Наименование показателя	Аттестованное значение, мг/кг	ПДУ, мг/кг, ТР ТС 015/2011	ПДУ, мг/кг, ТР ТС 021/2011
ОСО зерна пшеницы молотой (ЗПМ-01) ОСО № 10-177-2011			
Свинец	3,30	0,5	0,5
Кадмий	1,34	0,1	0,1
ОСО зерна ржи (ЗРЖ-01) ОСО № 10-201-2014			
Свинец	0,77	0,5	0,5
Кадмий	0,33	0,1	0,1
ОСО водорослей морских (ВДМ-01) ОСО № 10-183-2012			
Мышьяк	32,71	–	5,0 (для водорослей)

Ведется работа по участию в международном сотрудничестве по вопросам разработки, испытания и внедрения СО почв и растениеводческой продукции. Использование межгосударственных СО позволяет значительно расширить возможности аналитических исследований в лабораториях АПК (в том числе и в рамках Таможенного союза) [1].

Ведется активная работа по исследованию и созданию СО почв в рамках Международной программы КООМЕТ (Объединение метрологических служб стран Центральной и Восточной Европы) с Государственными метрологическими учреждениями стран Евроазиатского содружества.

Системный подход к планированию контроля качества агропродукции предусматривает внешний контроль качества результатов испытаний, который базируется на объективной оценке и получении достоверной информации [2, 3]. ВНИИ агрохимии в рамках Организации-Провайдера ежегодно организует межлабораторные сличительные испытания (МСИ) по анализу почв, кормов, пищевой продукции и продовольственного сырья на основе шифрованных проб государственных и отраслевых СО.

Положительные результаты участия ИЛ в МСИ создают у лабораторий уверенность в эффективности действующей в ИЛ системы качества. На сегодняшний день во ВНИИ агрохимии разработано 9 программ, которые включают проверку качества анализов на следующие показатели почв:

- агрохимические показатели (программы 1, 2, 3);
- показатели токсикологического загрязнения (программа 4);
- содержание нефтепродуктов (программы 5, 6, 7);
- показатели ионного состава водной вытяжки (программа 8);
- а также показатели качества и безопасности кормов, пищевой и сельскохозяйственной продукции (программа 9).

Программы внедрены в 143 лабораториях АПК.

При разработке программ учтены требования национальных и международных стандартов (ISO/IEC Guide 43-1, ISO/IES Guide 43-2, ГОСТ ИСО/МЭК 17025, ГОСТ Р 5725-1,2, ГОСТ ISO/IEC 17043-2013).

Практический опыт участия в программах МСИ убеждает в том, что внешний контроль является действенным инструментом для повышения качества испытаний [4]. Систематический контроль состояния измерений демонстрирует стабильную положительную динамику качества аналитических работ в агрохимических лабораториях в течение многолетнего периода. Так количество ИЛ, участвующих в МСИ по определению нефтепродуктов в почвах увеличилось с 15 в 2009 г. до 30 в 2014 г., а доля лабораторий, выполняющих анализы с достаточной точностью (удовлетворительные результаты) увеличилась за тот же период с 67% до 93%, при этом в 2014 г. неудовлетворительных результатов не было вообще (рис. 2).

Таким образом, в ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» создана и внедрена в лаборатории АПК система метрологического обеспечения качества аналитических работ, включающая методологию разработки и внедрения новых типов стандартных образцов и разработку программ межлабораторных сравнительных испытаний почв, кормов, пищевой продукции и сельскохозяйственного сырья.



Рис. 2. Качество анализов в лабораториях АПК по определению содержания нефтепродуктов в почве в 2009 г (слева) и 2014 г. (справа)

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Осинцева Е.В. Состояние и перспективы развития системы государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов // Измерительная техника. – 2011. – № 9. – С. 34–39.
- [2] Панева В.И. Роль межлабораторных сравнительных испытаний в обеспечении качества аналитических измерений, используемых в области оценки соответствия // Стандартные образцы. – 2009. – № 3. – С. 7–14.
- [3] Ступакова Г.А. Оценка квалификации лабораторий АПК посредством межлабораторных сличений / Ступакова Г.А. Деньгина С.А., Игнатъева Е.Э., Громова Т.Б., Фирсов В.Т., Панкратова К.Г., Салтыкова А.С., Митрофанов Д.К. // Инновационные решения регулирования плодородия почв сельскохозяйственных угодий. К 80-летию Всероссийского НИИ агрохимии им. Д. Н. Прянишникова Россельхозакадемии. – Москва: ВНИИА, 2011. – С. 205–212.
- [4] Пономарева О.Б. Использование результатов проверки квалификации для решения задач в области обеспечения единства измерений / Пономарева О.Б., Шпаков С.В. // Стандартные образцы. – 2009. – № 4. – С. 12–13.

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА БИОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А., Бусько А.Е., Меньшиков В.И.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а, ФГБУН ИГХ СО РАН
Тел./факс: (3952) 42-58-37; e-mail: shev@igc.irk.ru

В последние десятилетия неуклонно расширяются объемы экологических исследований. Значительное место в них занимает изучение элементного состава объектов растительного и животного происхождения. Одним из способов обеспечения достоверности аналитических данных является применение стандартных образцов (СО) состава биоты для градуировки методик и контроля правильности результатов. Несмотря на видовое разнообразие растений, продуктов растениеводства, животных тканей и субстратов список многоэлементных стандартных образцов в Госреестре РФ весьма скромнен. В 2003-2009 гг. по программе КООМЕТ (тема № 293/RU/03) в ИГХ СО РАН были созданы четыре типа стандартных образцов и внесены в реестры СО РФ и КООМЕТ [1, 2]:

- стандартный образец состава элодеи канадской ЭК-1 (№ 8921-2007 / № 0065-2009-RU),
- стандартный образец состава травсмеси Тр-1 (№ 8922-2007 / № 0066-2008-RU),
- стандартный образец состава листа берёзы ЛБ-1 (№ 8923-2007 / № 0067-2008-RU),
- стандартный образец состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 (№ 9055-2008 / № 0068-2009-RU).

При длительном хранении материала биологических образцов возможно окисление и разложение ферментов, белков, жирных кислот и других органических соединений. Для обоснования и корректировки срока годности материала ГСО проводили мониторинг стабильности в условиях естественного старения согласно ГОСТ Р 8.694-2010 [3] и Р.50.2.031-2003 [4]. Для этого использовали результаты атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой; атомно-абсорбционного анализа в пламенном и электротермическом вариантах; масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; рентгенофлуоресцентного анализа и др. В соответствии с рекомендациями [4] за промежуток времени между измерениями был принят один год; результаты, полученные в течение каждого года несколькими перечисленными методами, усреднялись. Для аттестованных элементов были установлены зависимости погрешности от нестабильности, и оценены величины максимально возможных изменений аттестованных значений от времени.

Выполненные исследования обосновали продление сроков годности материала стандартных образцов дополнительно на 5 лет для СО БОк-2 и на 10 лет для СО растений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каталог стандартных образцов [Электронный ресурс] // ИГХ СО РАН [сайт]. URL: www.igc.irk.ru/Innovation/roster.html (Дата обращения 04.06.2015).
- [2] База данных СООМЕТ [Электронный ресурс] // Евро-азиатское сотрудничество государственных метрологических учреждений [сайт]. URL: www.coomet.org/DB/com/index.htm?RU,COO_CRM (Дата обращения 04.06.2015).
- [3] ГОСТ Р 8.694-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик. М.: Стандинформ, 2012. 68 с. – ISO Guide 35:2006 Reference materials – General and statistical principles for certification (MOD).

[4] Р.50.2.031-2003. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристик стабильности. ИПК Издательство стандартов, 2004. 10 с.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИНФРАКРАСНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ СОСТАВА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Запорожец А.С., Мязина М.О., Парфенова Е.Г.

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

Контроль показателей качества сельскохозяйственных материалов проводится на всех стадиях производства, переработки и хранения продукции.

Наиболее важными показателями при приемке зерна, производстве и реализации комбикормов являются массовая доля влаги (влажность) и массовая доля азота (белка).

Влажность является показателем безопасности и влияет на качество и зачетную массу продукции. Белок определяет хлебопекарные свойства продуктов переработки зерна и питательную ценность комбикормов.

На мировом рынке зерна формирование товарных партий и торговые операции осуществляются с учетом содержания белка.

Для активизации экспортного потенциала требуется совершенствование системы оценки качества зерна. Метод ближней инфракрасной спектроскопии обеспечивает возможность осуществления оперативного контроля одновременно нескольких показателей качества.

В настоящее время на российском рынке находится в обращении большое количество моделей ИК-анализаторов отечественного и зарубежного производства, различающихся по используемой технологии (сканирующие и фильтровые, работающие в режиме пропускания и диффузного отражения и т.д.), по способу использования, по стоимости, по методам обработки и преобразования спектральных данных.

Методики измерений показателей качества сельскохозяйственных материалов с применением ИК-анализаторов регламентированы в ряде отечественных и зарубежных стандартов [1-5].

Для метрологического обеспечения ИК-анализаторов широко используются стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов.

Наиболее востребованными являются стандартные массовой доли влаги зерна 1-го и 2-го разряда (ГСО 8989-2008, ГСО 8990 -2008), массовой доли влаги продуктов переработки зерна (ГСО 9564 -2010), состава зерна и продуктов его переработки (ГСО 9734 -2010). Данные стандартные образцы имеют матрицу, однотипную с измеряемым материалом, то есть изготовлены из сортовых и рядовых зерновых и зернобобовых культур или продуктов их переработки (муки, крупы, отрубей).

Прослеживаемость аттестованного значения СО массовой доли влаги к Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах (ГЭТ 173-2013) реализуется посредством использования эталонных установок, прослеживаемость аттестованного значения массовой доли азота (белка) обеспечивается прямыми измерениями на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа (ГВЭТ 176-2010).

Данные стандартные образцы успешно применяются при градуировке и поверке ИК-анализаторов.

В ряде стандартов на методики измерений различных показателей сельскохозяйственных материалов в ближней ИК-области приведены методики градуировки, в которых в качестве градуировочных образцов используют образцы зерновых культур и продуктов их переработки, значения массовых долей компонентов которых установлены в соответствии со стандартизованными методиками.

Однако, в ряде стандартизованных методик погрешность не нормирована, либо погрешность определения содержания компонента значительно превышает погрешность аттестованного значения стандартного образца [6,7].

Например, погрешность определения массовой доли азота (X , %), рассчитанная по формуле $\Delta = 0,051 + 0,028 X$ при $X = 2,4$ % составляет 0,11 % [6], в то время как погрешность СО с аналогичным аттестованным значением составляет 0,04 %.

Таким образом, применение СО при проведении градуировки ИК-анализаторов, проверке правильности ее построения, при поверке позволит существенно повысить точность и достоверность результатов измерений ИК-методом, а также организовать метрологический контроль и надзор за состоянием анализаторов и стандартизованными методиками измерений во всех регионах страны.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 30131 – 96 Жмыхи и шроты. Определение влаги, жира и протеина методом спектроскопии в ближней инфракрасной области. – М: ИПК Издательство стандартов, 1997, 20 с.
- [2] ГОСТ 32040 – 2012 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Метод определения содержания сырого протеина, сырой клетчатки, сырого жира и влаги с применением спектроскопии в ближней инфракрасной области. – М: Стандартинформ, 2014, 11 с.
- [3] ГОСТ 32749 - 2014 Семена масличные, жмыхи и шроты. Определение влаги, жира, протеина и клетчатки методом спектроскопии в ближней инфракрасной области. – М: Стандартинформ, 2015, 8 с.
- [4] ICC Standard No. 159: Determination of Protein by Near Infrared Reflectance (NIR) Spectroscopy (1995) – Стандарт Международной Ассоциации Науки и Технологии Зерна (International Association for Cereal Science and Technology – ICC) №. 159: Определение белка ближней инфракрасной (БИК) спектроскопией (1995 г.)
- [5] ICC Recommendation No. 202: Procedure for near infrared (NIR) reflectance analysis of ground wheat and milled wheat products (1986) – Рекомендация Международной Ассоциации Науки и Технологии Зерна № 202: Методика БИК-анализа мукомольно-крупяных продуктов (1986 г.).
- [6] ГОСТ 13496.4-93 Корма, комбикорма, комбикормовое сырье. Методы определения содержания азота и сырого протеина. – М: Стандартинформ, 2011, 18 с.
- [7] ГОСТ 13586.5-93 Зерно. Метод определения влажности. – М: Стандартинформ, 2009, 8 с.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ОБЛАСТИ ЭНЕРГЕТИКИ,
ТОПЛИВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, ПОЖАРНОЙ
БЕЗОПАСНОСТИ**

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ КОНТРОЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ ПАРАМЕТРОВ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Демьянов А. А., Цурко А. А.

ФГУП "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии НИИМ им. Д. И. Менделеева"
19005, Россия, г. Санкт-Петербург, пр-кт. Московский, д.19, ФГУП «ВНИИМ»
тел.: +7 812 323-96-05 e-mail: A.A.Demyanov@vniim.ru, A.A.Tsurko@vniim.ru

Научно-исследовательская лаборатория государственных эталонов и научных исследований в области обеспечения единства измерений вязкости и плотности ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» (НИЛ 2302) является хранителем Государственного первичного эталона единицы кинематической вязкости жидкости (ГЭТ 17-96) и Государственного первичного эталона единицы плотности (ГЭТ 18-2014), а также аккредитована на:

- проведение калибровки и поверки средств измерений вязкости и плотности жидкостей;
- проведение испытаний с целью утверждения типа средств измерений вязкости и плотности;
- аттестацию и изготовление стандартных образцов состава и свойств различных жидкостей, в том числе нефти и нефтепродуктов;
- проведение аттестации испытательного оборудования для метрологического обеспечения характеристик средств измерений;
- разработку и аттестацию методик измерений плотности, вязкости и влагосодержания нефти и нефтепродуктов.

Сегодня НИЛ 2302 изготавливает и аттестует 14 типов стандартных образцов, которые применяются в системе обеспечения единства измерений для:

- ▲ передачи единиц величин от государственных первичных эталонов рабочим эталонам в соответствии с поверочными схемами;
- ▲ для градуировки и калибровки средств измерений;
- ▲ для контроля метрологических характеристик средств измерений при их поверке и испытаниях, в том числе для целей утверждения типа;
- ▲ для оценивания и контроля точности измерений, выполняемых по методикам измерений, при их разработке, аттестации и применении;
- для аттестации испытательного оборудования;
- для контроля качества проведения измерений (испытаний, анализов) при аккредитации лабораторий и при инспекционном контроле за их деятельностью.[1, 2]

Стандартные образцы, производства НИЛ 2303, опираются на эталонную базу ВНИИМ, являются носителями достоверной информации о физико-химических свойствах и составе различных контролируемых веществ, таких как вязкость, плотность, абсолютное давление насыщенных паров, массовая доля воды в нефти и нефтепродуктах и др.

ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Каталог «Стандартные образцы нефти и нефтепродуктов ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». – СПб.
- [2] Лаборатория госэталонов в области измерений плотности и вязкости жидкостей / ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» [сайт] URL: www.lab2302.ru.

О ХОДЕ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА КАМЕННОГО УГЛЯ

Голынец О.С., Эпштейн С.А.

¹ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
тел. 8(343) 350-60-63, e-mail: lab241@uniim.ru

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
119049, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, НИТУ «МИСиС»
тел: (499) 230-24-49, e-mail: apshtein@yandex.ru

Уголь – органоминеральная горная порода, разнообразные свойства которой определяют возможность его использования как для энергетики, так и для различных технологических целей.

Активные исследовательские работы по изучению состава и свойств ископаемых углей различных месторождений проводятся на протяжении последних ста лет. Одной из ключевых характеристик углей является содержание в них влаги. Поскольку уголь обладает развитой площадью поверхности и имеет высокую адсорбирующую способность, его влагосодержание в процессе добычи, переработки и хранения может существенно изменяться, а основные характеристики, определяющие качество угля и его потребительские свойства, такие как содержание углерода, серы, выход летучих веществ, теплота сгорания, пересчитывают в практике на «сухое вещество» (за вычетом влаги).

Ряд исследований по проверке сопоставимости результатов определения влаги в углях, полученных разными методами, были выполнены на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2013 [1] и изложены в работах [2, 3].

Проведенный анализ стандартов и научно-технической литературы, посвященных проблеме влаги в углях, детальное экспериментальное изучение особенностей методов и, наконец, неуклонно возрастающие объемы технических анализов углей при их добыче, транспортировке и переработке, а также современные требования к достоверности и экспрессности методик определения влаги привели к разработке межгосударственного стандарта «Угли бурые, каменные, антрацит. Инфракрасный термогравиметрический метод определения общей влаги» [4]. Для оценки показателя точности измерения содержания влаги предусмотрено использование методик сравнения – стандартизованных методик воздушно-тепловой сушки.

В настоящее время, согласно базе данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, номенклатура стандартных образцов состава угля крайне скудна и обеспечивается в основном стандартными образцами утвержденных типов (далее – ГСО), произведенными ОАО «Западно-сибирский испытательный центр». При этом среди имеющихся ГСО отсутствуют стандартные образцы с аттестованной характеристикой содержания влаги, даже представленной в качестве дополнительного показателя.

Усилиями специалистов лаборатории влагометрии и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» и Лаборатории физико-химии углей Московского Горного института НИТУ МИСИС было принято решение приступить к разработке серии стандартных образцов состава угля с аттестованными характеристиками базовых показателей качества углей: содержанием углерода, серы, водорода, азота, выхода летучих веществ, зольности.

Лаборатория физико-химии углей НИТУ МИСИС имеет многолетний опыт подготовки гомогенизированных проб углей, результаты исследований их стабильности и однородности, определения химического состава углей бурых, каменных и антрацитов.

Лаборатория влагометрии и стандартных образцов ФГУП «УНИИМ» имеет разработанную высокоточную методику определения содержания азота на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 [5], а также референтные методики гравиметрического определения зольности, выхода летучих веществ и содержания серы.

Для представления показателей качества угля в пересчете на «сухое вещество» разработчики остановили свой выбор на сушке до постоянной массы при 105 °С на воздухе, что согласуется с [6]. При этом значение массовой доли влаги планируется представлять в качестве информационного показателя массовой доли влаги и устанавливать на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах (ГЭТ-173-2013).

Таким образом, разрабатываемый стандартный образец удовлетворяет требованиям по прослеживаемости, что позволит его использовать не только для градуировки инструментальных методов анализа углей и для контроля точности рабочих методик, но и в сфере государственного регулирования в области обеспечения единства измерений: при поверке и испытаниях средств измерений, а также будет упрощена процедура контроля точности результатов, получаемых в соответствии с разработанным межгосударственным стандартом «Угли бурые, каменные, антрацит. Инфракрасный термогравиметрический метод определения общей влаги», представленным ТК 426 (МТК 533) «Измерения влажности твердых веществ и материалов» на принятие в июле 2015 года.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казанцев В.В., Медведевских С.В., Собина Е.П., Медведевских М.Ю., Терентьев Г.И. Состояние и перспективы развития эталонной базы УНИИМ в области физико-химических измерений // Измерительная техника. 2014, № 11. С. 48-51.
- [2] М. Ю. Медведевских, А. С. Сергеева, М. П. Крашенинина Особенности определения влаги в бурых углях // Химия твердого топлива, 2014, № 5, С. 41–47
- [3] Медведевских М.Ю., Воробьева И.М. К вопросу определения влагосодержания бурых углей // Журнал «Уголь». 2014. № 1. С. 70-72.
- [4] Гольнец О.С., Сергеева А.С., Никонова Н.А., Эпштейн С.А., Перспективы применения инфракрасных термогравиметрических влагомеров для определения общей влаги твердого минерального топлива // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2015 г., № 3, С.118-129.
- [5] Крашенинина М.П., Медведевских М.Ю., Неудачина Л.К., Собина Е.П. Разработка эталона на основе титриметрического метода анализа и выпускаемые СО. // Сборник тезисов 4 всероссийской конференции «Аналитические приборы - 2012». Санкт-Петербург, 2012. С. 140-141
- [6] ГОСТ Р 52911-2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги

СОЗДАНИЕ МАТЕРИАЛОВ И ОЦЕНКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ

Лисиенко Д.Г.¹, Домбровская М.А.¹, Кубрина Е.Д.¹, Варкентин Н.Я.²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина
620002, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
тел: + 7 343 375-44-36 e-mail: lis-dg@yandex.ru

² АО «Чепецкий механический завод»
427600, Российская Федерация, г. Глазов, Удмуртия, ул. Белова, д. 7

Цирконий и его соединения находят широкое применение в различных областях техники, основными из которых являются атомная энергетика, электроника, химическое машиностроение. В настоящее время важным методом отделения циркония от гафния и некоторых других примесей является перекристаллизация фторцирконата калия (ФЦК), из которого восстановлением металлическим натрием при температуре 800 - 900⁰С получают порошковый металл. Оценку качества ФЦК осуществляют различными физическими методами (атомно-эмиссионным с возбуждением в дуговом или индуктивно связанном разрядах, рентгенофлуоресцентным), требующими для градуировки и контроля точности измерений стандартных образцов состава (СО), в которых установлено содержание основного компонента – циркония и ряда примесей - Al, Cr, Fe, Hf, Ti, Si, Sn. В лаборатории стандартных образцов АИЦ – Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетике УрФУ (РАЛ) по заказу АО «Чепецкий механический завод» (корпорация «ТВЭЛ») завершены работы по выпуску и испытаниям стандартного образца (СО) состава фторцирконата калия (комплект СО ФЦК) утвержденного типа, предназначенного для градуировки средств измерений, аттестации и контроля точности методик анализа ФЦК. При изготовлении СО в виде комплекта из 3-х образцов по 1 кг каждого реализована технология, основанная на введении соединений аттестуемых элементов в ФЦК специальной очистки с последующей термообработкой, измельчением и гомогенизацией. Изучено взаимодействие фторцирконата калия с различными кислотами: HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₂F₂ и установлено, что единственным растворителем примесных аттестуемых элементов, не изменяющим фазовый и молекулярный составы ФЦК, является фтороводородная кислота. Образец с максимальным содержанием примесных компонентов (СО-3) получали смешением матрицы и порций материалов, содержащих индивидуальные группы аттестуемых элементов - головных смесей (ГС), содержащих ГС-1 Hf; ГС-2 – Si; ГС-3 - Al, Cr, Fe, Ti, Sn. При синтезе головных смесей аттестуемые примесные элементы, кроме кремния, вводили в ФЦК в виде фторидных растворов, кремний – в виде водно-этанольной суспензии. После внесения растворов материалы ГС подвергли термической обработке при температуре 110⁰С. Остальные образцы комплекта готовили последовательным разбавлением «старшего» СО основой и смешением с дополнительными порциями ГС-2 для СО-2 и ГС-4, содержащей Cr, Ti, Sn, для СО-1. Композиции материалов каждого образца усредняли в цилиндрическом смесителе.

Доказано, что данная технология позволяет установить метрологические характеристики образцов по расчетно-экспериментальной процедуре в соответствии с МИ 1992-98.

Испытания СО комплекта включили установление содержания аттестуемых элементов в основе, оценивание однородности распределения примесей, стабильности состава и определение массовой доли циркония.

Результаты анализов матричного материала, выполненных в лабораториях АИЦ-РАЛ, ЧМЗ и в Лаборатории метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ на Государственном вторичном эталоне ГВЭТ 196-1-2012, хорошо согласуются между собой. В расчетах использованы значения, полученные на Государственном вторичном эталоне ГВЭТ 196-1-2012, так как результаты характеризуются большей точностью, а метод имеет низкие пределы обнаружения.

Для установления однородности в ходе разгрузки равномерно по высоте смесителя отбирали по 20 проб каждого образца. Химическая неоднородность распределения Al, Cr, Fe, Sn, Ti и Zr оценена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в качестве источника ионов, для Si – спектральным атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением с применением для обработки результатов однофакторного дисперсионного анализа.

Стабильность оценивали методом «ускоренного старения», выдерживая СО при температуре $T_3 = 300^\circ\text{C}$. Степени устойчивости материалов контролировали при сравнении полученных в одинаковых условиях аналитических сигналов, воспроизводимых от образцов до и после термической обработки.

Для определения массовой доли циркония разработана и аттестована эмиссионная методика с возбуждением спектра в индуктивно связанной плазме, основанная на компаративном сличении с раствором СО утвержденного типа состава раствора ионов циркония (ГСО 8858-2007), обеспечивающая относительную погрешность анализа не более 1,3 %.

Подтверждена согласованность образцов в комплекте при реализации методик, для метрологического обеспечения которых предназначен комплект.

Аттестованной характеристикой является массовая доля элементов (в процентах, ориентировочно): Al, Cr, Ti, - от 0,0003 до 0,003; Fe - от 0,005 до 0,04; Si - от 0,008 до 0,15; Hf - от 0,002 до 0,2; Zr - от 31 до 33. Прослеживаемость аттестованных значений СО реализована посредством применения поверенных весов, аттестованных методик измерений и ГСО 8858-2007. Срок годности экземпляра СО 20 лет, наименьшая масса образца при анализе (представительная проба) - 500 мг. Материалы СО ФЦК переданы для использования на АО «ЧМЗ».

НОВЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ КАЛОРИМЕТРИИ СЖИГАНИЯ

Корчагина Е. Н., Прудаев М. Б., Мишина К. А.

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

В настоящее время развитие международного сотрудничества и повышение конкурентоспособности национальной продукции – стратегическая задача экономической политики России. Для подтверждения качества продукции, которое является одним из главных факторов конкурентоспособности, необходимо взаимное признание результатов проводимых испытаний и исследований при взаимодействии на интернациональном уровне, что обеспечивается установлением системы технического регулирования, гармонизированной с международным законодательством.

Работа по созданию СО направлена на реализацию требований Федеральных законов № 184-ФЗ «О техническом регулировании» и № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений», а также требований стандартов, документов и правил деятельности аккредитованных испытательных лабораторий и технических регламентов (в частности, о требованиях к углям и продуктам их переработки; к бензинам, дизельному топливу и мазутам; к сжиженным углеводородным газам; о безопасности аппаратов, работающих на газообразном топливе).

СО состава и свойств твердых, жидких и газообразных топлив предназначены для оперативного контроля достоверности и точности результатов измерений качественных параметров энергоносителей, для контроля правильности градуировки или для контроля правильности используемой методики измерения, а также могут быть использованы в качестве арбитражных средств. Применение стандартных образцов является одной из форм экспериментальной проверки компетентности лабораторий, может служить средством повышения и управления качеством результатов испытаний в лабораториях, а также использоваться при оценке пригодности применяемых методик испытаний [1].

На базе лаборатории калориметрии ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (ВНИИМ) разрабатываются стандартные образцы (СО) свойств энергоносителей, в частности, энергии сгорания с прослеживаемостью к находящемуся во ВНИИМ первичному эталону единиц энергии сгорания (ГЭТ 16-2010). Разработка ведется в двух основных направлениях:

1. разработка многопараметрических СО на основе углей;
2. разработка СО на основе жидких углеводородов, в частности, на основе n-додекана, а также темных и светлых нефтепродуктов.

Основные задачи состоят в выборе веществ, предназначенных на роль СО, создании однородного по составу материала, в исследовании его стабильности и определении условий его хранения и применения, срока годности.

1 Многопараметрические СО на основе углей

Анализ существующей практики и прогнозирование производственной потребности лабораторий теплоэнергетических, угольных и металлургических предприятий показал их заинтересованность в СО состава и свойств различных типов углей, аттестованных по одному или нескольким параметрам, так как ассортимент имеющихся зарегистрированных стандартных образцов не удовлетворяет потребности потребителей, поскольку не отражает всего диапазона параметров, присущих угольной продукции России.

При выборе материала для создания СО угля необходимо учитывать, что оптимальным является образец, близкий по своим характеристикам к анализируемому объекту. Однако исследования показали, что все угли в зависимости от состава исходного растительного материала и степени метаморфизма характеризуются нестабильностью одной из важных коммерческих характеристик – удельной энергии сгорания (калорийности), а также выхода летучих веществ. В лаборатории калориметрии ВНИИМ проводились исследования стабильности качественных параметров антрацита (марки А) и каменных углей различных марок: тощий (Т), слабоспекающийся (СС), газовый (Г), газовый жирный отощенный (ГЖО) и другие, как исходного материала для создания СО. Было установлено, что антрацит, относящийся к углям высокой стадии метаморфизма, обладающий устойчивостью к процессам окисления и имеющий низкий выход летучих веществ: от 1,5 % до 9,0 %, является наиболее стабильной формой. В 2009 году лаборатория калориметрии ВНИИМ разработала и утвердила ГСО состава и свойств антрацита № 9428-2009 (АН-ВНИИМ), который впоследствии был внесен в реестр межгосударственных СО (МСО 1739:2011).

Тем не менее, в промышленности сохраняется высокий спрос на СО с другими диапазонами исследуемых параметров. Поэтому в качестве материала были рассмотрены также и другие угли, обладающие достаточно высокой стабильностью. Для создания СО был выбран уголь марки Т, относящийся, как и антрацит, к первой группе устойчивости к процессам окисления [2]. Все аттестуемые показатели выбранного материала, их значения и предварительная оценка границ абсолютной погрешности приведены в Таблице 1.

Таблица 1: Характеристики многопараметрического СО на основе угля марки Т

Аттестуемый показатель	Единица измерения	Аттестованное значение*, X	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения (при P=0,95)**
Высшая удельная энергия сгорания, Q_S^d	кДж/кг	32167	± 40
Зольность, A^d	%	8,6	± 0,1
Массовая доля общей серы, S_t^d	%	0,26	± 0,04
Выход летучих веществ, V^d	%	8,5	± 0,1
*- все значения указаны на сухое состояние топлива по ГОСТ 27313-95			
**- соответствует расширенной неопределенности U при коэффициенте охвата k=2			

Разработка и аттестация многопараметрического СО на основе угля марки Т проводилась в соответствии с ГОСТ 8.315-97 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения». Аттестованное значение высшей удельной энергии сгорания получено на Государственном первичном эталоне единиц энергии сгорания (ГЭТ 16-2010). Аттестация образца по зольности, массовой доле общей серы и выходу летучих веществ проводилась с помощью метода межлабораторной метрологической аттестации в соответствии с ГОСТ 8.532-2002 «Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ». При аттестации об-

разца по зольности и массовой доле общей серы использовались результаты 63-х лабораторий, а при аттестации по выходу летучих веществ – 43-х лабораторий. Оценка неопределенности от нестабильности производилась по Р 50.2.058-2007 «Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов», при этом статистически значимого изменения параметров за период исследования стабильности обнаружено не было. Оценка однородности проводилась по ГОСТ 8.531-2002 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности».

2 СО на основе н-додекана

Лаборатория калориметрии ВНИИМ, осуществляющая деятельность по разработке, испытанию и внедрению СО в области калориметрии сжигания в целях обеспечения единства измерений на основе применения указанных СО, с 2013 года проводит научно-исследовательскую работу по изучению ряда жидких веществ в качестве основы для создания СО энергии сгорания. В ходе работы оценивалась стабильность изучаемых веществ в нормальных условиях, их летучесть, гигроскопичность и другие параметры. По результатам оценки в качестве оптимального материала для разработки СО был выбран высокочистый н-додекан.

Таблица 2: Результаты измерений высшей энергии сгорания н-додекана

Модель калориметра (инсти-тут)	АБК-1В (ВНИИМ)	АБК-1В (ВНИИМ)	ИКА С 6000 (ВНИИМ)	ИКА С 6000 (ВНИИМ)	Part 6200 (PTB)		ИКА С 5000 (PTB)	
Тигель	Кварцевый	Металлический	Кварцевый	Кварцевый	Кварцевый		Кварцевый	
Режим измерений	Изопериболический	Изопериболический	Изопериболический	Адиабатический	Изопериболический		Адиабатический	
Метод измерений	ИСО 1928	ИСО 1928	ИСО 1928	ИСО 1928	ИСО 1928	DIN 51900	ИСО 1928	DIN 51900
Средний результат, кДж/кг	47466	47586	47484	47422	47413	47438	47328 47273	47392
СКО, %	0,05	0,07	0,05	0,09	0,04	0,04	0,11 0,11	0,05

Н-додекан представляет собой алкан линейного строения и используется в промышленности как растворитель и компонент керосиновых топлив, а также как СО для газовой хроматографии. ГОСТ 147-2013 предлагает использование н-додекана в качестве вспомогательного вещества при сжигании топлив [3]. Однако в настоящее время на рынке отсутствуют стандартные образцы, аттестованные по удельной энергии сгорания. При этом важно отметить, что н-додекан обладает высокой стабильностью параметров, низкими значениями гигроскопичности, летучести и температуры плавления, достаточно высокой температурой вспышки, что делает его перспективным материалом не только для использования в качестве вспомогательного вещества в калориметрии, но и как многопараметрический СО для нефтехимии и нефтепереработки.

С целью предварительной оценки калорийности н-додекана в лаборатории калориметрии ВНИИМ на различных бомбовых калориметрах были проведены измерения его удельной энергии сгорания. В качестве образца использовался эталонный додекан с массовой долей основного компонента не менее 99,9 %. Результаты измерений приведены в таблице 2, где также представлены результаты измерений высшей энергии сгорания н-додекана, полученные в национальном метрологическом институте Германии (РТВ) [4].

Анализ результатов показал, что наиболее полное сгорание н-додекана достигается при использовании металлического тигля, что, соответственно, и приводит к увеличению значения удельной энергии сгорания. В ходе дальнейших исследований н-додекана на государственном первичном эталоне единиц энергии сгорания (ГЭТ 16-2010) полученные данные будут уточняться. Предполагается также проведение аттестации н-додекана по плотности и вязкости на соответствующих государственных эталонах ВНИИМ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М., 2012, 36 с.
- [2] Алехнович А.Н. Характеристики и свойства энергетических углей. Челябинск: Цицеро, 2012. 549 с.
- [3] ГОСТ 147-2013. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и расчет низшей теплоты сгорания. М., 2014, 44 с.
- [4] Progress in calorimetric measurements in PTB [Электронный ресурс] // European Association of National Metrology Institutes (EURAMET) [сайт]. URL: http://www.euramet.org/index.php?eID=tx_nawsecured1&u=0&g=0&t=1439934720&hash=aa139c4df8288d60115ca361c3f9f19af9f3d201&file=uploads/media/3-Euramet_TC-T_TPM_-_2013-04-10_-_PTB_S_Sarge_vf.pdf (дата обращения 05.06.2015).

**АКТУАЛЬНОСТЬ РАЗРАБОТКИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ
ОБРАЗЦОВ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ РЕЕСТРА
ОГНЕЗАЩИТНЫХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ,
ПРОШЕДШИХ ИДЕНТИФИКАЦИЮ В НАЦИОНАЛЬНОМ СОЮЗЕ ОРГАНИЗАЦИЙ
В ОБЛАСТИ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ (НСОПБ)**

Пятов А.Л.

Национальный союз организаций в области обеспечения пожарной безопасности
115088, Российская Федерация, г. Москва, ул. Шарикоподшипниковская, д. 4, НСОПБ
e-mail: alpyatov@mail.ru

В настоящее время средства огнезащиты проходят в России процедуры обязательной сертификации на соответствие требованиям Федерального закона от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности». Производители и поставщики сертифицируют свою продукцию в обязательном порядке. Однако известно, что на рынке продолжают работать органы по сертификации, нарушающие правила сертификации.

У недобросовестных поставщиков и производителей есть возможность поставлять на российский рынок средства огнезащиты, несоответствующие обязательным требованиям пожарной безопасности.

Результаты проявляются при пожарах крупных производственных объектов и складов готовой продукции.

Решить проблему может идентификация средств огнезащиты, примененных на конкретном объекте. Идентификация состоит в сравнении уникальных характеристик огнезащитных веществ и материалов, произведенных изготовителем и прошедших сертификацию, с характеристиками продукции, примененной на конкретном объекте защиты. По результатам специальных испытаний можно подтвердить (или опровергнуть) принадлежность средств огнезащиты к тому типу огнезащитных материалов, что производится изготовителем. В этом случае сразу можно понять, кто недобросовестен – производитель, поставщик или производитель работ. После окончания работ по нанесению огнезащитного состава заказчик работ за небольшую плату может проверить, что реально нанесли для огнезащиты объекта, разбавлен огнезащитный состав или нет. Органы государственного пожарного надзора (ГПН) также смогут контролировать, что нанесено на конкретном объекте.

Для того, чтобы каждая подобная проверка не сопровождалась запросами у производителя образцов огнезащитных веществ и материалов, их пересылкой через всю страну, необходим единый Реестр огнезащитных веществ и материалов, стандартные образцы огнезащитных веществ и материалов производителя. Это необходимо в целях повышения уровня пожарной безопасности объектов защиты, обеспечения конкурентоспособности добросовестных производителей средств огнезащиты, а также организаций проводящих огнезащитные работы.

На заседании рабочей группы НСОПБ по вопросам огнезащиты строительных конструкций, инженерных систем и материалов ещё в июне 2012 года было принято решение о создании «Реестра огнезащитных веществ и материалов, прошедших идентификацию». В состав рабочей группы вошли представители производителей огнезащитных составов и работ по огнезащите (ООО «Строительство Качество Безопасность», ООО «Брандтрейд», ОАО «Тизол», ООО НТЦ «Пожарные инновации», ЗАО «Компания «Эликон», ООО «ПТК «А+В», ЗАО «НПП Рогнеда», ООО «НПФ «Вермикулит-Сервис», ООО фирма «ЛОВИН-огнезащита»,

ООО «БрандМастер», ООО «Квазар» и др.) и представители МЧС России (ФГБУ СЭУ ФПС ИПЛ по Республики Башкортостан и Московской области, ФГБУ ВНИИПО МЧС России, Академия ГПС МЧС России), а так же руководители ряда органов по сертификации.

Созданный за 2 года НСОПБ Реестр включает в себя сведения об огнезащитных веществах и материалах, предназначенных для обеспечения требуемых пределов огнестойкости строительных конструкций.

Основные задачи Реестра огнезащитных веществ и материалов:

- регистрация сведений об огнезащитных материалах, прошедших идентификацию, и их производителях;
- хранение и обеспечение достоверности информации, находящейся в Реестре;
- хранение образцов материалов, прошедших идентификацию;
- обеспечение сравнительного анализа идентификационных признаков представляемых материалов с хранящимися в базе данных признаками, в том числе с образцами материалов.

В Реестр включается информация на материалы твердые (в том числе сыпучие) и жидкие. Включение материалов в Реестр добровольное и имеет целью информировать потребителей о высоком качестве материалов, возможности их идентификации и прослеживаемости качества огнезащитных работ (услуг), а также соответствие применяемых материалов на всех этапах жизненного цикла объекта защиты установленным требованиям.

Пользователями Реестра являются:

- а) Федеральные органы исполнительной власти;
- б) потребители огнезащитных материалов всех форм собственности;
- в) поставщики огнезащитных материалов;
- г) иностранные представительства, заинтересованные в продвижении на рынке России продукции своих фирм.

В настоящее время, Реестр находится на сайте НСОПБ в общем доступе, содержит уникальные цифровые и качественные характеристики, присущие только испытанным образцам продукции, а также сведения об организациях, производящих и реализующих конкретные средства огнезащиты. Таким образом, заинтересованный потребитель, производитель, надзорный орган, специалист инструментального контроля в любом субъекте Российской Федерации имеет возможность установить достоверность огнезащитных материалов и принять соответствующие меры. Готовится рассмотрение рабочей группой НСОПБ по вопросам огнезащиты строительных конструкций, инженерных систем и материалов возможность проведения работ для получения образцами, на которые предприятия имеют Свидетельство Реестра материалов, прошедших идентификацию, и которые могут рассматриваться в качестве стандартных образцов предприятия (СОП), статуса государственных стандартных образцов (далее - ГСО), после прохождения установленных метрологических процедур.

Работу по разработке нормативной базы Реестра материалов, прошедших идентификацию, и внесению СОП для огнезащиты строительных конструкций в Реестр ГСО планируется проводить с участием ФГУП «УНИИМ» и других организаций – членов ТК 001 «Производственные услуги» с необходимой разработкой соответствующих проектов национальных и межгосударственных стандартов. Постановка такой тематики для развития направлений деятельности рабочей группы НСОПБ позволит рассмотреть вопросы метрологического обеспе-

чения промышленной и пожарной безопасности в части огнезащиты, выработать научно-методические подходы в области метрологического обеспечения современных технологий на основе применения стандартных образцов, разработки, испытаний и внедрения ГСО, предназначенных для воспроизведения, хранения и передачи характеристик состава или свойств огнезащитных веществ и материалов, а также для применения таких ГСО при калибровке средств измерений огнезащитных характеристик на объекте защиты. Анализ и прогнозирование потребностей в стандартных образцах для пожарной безопасности могут быть обеспечены рабочей группой НСОПБ по вопросам огнезащиты строительных конструкций, инженерных систем и материалов с учетом широкого представительства в ней специалистов МЧС России, производителей огнезащитных веществ и материалов.

Сегодня актуальна разработка документов, устанавливающих требования к созданию, определению метрологических характеристик стандартных образцов огнезащитных веществ и материалов, применению стандартных образцов в рамках производства и научно-технической деятельности по идентификации, сличения стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов Реестра НСОПБ под методическим руководством ФГУП «УНИИМ».

Информационное обеспечение промышленных предприятий и организаций, заинтересованных в качественной огнезащите строительных конструкций, об утвержденных типах стандартных образцов, нормативно-правовых актах Российской Федерации, нормативных и технических документах по вопросам разработки, испытаний и применения стандартных образцов огнезащитных веществ и материалов может осуществляться в ФГУП «УНИИМ», на информационных порталах Росстандарта и МЧС России, а также НСОПБ, его филиалов и представительств.

Учитывая тесные контакты НСОПБ с Госстандартами Республики Беларусь и Республики Казахстан, МЧС РБ и МЧС РК, а также опыт работ с производителями огнезащитных веществ и материалов на территории союзных государств необходимо их участие в международном сотрудничестве по вопросам разработки, испытаний, производства, метрологического обеспечения и применения стандартных образцов огнезащитных веществ и материалов в рамках Евразийского экономического союза.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ ЗОЛЬНОСТИ И НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ТВЁРДОГО ТОПЛИВА – МЕТОДИКА АТТЕСТАЦИИ ПО ПРОЦЕДУРЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ

Савёлов В.Д.

АО «Казчерметавтоматика»
100004, респ. Казахстан, г. Караганда, ул. Рыбалко, д. 1а
e-mail: vdsavyolov@yandex.ru

Контроль твёрдого топлива (уголь, продукты его обогащения, кокс) с целью определения его качества является важнейшей задачей для энергетики, угольной, металлургической, химической и других отраслей промышленности, где применяется твёрдое топливо.

Зольность – один из основных качественных показателей твёрдого топлива. Для контроля зольности используют в основном механизированное или ручное опробование, конечным этапом которого является чаще всего лабораторный анализ. Такой метод контроля обладает рядом существенных недостатков:

- большая продолжительность анализа, исключая возможность использовать результаты анализа для оперативного управления технологическим процессом;
- низкая представительность результатов контроля и высокая трудоёмкость;
- ошибки, возникающие на стадиях отбора, разделки и подготовки пробы в несколько раз превосходят погрешности термовесового (термогравиметрического) метода анализа;
- высокая стоимость и громоздкость технологического оборудования для проведения автоматического отбора, сокращения, измельчения и доставки проб для анализа [1].

По этим причинам широкое применение получили приборы для автоматического и непрерывного контроля зольности на основе ядерно-физических методов и, в частности, с использованием закрытых радионуклидных источников ионизирующего излучения – радионуклидные золомеры и золомеры-плотномеры (далее по тексту золомеры). Они нашли применение при измерении зольности углей (бурых, каменных углей и антрацита), продуктов обогащения и переработки угля (угольных концентратов, промпродукта, кокса). В основу методов контроля с использованием источников ионизирующего излучения положены различные эффекты взаимодействия излучений (бета, рентгеновского, гамма, нейтронного) с контролируемым материалом [2-5].

Золомеры с наименованиями – радиоизотопный прибор контроля топлива в потоке (РКТП), устройство контроля зольности угля изотопное (УЗПИ), золомер радиоизотопный конвейерный (ЗРК), радиоизотопный измерительно-вычислительный комплекс (РИВК) разработаны и выпускаются в ряде стран СНГ, в частности в Российской Федерации, Украине и Республике Казахстан [6-9].

Дальнейшее совершенствование золомеров, с целью повышения точности измерений разработанных и разрабатываемых приборов, сопровождается ростом требований к эталонам, предназначенным для градуировки и поверки золомеров при их выпуске с завода-изготовителя и эксплуатации.

Градуировка и поверка золомеров производится с применением стандартных образцов зольности и насыпной плотности (СО), приготавливаемых из натурального топлива, физико-

химический состав которых соответствует составу контролируемого топлива применяемого конкретным предприятием. Погрешность аттестации характеристик СО определяется погрешностью методов определения зольности [10] и насыпной плотности [11], а также включает в себя погрешность от неоднородности приготовленных СО. Суммарные погрешности аттестации характеристик СО находятся в интервалах: для зольности – от 0,3 % до 0,7 %; для насыпной плотности – от 0,2 до 0,3 кг/м³. Кроме того, недостатком таких СО является пространственная нестабильность аттестованных характеристик во времени, обусловленная перемещением отдельных частей СО при применении.

Известны СО, предназначенные для поверки и градуировки нейтронных влагомеров и влагомеров-плотномеров кокса, принцип построения которых основан на использовании химически чистых веществ и материалов, адекватных по своим физико-химическим и ядерно-физическим свойствам натуральному коксу [12]. Вещества и материалы размещают в виде элементарных ячеек упорядоченно распределенных и зафиксированных в пространстве, что позволяет имитировать структуру и свойства натурального топлива с заданной однородностью и стабильностью. Для установления аттестованных значений такого СО используется методика, основанная на расчётно-экспериментальной процедуре приготовления СО. При проведении экспериментальных исследований СО используется метод прямых измерений массы и геометрических размеров элементарных ячеек. Очевидно, что в этом случае погрешность аттестованных значений характеристик СО будет зависеть от погрешности образцовых средств измерений массы и длины. При необходимости, применяя при аттестации средства измерений с повышенной точностью, можно значительно уменьшить погрешность аттестованных характеристик СО «искусственного» топлива по сравнению с аттестованными характеристиками СО, выполненными из натурального топлива.

Преимуществами СО, приготовленных из эквивалентных заменителей натурального вещества, являются: долговечность, стабильность воспроизведения аттестованных значений в течение длительного времени, однородность по объёму СО, относительная простота в изготовлении, возможность многократного тиражирования СО с идентичными метрологическими характеристиками, а также высокая точность воспроизведения характеристик.

В АО «Казчерметавтоматика» были разработаны и изготовлены ГСО зольности и насыпной плотности твёрдого топлива (уголь и продукты его обогащения; комплект), аттестация которых была проведена по методике на основе расчётно-экспериментальной процедуры приготовления.

ГСО состоит из шести стандартных образцов СО-1–СО-6. Стандартный образец представляет собой систему одинаковых элементарных ячеек, образующих пространственную решётку и содержащих углерод (графит), имитирующий сгораемую часть топлива, алюминий и железо в виде стержней и трубок, имитирующих элементы золообразующей части твёрдого топлива, а также полиэтилен, имитирующий влажность. Ячейки заключены в стальную оболочку в виде размером 380x162x162 мм. Масса стандартного образца не превышает 15 кг.

Аттестация стандартного образца (далее СО) предусматривает изготовление, экспериментальные исследования и установление его метрологических характеристик. Изготовление СО производится одновременно с экспериментальными исследованиями.

Изготовление СО включает в себя обработку до необходимых масс и размеров графитовых блоков, алюминиевых пластин, стальных стержней и полиэтиленовых полосок. Графитовые блоки изготавливают в виде прямоугольных параллелепипедов, в которых просверливают

ются отверстия, значения диаметров отверстий и межцентровые расстояния для каждого СО определяют до сверления путём предварительного расчёта. Из алюминиевой фольги, имеющей толщину 0,1 мм, нарезают прямоугольные пластины. Из стальной проволоки диаметром 0,3 мм нарезают стержни заданной длины. Количество пластин, стержней и полосок для каждого СО устанавливаются экспериментально. В дальнейшем стальные стержни, алюминиевые пластины и полиэтиленовые полоски, предварительно скрученные в трубки помещают в просверленные отверстия графитовых блоков СО.

При экспериментальных исследованиях проводят измерения масс и размеров составных частей элементарных ячеек СО: графита, алюминиевых пластин, стержней из стали и полиэтиленовых полос.

Установление метрологических характеристик СО заключается в определении расчётным путём по результатам экспериментальных исследований значений основных и дополнительных метрологических характеристик СО, а также определение погрешности установления значений характеристик СО с учётом неоднородности.

В таблице 1 приведены результаты экспериментальных исследований комплекта СО, включающие в себя установленные основные характеристики и погрешности их определения. Погрешности определения дополнительных характеристик СО носят справочный характер.

Таблица 1: Результаты экспериментальных исследований комплекта СО

Индекс ГСО	Зольность, %		Насыпная плотность, кг/м ³		Содержание железа в золе, %		Влажность, %	
	A ^d	ΔA ^d	ρ	Δρ	C ^{Fe}	ΔC ^{Fe}	W	ΔW
1	5,08	0,04	809	0,56	13,52	0,31	0,00	0,00
2	5,21	0,02	1297	1,64	13,21	0,15	2,18	0,01
3	12,69	0,03	890	1,16	13,14	0,10	0,00	0,00
4	19,75	0,02	1200	1,26	3,15	0,04	0,00	0,00
5	27,57	0,03	1089	1,45	13,29	0,03	0,00	0,00
6	34,93	0,02	1198	1,76	13,54	0,02	0,00	0,00

Комплект СО зарегистрирован в Государственных реестрах утверждённых типов ГСО Российской Федерации [13] и Республики Казахстан [14], а также получил признание в качестве межгосударственного стандартного образца и был зарегистрирован в реестре МСО [15].

Аттестуемыми характеристиками ГСО являются зольность и насыпная плотность. ГСО обеспечивает интервалы допускаемых аттестованных значений:

- зольности, % от 5,0 до 35,0;
- насыпной плотности, кг/м³ от 800,0 до 1300.

Границы допускаемых значений абсолютных погрешностей аттестованных значений ГСО при доверительной вероятности P=0,95:

- зольности, % 0,08;
- насыпной плотности, кг/м³ 5,0.

Дополнительные характеристики ГСО: Содержание железа (массовое отношение железа), влажность (массовое отношение влаги). Содержание железа в золе в диапазоне от 0 % до 15 %. Влажность в диапазоне от 0 % до 5 %.

Периодичность аттестации ГСО один раз в 5 лет. Один раз в шесть месяцев проводятся исследования стабильности ГСО, которые заключаются в периодическом контроле массы и размеров конструктивных элементов, выбранных методом случайного отбора при его изготовлении и хранящихся в условиях эксплуатации ГСО.

ГСО в качестве рабочего эталона 1-го разряда применяется в Государственной поверочной схеме для средств измерений зольности и насыпной плотности твёрдого топлива [16].

Нормативными документами, определяющими необходимость применения ГСО, являются межгосударственные стандарты, а также методики поверки эталонов, образцовых и рабочих средств измерений зольности и насыпной плотности твёрдого топлива [17-19].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Муканов Д.М., Рящиков В.И. Методы и приборы непрерывного контроля зольности твёрдого топлива в технологических потоках. – Алма-Ата: КазНИИНТИ, 1989, 62 с.
- [2] Онищенко А.М., Грабов П.И. Радиоизотопные методы и приборы контроля зольности угля // Кокс и химия. – 1980, №10, с. 7-15.
- [3] Старчик Л.П., Пак Ю.Н. Ядерно-физические методы контроля твердого топлива. – М.: Наука, 1985, 223 с.
- [4] Рящиков В.И., Домбровский В.П., Савёлов В.Д. Радиоизотопный прибор для контроля зольности продуктов обогащения угля // Кокс и химия. – 1990, №7, с. 31-32.
- [5] ГОСТ 32171-2013 Приборы радионуклидные для контроля зольности твёрдого топлива в потоке. Типы и основные параметры. – Минск, 2013, 8 с.
- [6] Михайлов Г.И., Давыдов М.В. О контроле зольности и влажности угля. – Приборы и системы управления, 1998, №6, с. 56-58.
- [7] Новиков Е.П. Изотопное устройство УЗПИ для контроля зольности углей в потоке // Е.П. Новиков, Хищенко В.Ф., Попович В.М., Гончарова Г.А // Информационный листок. – Республиканское информационное объединение УКРНТИ, Луганский ЦНТИ, Луганск, 1991, 6 с.
- [8] Савёлов В.Д. Золомер радиоизотопный конвейерный ЗРК-7644 // Информационный листок №149-94. – КазгосНИНТИ министерства науки и новых технологий РК, Карагандинский ЦНТИ, Караганда, 1994, 4 с.
- [9] № KZ.02.02.00047-2002 Комплекс радиоизотопный измерительно-вычислительный РИВК-1 // ОАО «Казчерметавтоматика», г. Караганда, Республика Казахстан.– Государственный реестр средств измерений Республики Казахстан.
- [10] ГОСТ 11022-75 Угли бурые, каменные, антрацит и сланцы горючие. Метод определения зольности. – М.: Издательство стандартов, 1986, 6 с.
- [11] ГОСТ 25927-83 Кокс каменноугольный. Метод определения насыпной плотности в малом контейнере. – М.: Издательство стандартов, 1984, 4 с.
- [12] МСО 1564:2009. СО влагосодержания и насыпной плотности доменного кокса (комплект) // ФГУП «УНИИМ», АО «Казчерметавтоматика». – Реестр МСО состава и свойств веществ и материалов.
- [13] ГСО 6451-2003. ГСО зольности и насыпной плотности твёрдого топлива (уголь и продукты его обогащения) // АО «Казчерметавтоматика». – Государственный реестр утверждённых типов стандартных образцов Российской Федерации.
- [14] KZ.03.01.00091-2009. ГСО зольности и насыпной плотности твёрдого топлива (уголь и продукты его обогащения) (комплект СО-1 – СО-6) // АО «Казчерметавтоматика» – Реестр государственной системы обеспечения единства измерений (Раздел 3 «Утвержденные типы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов») Республики Казахстан.
- [15] МСО 1697:2010. СО зольности и насыпной плотности твёрдого топлива (уголь и продукты его обогащения) (комплект СО-1 – СО-6) // АО «Казчерметавтоматика». – Реестр МСО состава веществ и материалов.
- [16] ГОСТ 8.604-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений зольности и насыпной плотности твёрдого топлива. – Минск, 2011, 8 с.
- [17] ГОСТ 32172-2013 Приборы радионуклидные для контроля зольности твёрдого топлива в потоке. Общие технические требования и методы испытаний. – Минск, 2013, 17 с.
- [18] ГОСТ 8.642-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Золомеры и золомеры-плотномеры радионуклидные твёрдого топлива. Методы и средства поверки. – Минск, 2014, .20 с.

[19] ГОСТ 8.643-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Золомеры и золомеры-плотномеры радионуклидные твёрдого топлива. Методика выполнения измерений. – Минск, 2014, 16 с.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ЯДЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО АНАЛИЗА: ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЕ

Теллин А.И.¹, Лещенко Ю.И.¹, Кушнир Ю.А.¹, Кремер А.В.¹, Романовский В.С.¹,

Терентьев Г.И.², Ким Н.А.²

ОАО «Государственный научный центр –
Научно-исследовательский институт атомных реакторов»
433510, Российская Федерация, Ульяновская область, г. Димитровград-10
e-mail: aitellin@niar.ru

2ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, e-mail: terentiev@uniim.ru

Стандартные образцы (СО) ядерных материалов (ЯМ) находят широкое применение в атомной энергетике, промышленности и в других отраслях народного хозяйства при контроле ядерных материалов в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений при осуществлении деятельности в области использования атомной энергии [1].

В целях учёта и контроля ЯМ при определении характеристик ЯМ (массовой доли изотопов) используют два вида измерений:

- на этапе изготовления различных композиций ЯМ применяют отбор проб, разрушающий анализ этих проб проводят традиционными в аналитической химии методами;
- на этапе контроля ЯМ в изделиях измерения характеристик ЯМ проводят методами неразрушающего анализа по регистрируемому гамма- или нейтронному излучениям.

Стандартные образцы ядерных материалов по своему применению можно разделить на два вида: делимые СО (в виде порошка, монолитного материала, раствора) - для разрушающего анализа и неделимые СО – изделия с ЯМ (материал делимых СО, помещенный в оболочку) для неразрушающего анализа.

Делимые образцы для разрушающего анализа ЯМ принципиально не отличаются от традиционных делимых образцов состава и свойств вещества. Например, однородность материала для этих образцов является одной из важнейших характеристик, так как она обеспечивает идентичность малых проб при использовании образца. Требования к изготовлению, аттестации и применению делимых СО ЯМ принципиально не отличаются от традиционных требований к СО состава и свойств вещества [2] безотносительно к тому, является это вещество ядерным материалом или нет.

В неделимых СО для неразрушающего анализа ЯМ изотопный состав и массу ЯМ устанавливают на стадии работ по аттестации ЯМ в виде порошка, монолитного материала, раствора методами аналитической химии. Далее, данный материал, как правило, помещают в металлическую оболочку и он, как изделие, переходит в стадию неделимого СО и выступает в качестве меры. При применении таких СО большое значение имеет учет взаимодействия проникающего излучения (гамма- или нейтронного) с оболочкой. Скорость счёта излучения, регистрируемая детектором от СО пропорциональна значению аттестуемой характеристики. И такие СО могут выступать в роли мер.

При передаче размера массовой доли изотопов и массы с помощью неделимых СО погрешность передачи выше, чем при передаче с помощью СО в виде порошков, растворов. Это обусловлено рядом причин, в том числе влиянием характеристик ЯМ и капсулы СО, технологии изготовления СО, регистрацией потока излучения. Эти обстоятельства накладывают ряд требований к проведению испытаний СО. Наряду с аттестацией СО ЯМ обязательно нужно

установить и учитывать комплекс дополнительных характеристик ЯМ и капсул, включая форму ЯМ, внутренние размеры капсулы, ее толщину, материал, наличие примесей, плотность ЯМ и т.п.

НИИАР обладает большим практическим опытом разработки и изготовления СО ЯМ для предприятий отрасли. По программе поддержки МАГАТЭ были разработаны и изготовлены СО изотопного состава и массы урана металлического (комплект ГСО ОУМ) ГСО 8433-2003. В рамках выполнения работ по международной технической помощи разработаны и изготовлены СО изотопного состава и массы плутония (комплект ГСО МП) ГСО 8400-2003, СО изотопного состава и массы урана (комплект ГСО МУ) ГСО 8401-2003, СО изотопного состава урана в диоксиде урана (комплект ГСО ОУ) ГСО 8798-2006.

В настоящее время завершены работы по разработке и изготовлению СО изотопного состава урана в диоксиде урана (комплект СО ОУ), проведены испытания в целях утверждения типа. При разработке указанного комплекта был учтён опыт разработки и использования комплекта ГСО ОУ ГСО 8798-2006. Во всех работах НИИАР по разработке СО активное участие принял ФГУП «УНИИМ».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ Р 8.609-2004 Стандартные образцы системы государственного учёта и контроля ядерных материалов (основные положения). – М: Стандартинформ, 2005.
- [2] ГОСТ 8.315-97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
В ОБЛАСТИ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ**

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СЫРЬЯ И МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА: СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ

Степановских В.В., Колпакова Е.К., Хузагалеева Р.К.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д. 13^а, ЗАО «ИСО»
тел.: +7 343 228-18-99, факс: 228-18-98 e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Институт стандартных образцов, созданный в 1963 г. как Всесоюзный институт стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО), в настоящее время – ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»), является основным разработчиком и изготовителем стандартных образцов сырья и материалов металлургического производства.

В 2013 г. институт отметил 80-летие разработки первых отечественных стандартных образцов (СО) – это были СО материалов для черной металлургии [1]. Спрос на СО зависит от состояния металлургической отрасли, а также от состояния металлопотребляющих отраслей промышленности. По данным Росстата РФ показатели 2014 г. по производству в черной металлургии следующие:

Показатель	Выпуск в 2014 г. млн. т	Изменение за год, %
Производство кокса	26,5	2,2
Выплавка чугуна	51,4	2,9
Выплавка стали	70,7	2,6
Прокат черных металлов	61,2	3,4
Производство стальных труб	11,5	13,6

Международной ассоциацией «World Steel Association» (WSA) опубликованы итоги развития мировой металлургической отрасли в 2014 г. (табл.1). По ее данным, в прошлом году было выплавлено 1,662 млрд. тонн стали, что на 1,2 % больше, чем в 2013 г. Россия входит в десятку мировых производителей стали и занимает шестое место.

Таблица 1: Основные страны – производители стали в 2014 г.

Страна	Доля в мировом производстве, %	Выплавка стали, млн. т	Изменение за год, %
1. Китай	49,5	882,7	0,9
2. Япония	6,7	110,7	0,1
3. США	5,3	88,3	1,7
4. Индия	5,0	83,2	2,3
5. Южная Корея	4,3	71,0	7,5
6. Россия	4,3	70,7	2,6
7. Германия	2,6	42,9	0,7
8. Турция	2,0	34,0	-1,8
9. Бразилия	2,0	33,9	-0,7
10. Украина	1,6	27,2	-17,1

Современная номенклатура СО, выпускаемых ЗАО «ИСО» для обеспечения деятельности горно-обогатительных и металлургических предприятий, а также предприятий машино-

строительного комплекса, включает практически все группы материалов, в том числе: *СО рудного сырья, ферросплавов, чугуна, стали, сплавов на никелевой основе, огнеупоров, шлаков, флюсов и пылевых выбросов металлургических агрегатов.*

Из 2980 типов СО утвержденного типа (ГСО), представленных в федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений Росстандарта, 419 типов ГСО (14%) – это образцы ЗАО «ИСО» [2]. Реальное количество СО значительно больше, поскольку СО для спектрального анализа выпускают в виде комплектов СО, и каждый комплект состоящий из 3 – 10 СО имеет один номер ГСО.

Методические схемы аттестации СО, применяемые в институте проверены 50-летним опытом и включают межлабораторную аттестацию и метод сравнения.

В отсутствие эталона количества вещества и достаточно надежных (и доступных!) первичных методов для определения компонентов в сложных матрицах, таких как металлургические материалы, по-прежнему единственным способом аттестации СО является *межлабораторный эксперимент (МЛЭ)* с привлечением наиболее квалифицированных аналитических лабораторий, постоянно контролирующими данные материалы. Установленные при межлабораторной аттестации значения метрологических характеристик – результат усилий специалистов аналитиков и экспертов.

В МЛЭ по аттестации разрабатываемых институтом СО ежегодно принимают участие около 80 аналитических лабораторий, в том числе лаборатории ведущих предприятий черной металлургии и машиностроительного комплекса России, Украины, Казахстана (табл. 2).

Таблица 2: Количество лабораторий, принимавших участие в МЛЭ в 2012 – 2014 гг.

Лаборатории	2012 г.	2013 г.	2014 г.
России	64	77	73
Украины	5	5	5
Казахстана	3	5	5

В МЛЭ 2014 г. принимали участие лаборатории российских предприятий следующих подотраслей: металлургическое производство – 34 (в т.ч. ферросплавные заводы - 3), горно-обогатительные комбинаты – 10, предприятия машиностроительного комплекса – 15, научно-исследовательские институты – 4.

Метод сравнения применяется при наличии в институте так называемых «СО высшей точности» (СОВТ). процедура установления метрологических характеристик включает два этапа: установление аттестуемых характеристик СО в аккредитованном испытательном аналитическом центре ЗАО «ИСО» (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510008) и испытания в 4-6 лабораториях промышленных предприятий.

В качестве примера приведем данные по установлению содержания марганца в ГСО 1377-93П стали углеродистой типа 18ЮА (УНЛ2д) методом сравнения на основе передачи измерительной информации от образца утвержденного типа 11С1а (ГСО 1070-76) в Испытательном аналитическом центре ЗАО «ИСО».

С применением методик количественного химического анализа (КХА) НДИ 01.01.02.03.18-2005 (№ ФР.1.31.2014.18819), НДИ 01.01.02.137-2013 (№ ФР.1.31.2014.17612) выполнено 4 серии измерений. В каждой серии проводит анализ в условиях повторяемости пяти-шести навесок аттестуемого СО и пяти-шести навесок СО

утвержденного типа для получения l пар сопряженных значений массовой доли элемента ($l \geq 20$) (таблица 3).

По результатам получают ряд разностей $(x_{Aj} - x_j)$. Затем вычисляют среднее значение l -разностей, а аттестованное значение оценивают по уравнению:

$$A = A_{BT} - \overline{(x_{Aj} - x_j)},$$

где A_{BT} – аттестованное значение СО утвержденного типа.

Таблица 3: Результаты определения массовой доли марганца в СО УНЛ2д

Номер серии определений N	Метод анализа	В процентах	
		11C1a x_{Aj}	УНЛ2д (x_j)
1	Фотометрический, окисление периодатом	0,266	0,281
		0,264	0,282
		0,266	0,284
		0,261	0,284
		0,267	0,284
		\bar{x}_{A1} 0,265	\bar{x}_1 0,283
		2	То же
0,263	0,298		
0,256	0,294		
0,271	0,293		
0,267	0,294		
\bar{x}_{A2} 0,264	\bar{x}_2 0,293		
3	->>-	0,261	0,280
		0,261	0,279
		0,261	0,281
		0,261	0,281
		0,260	0,280
		0,260	0,280
		\bar{x}_{A3} 0,261	\bar{x}_3 0,280
4	ICP-AES	0,269	0,283
		0,268	0,286
		0,266	0,284
		0,265	0,284
		0,261	0,285
		\bar{x}_{A4} 0,266	\bar{x}_4 0,284

Установленные метрологические характеристики СО: $(0,286 \pm 0,003)\%$.

При установлении аттестованного значения A стандартных образцов на основе передачи измерительной информации от образцов «высшей точности» контролю подлежат:

- приемлемость результатов измерений в условиях повторяемости;
- приемлемость результатов измерений в условиях внутрिलाбораторной прецизионности;

- результат воспроизведения аттестованного значения массовой доли элемента \bar{x}_{AN} в СО «высшей точности» в каждой серии измерений;

- общий средний результат воспроизведения аттестованного значения СО «высшей точности» \bar{x}_A во всех сериях измерений.

С целью дополнительного подтверждения аттестованного значения испытания установленного значения массовой доли марганца в шести аналитических лабораториях, каждая из которых выполнила четыре измерения массовой доли марганца в условиях повторяемости (табл. 4).

Таблица 4: Результаты химического анализа марганца в СО УНЛ2д

В процентах

Метод анализа	Результат, полученный в лаборатории					
	2	3	4	5	6	7
Титриметрический персульфатно-серебряный – с тиосульфатом			0,279			
– с арсенитом		0,292				
Фотометрический					0,290	
AAS	0,286			0,284		
ICP-AES						0,289
Средний результат испытаний	0,287					

Результаты испытаний СО, полученные от лабораторий с целью проверки аттестованного значения массовой доли элемента, контролируют и обрабатывают по следующей схеме:

- контролируют количество результатов испытаний и оценивает приемлемость результатов, полученных в условиях повторяемости;

- оценивают приемлемость средних результатов испытаний, полученных в условиях воспроизводимости.

- оценивают средний результат испытаний каждой организации и общее среднее всех предприятий.

В 2014 г. институтом выпущено 15 СО, в том числе 9 СО для химического анализа:

- горячебрикетированного железа Лебединского ГОКа (Р40);
- ферромарганца среднеуглеродистого типа FeMn80C20 (Ф6-1);
- литейных чугунов типа Л5 и Л3 (Ч4-1 и Ч12-1);
- 5 СО углеродистых и легированных сталей (У1м, У3к, УНЛ2д, С5д, С40д),
- а также комплект из 6 СО для спектрального анализа ЛГ70 – ЛГ75, легированных (нержавеющих, хромоникелевых) сталей типов 12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2, 08Х15Н24В4ТР по ГОСТ 5632-72.

В целом, в ЗАО «ИСО» имеет необходимые ресурсы и производственную базу. В институте решены и внедрены процедуры и методические схемы разработки и аттестации СО. Необходимая компетентность ЗАО «ИСО» подтверждена соответствующими аккредитациями. Институт имеет аккредитованный в российской системе аккредитации испытательный аналитический центр, аккредитованную метрологическую службу, признан Росстандартом в качестве провайдера МСИ. В 2013 г. институт прошел международную аккредитацию на соответствие руководству ИСО 34, как изготовитель СО.

В то же время имеется ряд проблем, которые, вероятно, следует отнести к чисто российским, и касаются они большинства разработчиков и изготовителей СО.

Документы в области СО, действующие в России в настоящее время, крайне не согласованы между собой. Достаточно отметить, что в России действуют межгосударственные стандарты (ГОСТ), национальные стандарты (ГОСТ Р), международные руководства ИСО/РЕМКО введенные в России в качестве национальных (ГОСТ Р), многочисленные рекомендации, разработанные ГССО и т.д. В указанных документах можно встретить разные определения основных терминов, касающихся СО, метрологических характеристик СО, требований к наименованию СО и др.

Введенные Федеральным законом «Об обеспечении единства измерений» и регламентированные нормативно-правовыми актами Минпромторга «испытания СО в целях утверждения типа» усложнили деятельность изготовителей СО. Для проведения таких испытаний необходима аккредитация в Российской системе аккредитации, которую следует отнести к трудоемкому и крайне затратному процессу.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К 80-летию российских стандартных образцов для черной металлургии и 50-летию Института стандартных образцов / Степановских В.В. // Стандартные образцы. 2012, №4. С 5-16.
- [2] http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/2list.aspx .

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО МЕТОДА С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АТТЕСТАЦИОННОГО АНАЛИЗА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СТАЛЕЙ

Базьянова В.В., Попкова Г.Н., Ласточкина А.Н.

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

Для аттестационного анализа стандартных образцов материалов черной металлургии, в том числе углеродистых и низколегированных сталей, применяется достаточно надежные методы гравиметрии, титриметрии, спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии, характеризующиеся невысокой селективностью, значительной продолжительностью и трудоемкостью, требующие использования больших объемов реагентов и индивидуальных приемов пробоподготовки при определении отдельных элементов.

В последнее время в аналитической практике химических лабораторий широко используется атомно-эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Данный метод обладает большими преимуществами перед любым другим методом анализа. Прежде всего, это возможность одновременного определения нескольких элементов, широкий диапазон определяемых концентраций, низкие пределы обнаружения. Градуировочные графики, связывающие содержание определяемого элемента с аналитическим сигналом, обычно линейны в интервале пяти порядков величины концентрации [1-3].

Целью данной работы была разработка методики одновременного определения целого ряда элементов в стандартных образцах углеродистых и низколегированных сталей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Измерения проводили на спектрометре iCAP 6500 DUO (производство Thermo Fisher Scientific, США).

Эксперимент был проведен при выполнении аттестационного анализа комплекта стандартных образцов сталей углеродистых и низколегированных УГ0к-УГ9к для спектрального анализа, предназначенного для градуировки средств измерений, аттестации методик измерений. Комплект состоит из 10 стандартных образцов, в которых необходимо было определить кремний, марганец, хром, никель, медь, молибден, ванадий, титан, вольфрам, ниобий, олово, алюминий и фосфор.

Перед началом работы были выбраны оптимальные условия регистрации спектров определяемых элементов, а именно свободные от наложений и имеющие наибольшую чувствительность аналитические линии элементов. Используя атласы спектральных линий, программное обеспечение прибора, были выбраны аналитические линии определяемых элементов (табл.1) [4,5].

При анализе сталей на интенсивность спектральных линий определяемых элементов существенное влияние оказывает матричный элемент - железо, являющееся основой и обладающее сложным спектром. Исследования показали, что для предотвращения существенных систематических погрешностей градуирование прибора необходимо проводить по растворам, имитирующим матричный и кислотный состав проб. Градуировочные графики, построенные для исследуемых элементов в присутствии железа, сохраняют прямолинейную зависимость во всем диапазоне определяемых содержаний.

Таблица 1: Аналитические линии элементов и интервалы определяемых содержаний

Элемент	Аналитическая линия, нм	Интервал определяемых содержаний, % масс.
Si	251,61; 288,16	0,05-2,0
Mn	257,61; 293,30	0,02-2,0
P	178,28	0,01-0,50
Cr	205,55; 267,71	0,02-2,0
Ni	221,65; 231,60	0,01-2,5
Mo	202,03; 281,61	0,005-0,5
V	292,40; 309,31; 310,23	0,002-1,5
Ti	323,45; 334,94	0,002-0,2
Cu	324,75; 327,40	0,01-1,0
Al	394,40; 396,15	0,01-0,5
Nb	316,34	0,002-0,2
Sn	189,99	0,0002-0,010
W	207,91; 239,7	0,004-1,5

Для растворения анализируемых проб была использована система HotBlock (производства Environmental Express, США), которая позволяет проводить растворение в закрытых полипропиленовых пробирках при низких температурах и малыми объемами расходуемых кислот [6]. Использовали различные способы растворения: в разбавленной азотной кислоте, в смеси соляной и азотной кислот и в смеси этих кислот с добавлением плавиковой кислоты. В результате проведенных исследований было выбрано растворение в смеси соляной и азотной кислот в присутствии небольших количеств плавиковой кислоты, обеспечивающее полный перевод элементов в раствор. Растворение проводили в полипропиленовых пробирках объемом 50 см³ при температуре 95 °С, время растворения зависело от состава пробы, обычно 1-3 часа.

Проведенные исследования позволили разработать методику одновременного определения изученных элементов в углеродистых и низколегированных сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой [7].

Разработанная методика зарегистрирована в федеральном реестре (ФР.1.31.2014.17612) и применена при аттестации кремния, марганца, хрома, никеля, вольфрама, молибдена, титана, ванадия, меди, алюминия, ниобия, фосфора и олова в государственных стандартных образцах состава углеродистых сталей. Для примера в таблице 2 приведены результаты определения элементов в образцах УГ0к-УГ3к.

Данные по воспроизведению массовой доли определяемых элементов методом ИСП-АЭС в стандартных образцах комплекта УГ0к-УГ9к не превосходят норматива контроля [8], что свидетельствует об удовлетворительной точности разработанных методик.

Таблица 2: Результаты определения элементов при аттестационном анализе углеродистых сталей методом ИСП-АЭС

Индекс СО	Элемент	Аттестованное значение, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения $\pm\Delta_{со}$, (P=0,95) %	Средний результат воспроизведения массовой доли элемента, % (N=2, n=5)	Норматив контроля для воспроизведения массовой доли элемента в ГСО $\pm\Delta$, %	
УГ0к	Si	0,244	0,005	0,237	0,007	
	Mn	0,268	0,004	0,269	0,012	
	P	0,0090	0,0005	0,0082	0,0012	
	Cr	0,596	0,004	0,583	0,015	
	Ni	0,353	0,002	0,351	0,012	
	Mo	0,052	0,001	0,0533	0,005	
	V	0,0037	0,0002	0,0034	0,0007	
	Ti	0,017	0,001	0,0167	0,002	
	Cu	0,265	0,003	0,265	0,015	
	Al	0,101	0,004	0,106	0,019	
	Nb	0,0033	0,0005	0,0027	0,0009	
	Sn	0,0043	0,0001	0,0042	0,0008	
	УГ1к	Si	1,51	0,01	1,517	0,027
		Mn	0,659	0,007	0,667	0,017
P		0,0053	0,0004	0,0051	0,0011	
Cr		0,067	0,001	0,0664	0,004	
Ni		0,190	0,002	0,188	0,008	
Mo		0,051	0,001	0,0549	0,005	
V		0,042	0,001	0,0413	0,004	
Ti		0,016	0,001	0,015	0,002	
Cu		0,096	0,001	0,0974	0,005	
Al		0,015	0,001	0,0148	0,018	
Nb		0,091	0,004	0,0923	0,008	
Sn		0,0030	0,0002	0,0024	0,0008	
W		0,074	0,002	0,0733	0,008	
УГ2к		Si	0,084	0,002	0,0820	0,005
	Mn	0,036	0,001	0,0365	0,007	
	P	0,0036	0,0003	0,0036	0,0008	
	Cr	0,034	0,001	0,0337	0,003	
	Ni	0,073	0,001	0,0732	0,005	
	Mo	0,0055	0,0004	0,0050	0,0014	
	Ti	0,0070	0,0005	0,0061	0,0014	
	Cu	0,063	0,001	0,0617	0,005	
	Al	0,203	0,002	0,199	0,018	
	Sn	0,0017	0,0002	0,0017	0,0005	
	УГ3к	Si	0,453	0,005	0,435	0,014
		Mn	0,644	0,006	0,648	0,017
		P	0,0104	0,0006	0,0102	0,0015
		Cr	1,83	0,01	1,836	0,023
Ni		0,243	0,003	0,246	0,012	
Mo		0,042	0,002	0,0426	0,004	
V		0,0053	0,0005	0,0046	0,0015	
Ti		0,161	0,004	0,162	0,011	
Cu		0,230	0,004	0,225	0,004	
Al		0,84	0,01	0,850	0,038	
Sn		0,0057	0,0003	0,0055	0,0012	
W		0,006	0,001	0,0048	0,002	

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пупышев А.А., Данилова Д.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. - Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002.-186 с.
- [2] Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой // Сборник итоги науки и техники. Серия аналитическая химия. Т.2, М. 1990.
- [3] А.Н. Зайдель. Основы спектрального анализа. М.: Наука. 1965.-380с.
- [4] Зейдель А.Н. Таблицы спектральных линий / Е.К. Прокофьев, С.М. Райский, Е.Я Шрейдер // М.: Гос. Издательство физико-математической литературы. 1962.-606с.
- [5] ГОСТ Р 54153-2010 Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа
- [6] HotBlock. Система для гидролиза. Руководство по эксплуатации. Издание Environmental Express. 2011
- [7] НДИ 01.01.02.137-2013 Сталь. Чугун. Определение массовой доли кремния, марганца, хрома, никеля, кобальта, вольфрама, молибдена, титана, ванадия, меди, алюминия, ниобия, фосфора, мышьяка и олова. Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод
- [8] СТО 20872050.СМК.СК.09-2013 Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава стандартных образцов. Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2013

ОПТИМИЗАЦИЯ НОМЕНКЛАТУРЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА СТАЛЕЙ

Игнатенко Т.И., Третьякова М. В., Лашенова Е.А.

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

Институтом стандартных образцов выпущены комплекты стандартных образцов для спектрального анализа высоколегированных хромоникелевых сталей ГСО ЛГ56-ЛГ64 и ОСО ЛГ75-ЛГ80. Показана возможность использования этих комплектов как для рентгенофлуоресцентного, так и эмиссионного спектрального анализа.

Ключевые слова: сталь, рентгенофлуоресцентный и атомно-эмиссионный спектральный анализ, стандартные образцы, комплекты государственных стандартных образцов

В 1990-х годах прошлого века Институтом стандартных образцов (ЗАО «ИСО») совместно с Иркутским государственным университетом (ИГУ) была проведена совместная работа по разработке универсального комплекта стандартных образцов, позволяющего анализировать практически все виды сталей методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) [1].

В результате исследований, проведенных ЗАО «ИСО» и лабораторией РФА ИГУ, был предложен способ разработки оптимального комплекта для градуировки рентгеновских спектрометров, в котором взаимное влияние элементов учитывали с использованием метода теоретических поправок [2]. Последующую экспериментальную проверку проводили с применением действующих в то время государственных стандартных образцов (ГСО) для спектрального анализа широкого круга марок сталей.

Была разработана композиция комплекта, состоящего из 35 образцов, что позволило бы получать градуировочные характеристики в широком диапазоне контролируемых элементов при анализе более 400 различных марок сталей. Однако, далеко не все предприятия отрасли анализируют такое количество марок, поэтому для оптимального использования разработанного комплекта было решено разбить его на 4 подкомплекта: для анализа низко- и среднелегированных сталей РГ1 – РГ8 (ГСО 7100 – 94), РГ24-РГ31 (ГСО8193 – 2002), для анализа быстрорежущих сталей РГ10 – РГ18 (ГСО 8207- 2002), для анализа высокомарганцовистых сталей РГ19 – РГ23 (8456 – 2003) и образцы для анализа высоколегированных хромоникелевых сталей [3].

Первые три подкомплекта были выпущены в начале 2000-х годов.

Исследование однородности распределения элементов, аттестованных в комплектах серии РГ, проводили на рентгеновском и атомно-эмиссионном спектрометрах. Полученные значения СКО, характеризующих внутри- и межэкземплярную однородность распределения аттестованных в комплектах элементов, позволяют использовать эти образцы для поверки как рентгеновских, так и эмиссионных спектрометров. Опыт применения этих комплектов на предприятиях отрасли, а также исследования, проведенные в институте стандартных образцов [4], показали возможность использования комплектов серии РГ в том числе и для градуировки эмиссионных спектрометров. Так, образцы РГ24-РГ31 хорошо согласуются с образцами комплекта УГ0-УГ9 и дают единые градуировочные зависимости для всех аттестованных эле-

ментов. В качестве примера приведены градуировочные зависимости для хрома (комплект РГ24а-РГ31а и УГ0и-УГ9и), полученные на эмиссионном спектрометре SA-2000 (рис.1) и рентгеновском спектрометре СРМ-25 (рис.2)

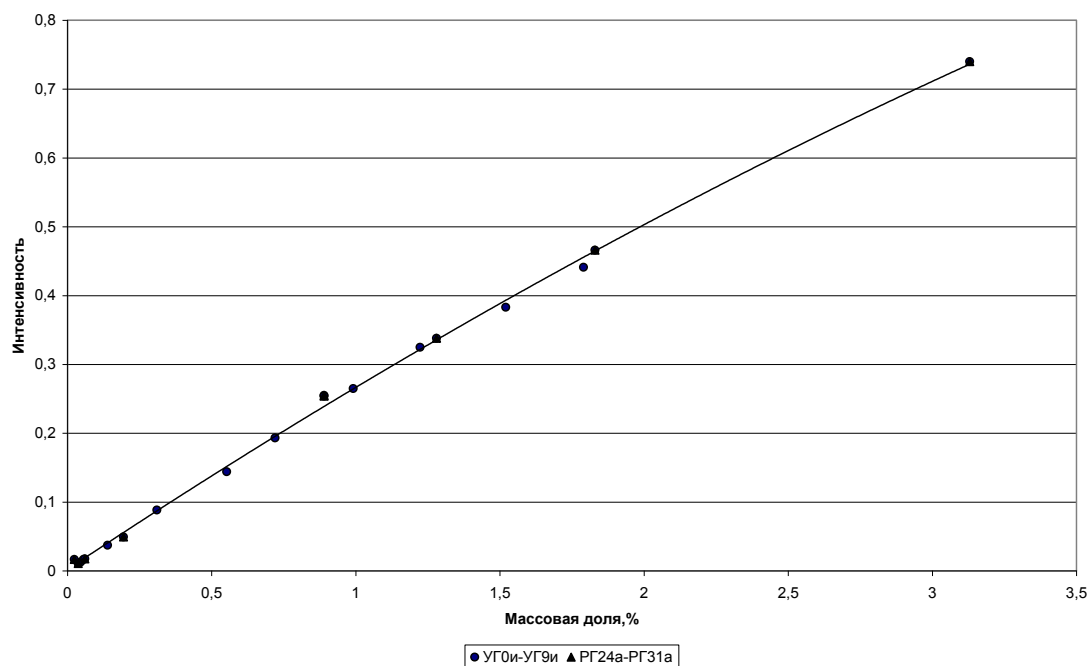


Рис.1. Градуировочная зависимость для хрома, полученная на эмиссионном спектрометре SA-2000

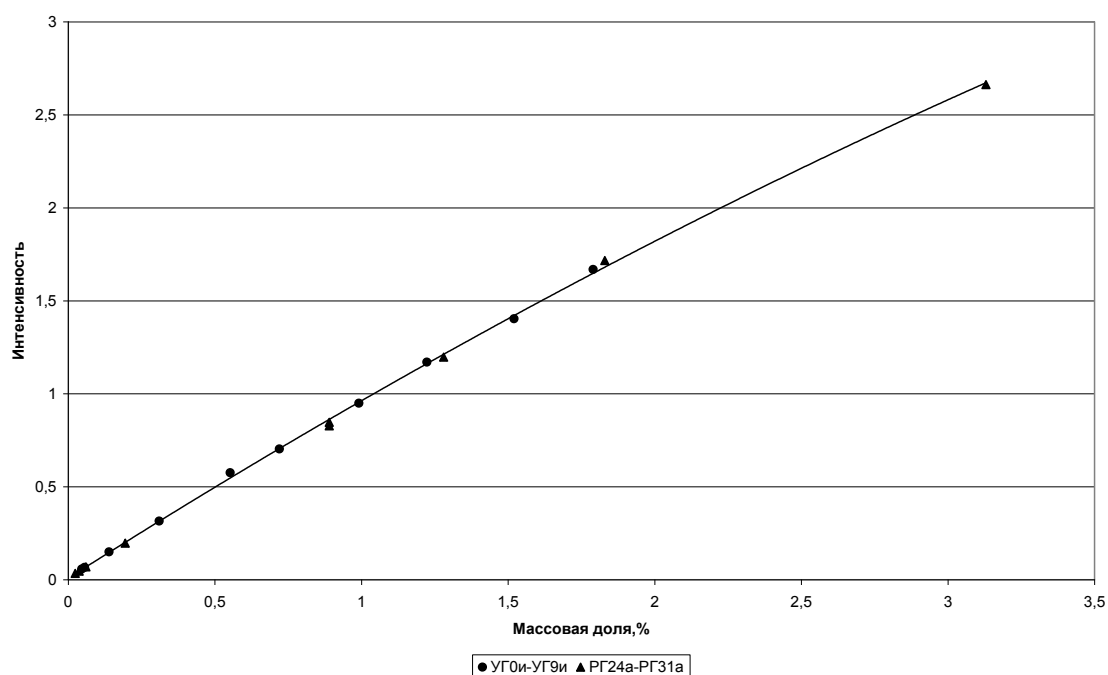


Рис.2. Градуировочная зависимость для хрома, полученная на рентгеновском спектрометре СРМ-25

Исходя из вышеизложенного, в институте было принято решение отказаться от выпуска специальных образцов для рентгеноспектрального анализа и продолжить выпуск комплектов образцов для спектрального анализа без разделения по методам, поэтому комплект ГСО вы-

соколегированных хромоникелевых сталей, состав которого был разработан совместно с Иркутским государственным университетом, имеет индекс ЛГ.

Комплект ЛГ56-ЛГ64 (ГСО 8876-2007) сталей легированных типов 09X14H19B2BP, 08X15H24B4TP, 45X22H4M3, 03X21H21M4ГБ, ХН35ВТ, 31X19H9MBBT, 20X25H20C2, 10X11H23T3MP, 03XН28МДТ включает в себя 9 образцов, формирующих шкалы аттестованных значений массовых долей для 14 элементов.

Таблица 1: Аттестованные характеристики – массовая доля элементов, в процентах:

Аттестованные характеристики – массовая доля элементов, в процентах:

Индекс СО	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo
ЛГ56	0,108	0,49	0,71	15,07	15,68	2,02	0,251
ЛГ57	0,016	0,56	0,52	13,70	25,2	4,24	0,401
ЛГ58	0,048	0,292	0,99	24,3	4,26	0,21	2,41
ЛГ59	0,073	0,63	1,15	15,81	35,1	3,08	0,094
ЛГ60	0,020	0,289	2,31	21,8	19,86	0,115	3,62
ЛГ61	0,307	0,83	1,51	18,8	9,18	1,11	1,05
ЛГ62	0,153	2,21	0,73	26,9	17,3	-	0,075
ЛГ63	0,068	0,285	0,356	10,13	22,15	0,43	1,65
ЛГ64	0,049	0,76	0,75	24,7	28,3	0,013	2,89

Окончание таблицы 1

Индекс СО	Ti	V	Cu	Al	S	P	Nb
ЛГ56	0,071	0,123	0,221	0,018	0,0156	0,057	1,35
ЛГ57	1,81	0,65	0,080	0,151	0,0023	0,011	-
ЛГ58	0,039	0,264	0,388	-	0,0280	0,0135	0,214
ЛГ59	1,12	0,273	0,083	0,079	0,0083	0,011	0,106
ЛГ60	0,265	0,229	0,027	0,040	0,0205	0,028	0,83
ЛГ61	0,40	0,197	0,065	0,033	0,0107	0,0133	0,47
ЛГ62	0,185	0,030	0,103	0,069	0,0166	0,019	-
ЛГ63	2,98	0,086	0,024	0,45	0,0050	0,010	0,113
ЛГ64	0,64	0,094	2,88	0,189	0,0032	0,017	0,048

Комплект предназначен для градуировки и поверки как эмиссионных, так и рентгеновских спектрометров, а также для контроля точности результатов измерений при определении состава сталей и сплавов (ГОСТ 5632-72). Следует отметить, что получение монотонных градуировочных характеристик с использованием образцов данного комплекта, из-за сложности их композиции, возможно только для спектрометров (как рентгеновских, так и эмиссионных), имеющих современное программное обеспечение, позволяющее учитывать взаимное влияние элементов. На рис.3 приведены градуировочные зависимости для хрома, полученные на рентгеновском спектрометре СРМ-25 без учета межэлементных влияний (рис.3) и после внесения поправок (рис.4).

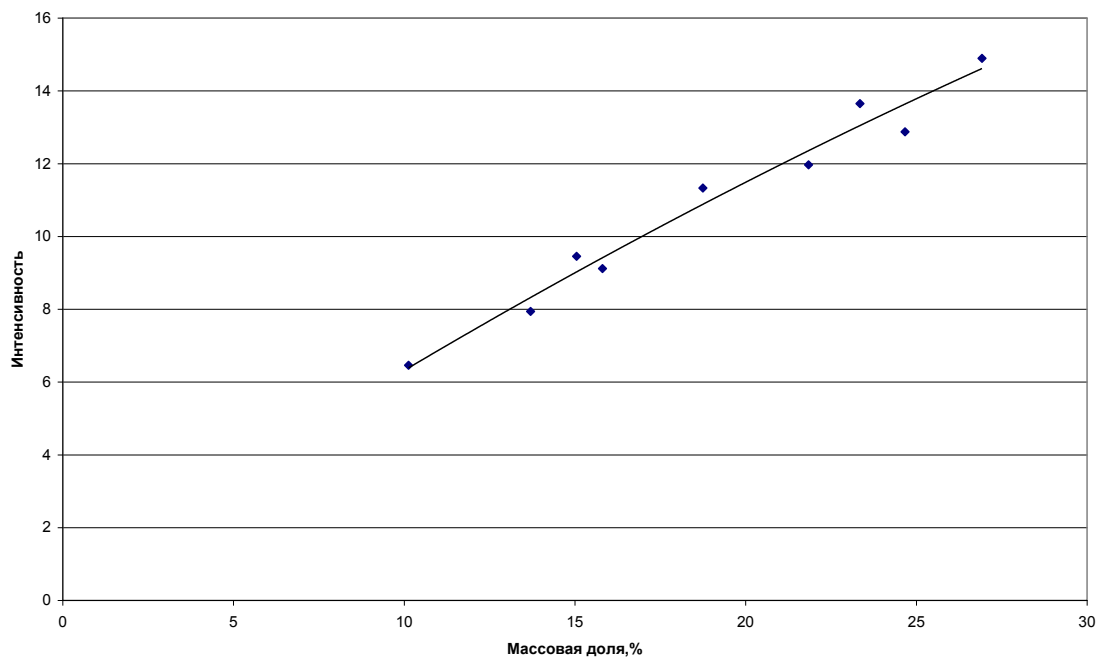


Рис.3. Градуировочная зависимость для хрома (комплект ЛГ56-ЛГ64), полученная на рентгеновском спектрометре СРМ-25 без учета влияний

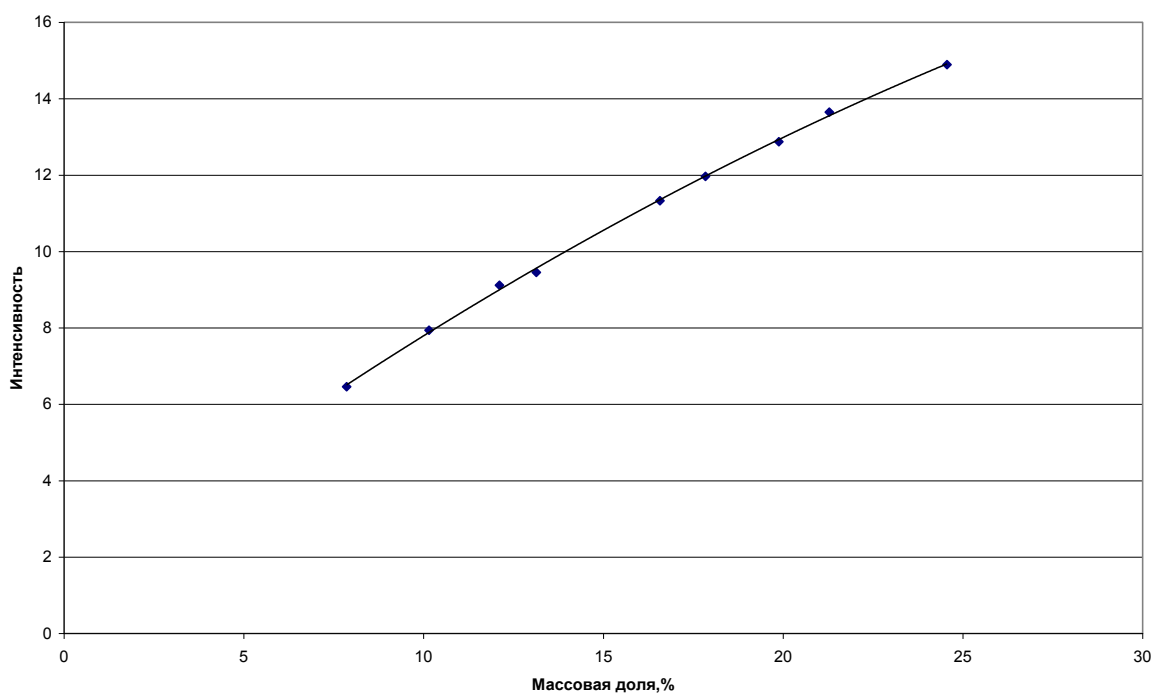


Рис.4 Градуировочная зависимость для хрома (комплект ЛГ56-ЛГ64), полученная на рентгеновском спектрометре СРМ-25 после внесения поправок

На рис. 5 и 6 приведены градуировочные зависимости для хрома, полученные на эмиссионном спектрометре SA-2000 без учета (рис.5) и с учетом (рис.6) межэлементных влияний.

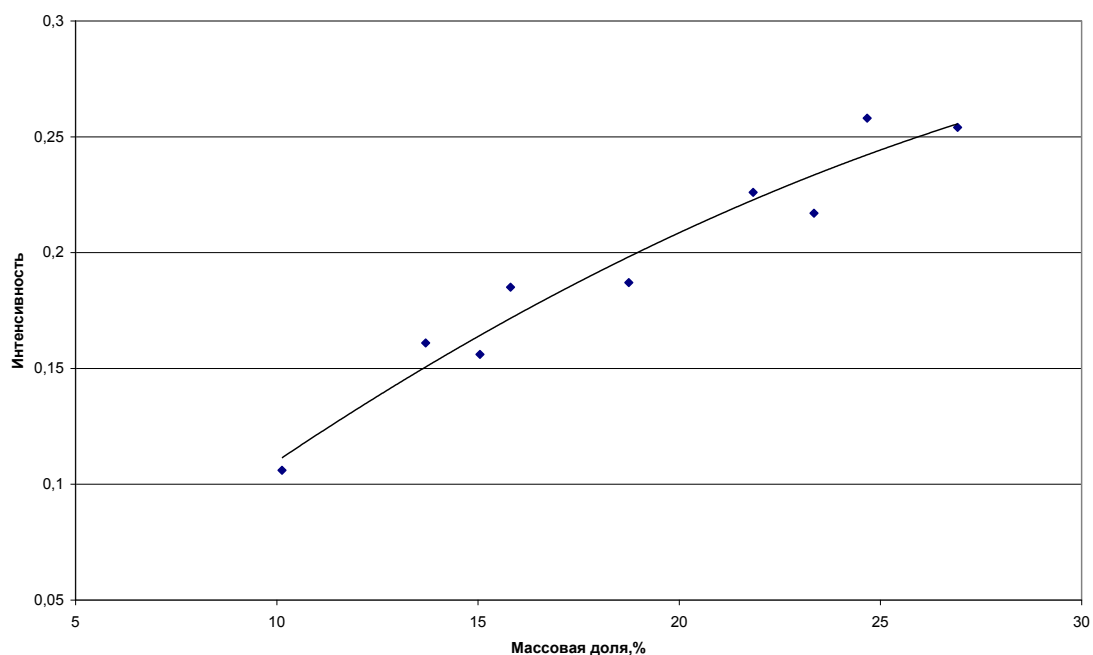


Рис. 5. Градуировочная зависимость для хрома (комплeкт ЛГ56-ЛГ64), полученная на эмиссионном спектрометре SA-2000 без учета влияний

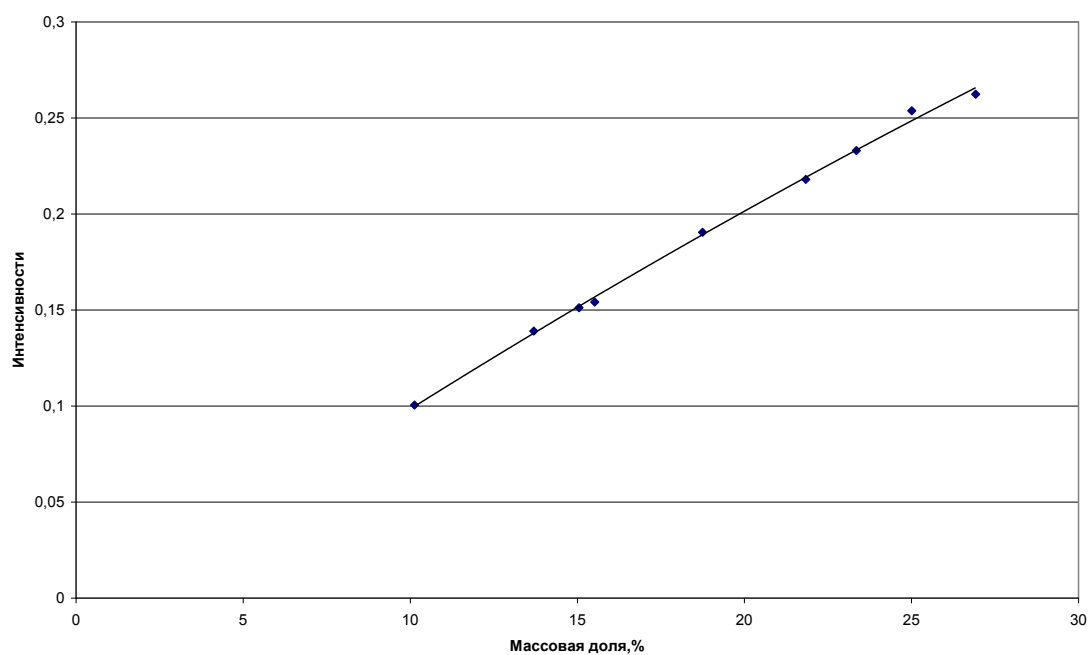


Рис. 6. Градуировочная зависимость для хрома (комплeкт ЛГ56-ЛГ64), полученная на эмиссионном спектрометре SA-2000 после внесения поправок

В 2014 году ЗАО «ИСО» был разработан и выпущен комплект ИСО ЛГ70-ИСО ЛГ75 (ОСО 170 – 2014) сталей легированных типов 12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2 и 08Х15Н24В4Р. По химическому составу и способу применения комплект аналогичен комплекту ЛГ56-ЛГ64 (ГСО 8876 - 2007).

Таблица 2: Аттестованные характеристики – массовая доля элементов, в процентах:

Индекс СО	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo
ИСО ЛГ70	0,042	0,382	0,834	17,10	9,17	0,0053	0,096
ИСО ЛГ71	0,064	0,602	1,33	17,63	10,40	0,048	0,161
ИСО ЛГ72	0,072	0,334	1,32	16,36	12,4	0,077	2,07
ИСО ЛГ73	0,098	0,570	1,26	22,60	17,74	0,018	0,061
ИСО ЛГ74	0,373	2,49	0,962	18,30	23,66	0,052	0,104
ИСО ЛГ75	0,027	0,298	0,728	14,80	24,5	4,14	0,052

Окончание таблицы 2:

Индекс СО	Ti	Cu	Al	Co	S	P	N
ИСО ЛГ70	0,305	0,062	0,029	0,209	0,0020	0,042	0,0134
ИСО ЛГ71	0,473	0,204	0,072	0,188	0,0072	0,032	-
ИСО ЛГ72	0,57	0,306	0,089	0,090	0,0050	-	0,0073
ИСО ЛГ73	0,0022	0,140	-	0,247	0,0073	0,019	0,0319
ИСО ЛГ74	0,030	0,093	0,035	0,031	0,0049	0,024	0,030
ИСО ЛГ75	1,76	0,029	0,113	0,019	0,0026	0,0046	0,0044

Особенностью данного комплекта является полное соответствие состава каждого образца конкретной марке стали, что делает более удобным применение его при контроле правильности выполнения измерений. Кроме того, в комплекте аттестованы значения массовой доли кобальта в диапазоне от 0,019 до 0,247% и впервые в хромоникелевых сталях аттестована массовая доля азота.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Совершенствование химического состава стандартных образцов легированных сталей с целью повышения качества комплекта: отчет о НИР/ рук. работы Смагунова А.Н., исполнители Молчанова Е.И., Смагунов А.В., Пискунова Л.Ф., Устинова В.И., Поспелов А.Л. – Иркутск: ИГУ, 1992 – 32с.
- [2] Оптимизация номенклатуры государственных стандартных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа сталей. Устинова В.И., Плинер Л.Н., Молчанова Е.И., Смагунова А.Н. // Разработка и применение стандартных образцов материалов черной металлургии: Сб. науч. тр. / Минмет СССР (ИСО ЦНИИЧМ). М.: Металлургия, 1990. С. 28-32.
- [3] Совершенствование химического состава государственных стандартных образцов для рентгенофлуоресцентного анализа сталей. Устинова В.И., Поспелов А.Л., Молчанова Е.И., Смагунов А.В., Смагунова А.Н.//Контроль качества аналитических работ в черной металлургии: Сб. науч. тр. / Минпром РФ (ИСО ЦНИИЧМ).- М.: Металлургия, 1993. № 3. С 73-79.
- [4] Исследование взаимной согласованности образцов комплекта РГ1-РГ23 на различных типах спектральных установок. Трофимова А.Г., Самарина Г.А., Игнатенко Т.И. // XVI Уральская конференция по спектроскопии: Тезисы докладов/ Екатеринбург, 2003. С227-228.

К ВОПРОСУ ОБ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЙ И ОТРАСЛЕЙ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Котляревская Э.Н., Валиахметова Е.Н., Туремская И.В.

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

Для решения целого ряда измерительных задач вне сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений широко применяются стандартные образцы предприятий и отраслей материалов металлургического производства (СОП и ОСО).

Их преимуществом по сравнению со стандартными образцами утвержденных типов является оперативность создания, идентичность производственным пробам по химическому составу, а также экономическая целесообразность разработки.

ОСО и СОП могут применяться для градуировки и калибровки средств измерений, валидации и аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений, аттестации испытательного оборудования.

Учитывая специфику количественного химического анализа материалов металлургического производства, они представляют собой наиболее многочисленную группу стандартных образцов, применяемых на предприятиях.

К настоящему времени в отраслевом реестре порядка 16 тысяч СОП и ОСО, из них 70 % составляют стандартные образцы для спектральных методов анализа. Характеристика образцов по видам материалов приведена на рисунках 1 и 2.

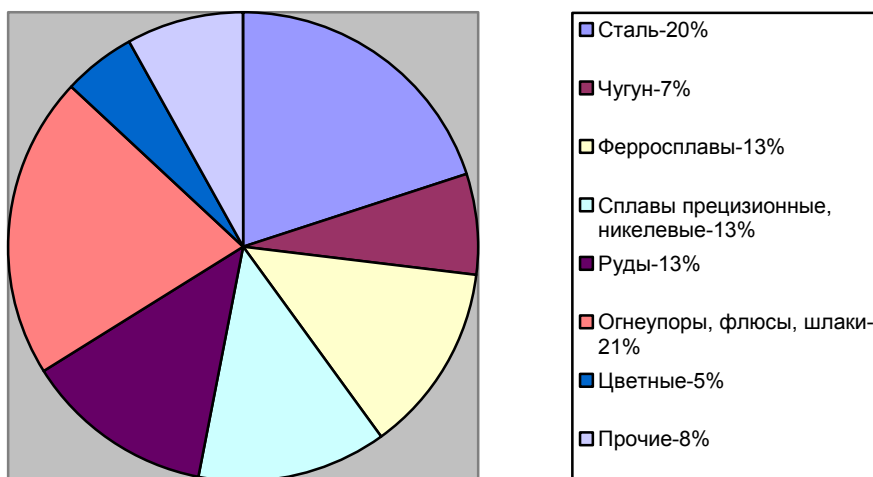


Рис. 1. Характеристика СОП по видам материалов

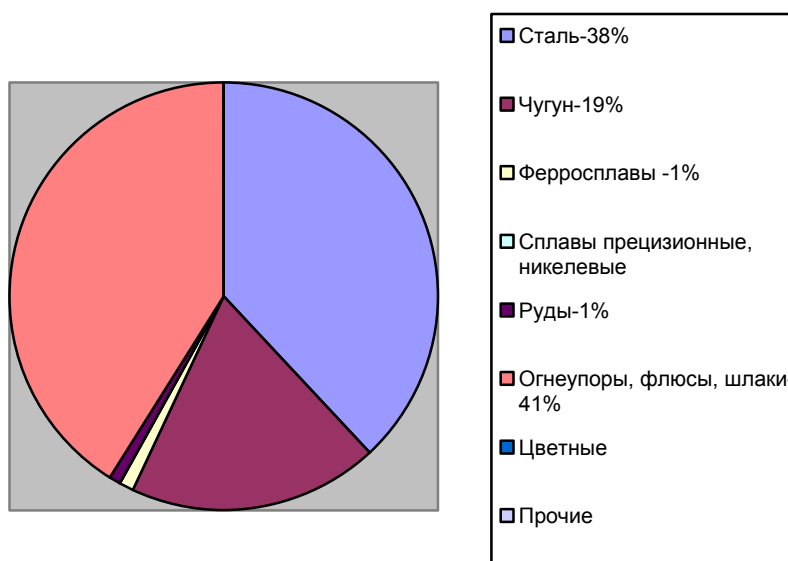


Рис. 2. Характеристика СО по видам материалов

В докладе рассмотрены основные положения нормативного документа М 25 -2015 «Разработка стандартных образцов предприятия, отрасли материалов металлургического производства», разработанного в связи с выходом ГОСТ Р 8.871-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования», который введен в действие с 1 июня 2015г.

Область действия нового документа по сравнению с М 25-2012 расширена путем распространения его на аттестацию стандартных образцов отрасли. Кроме того, актуализирована нормативная документация, на которые содержатся ссылки; включены вновь вышедшие документы; учтены замечания и предложения заинтересованных предприятий.

Новый документ содержит современные термины и определения, регламентирует порядок разработки и аттестации СО и СОП, а именно:

- приготовление материала СО и СОП;
- исследование его однородности;
- установление значений аттестуемых характеристик;
- исследование стабильности СО и СОП,

а также порядок метрологической экспертизы материалов по разработке стандартных образцов, продления срока их годности; даны практические примеры и примеры оформления технического задания на разработку, паспорта и этикетки на СО и СОП.

Документ предусматривает три метода установления метрологических характеристик стандартных образцов:

- дифференциальный метод (метод сравнения с СО утвержденного типа);
- метод с использованием аттестованной (стандартизированной) методики измерений;
- метод, основанный на межлабораторных сравнительных испытаниях.

Допускаются другие способы установления аттестованных характеристик СО.

НОВЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ МАТЕРИАЛОВ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Козьмин В.А., Щукина М.Ю., Козьмин М.В., Мирончикова Н.В.

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

Номенклатура Государственных СО, выпускаемых ЗАО «Институт стандартных образцов», увеличилась за два года с 493 типов СО [1] до 510, в том числе СО для химического анализа (ХА) представлены 246 типами, а СО для спектрального анализа (СА) – 264 типами СО. Структура номенклатуры стандартных образцов ЗАО «ИСО» приведена в [1].

За два года номенклатура СО для ХА пополнилась семью новыми образцами, а СО для СА – десятью новыми образцами. Новые СО для ХА представлены 1 типом СО порошка высоколегированной стали ПХН28МДТ, 2 типами СО ферросплавов (феррохрома ФХ900Б и ферровольфрама ФВ65), 3 типами СО железорудного сырья, 1 типом СО флюса сварочного АН-67А. Два комплекта (10 СО) новых СО СА являются высоколегированными сталями.

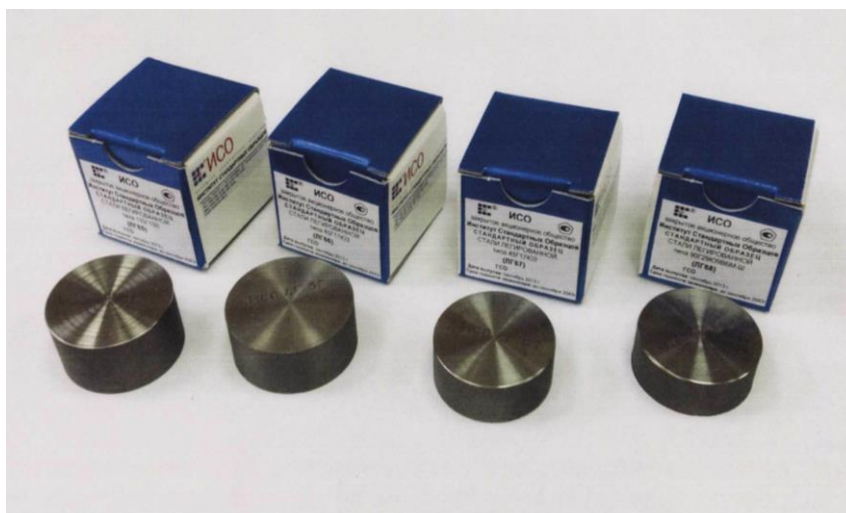
Выпуск новых типов СО происходил в результате учета и анализа заявок, в первую очередь, 89 предприятий металлургического и машиностроительного комплексов с собственным металлургическим производством, которые приобретают 40 % объема продаж СО ЗАО «ИСО» [1]. В этих заявках предлагалось увеличить выпуск легированных сталей с большим количеством аттестованных элементов, в том числе малых примесей [2].

По этим заявкам был выпущен новый СО для ХА порошка легированной стали типа ПХН28МДТ (ИСО С66, ГСО 10214-2013), с аттестацией 10 элементов, в том числе кальция (0,202%).

Кроме того были выпущены два новых комплекта СО для СА высоколегированной стали: комплект хромоникелевых сталей (ГОСТ 5632-2014) ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75 (ОСО 170-2014) и комплект износостойких сталей с высоким марганцем (ГОСТ 977-88) ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68 (ГСО 10310-2013).

Новый комплект сталей ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75 выпущен в дополнение к комплектам ЛГ32д-ЛГ36д и ЛГ56-ЛГ64 и предназначен для градуировки средств измерений при определении спектральными методами состава сталей легированных типов: 12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2, 08Х15Н24В4ТР. В комплекте в полном соответствии с приведенными марками аттестованы 13-14 элементов, в том числе малые примеси: вольфрам (0,0053- 0,077%), молибден (0,052-0,104%), титан (0,0022-0,030%), алюминий (0,029-0,113%), кобальт 0,019-0,090%), азот (0,0044-0,0319%).

Также в дополнение к комплекту износостойких сталей типа 110Г13Л ИСО ЛГ51-ИСО ЛГ55 (ГОСТ 977-88) выпущен новый комплект ИСО ЛГ65-ИСО ЛГ68 высокомарганцевых сталей типа 110Г13Л, 45Г17Ю3, 90Г29Ю9ВБМ-Ш с аттестацией 9-12 элементов, в том числе марганца от 12,2 до 28,8% и алюминия от 0,006 до 8,6%. Реализация комплектов хромоникелевых и высоко марганцевых сталей показала их высокую востребованность у потребителей (второе и третье место соответственно после реализации самых продаваемых комплектов УГ0-УГ9).



По заявке Костомукшского ГОК выпущены новые стандартные образцы концентрата железорудного (ИСО Р38, ГСО 10200-2013) и руды железной (ИСО Р39, ГСО 10199-2013). В СО ИСО Р38 концентрата железорудного аттестованы 12 компонентов, в том числе железо общее 68,55% и закись железа 30,6%. В СО ИСО Р39 руды железной аттестованы 13 компонентов, в том числе железо общее 28,03%, железо магнетита 23,1% и закись железа 14,96%.

Из материала Лебединского ГОК выпущен новый СО ИСО Р40 (ГСО 10503-2014) горячебрикетированного железа с аттестацией 11 компонентов, в том числе железо общее 90,95%, железо металлическое 85,7%, углерод 1,393%.

В соответствии с заявками металлургических и ферросплавных предприятий были выпущены и утверждены в качестве ГСО два новых ферросплава: ИСО Ф47 феррохрома высокоуглеродистого типа ФХ900Б (ГСО 10222-2013) и ИСО Ф48 ферровольфрама типа ФВ65 (ГСО 10223-2013) с аттестацией 6 и 13 элементов соответственно. В СО феррохрома аттестованы, в частности, углерод 8,80% и хром 69,8%, а в СО ферровольфрама – вольфрам (71,0%) и малые примеси молибдена, мышьяка, олова, свинца, сурьмы (0,0048-0,047%).

Номенклатура ГСО шлаков и флюсов расширена выпуском нового образца ИСО Ш15 флюса сварочного плавящего типа АН-67А (ГСО 10505-2014) с аттестованными значениями 12 компонентов, в том числе оксидов: алюминия (35,2%), кальция (18,4%), марганца (15,88%), кремния (15,07%) и титана (5,65%).

Таким образом, за последние два года ЗАО «ИСО» выпустил 17 новых СО, что позволило более полно удовлетворить потребности металлургических, машиностроительных, ферросплавных и других предприятий. ЗАО «ИСО» планирует и в будущем выпуск новых ГСО по заявкам предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Багазеев И.В. Экономические аспекты производства и реализации стандартных образцов химического состава материалов черной металлургии /И.В. Багазеев, М.В. Шурыгин, И.М. Кузьмин, Е.А. Пьянкова //Стандартные образцы. 2012, № 4, С. 75-80.
- [2] Козьмин В.А. Государственные стандартные образцы сталей, сплавов и чугунов с аттестованными содержаниями микропримесей. Проблемы и успехи /В.А. Козьмин, С.Ф. Федорова, М.Ю. Щукина // Стандартные образцы, 2008, №2, с.44-51.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ И НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ ДОМЕННОГО КОКСА – ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ

Савёлов В.Д.¹, Запорожец А.С.²

¹АО «Казчерметавтоматика»
100004, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Рыбалко, д. 1а
e-mail: vdsavyolov@yandex.ru

²ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: vlaga@uniim.ru

К числу важных физико-химических свойств кокса, подлежащих контролю на металлургических предприятиях, относятся влажность и насыпная плотность. Необходимость этого контроля обусловлена тем, что в процессе технологической переработки (передела) металлургического сырья имеются стадии, где влажность и насыпная плотность кокса должны иметь вполне определённые оптимальные значения, при которых технологический процесс идёт с наивысшей интенсивностью, наиболее экономичен и обеспечивает максимальный выход готовой продукции высокого качества.

Влажность (массовое отношение влаги) кокса при загрузке в доменную печь, как правило, должна иметь «базовое» значение, находящееся в диапазоне от 4,0 % до 5,0 % абс., а насыпная плотность должна изменяться – от 400 до 500 кг/м³. Однако, в реальных производственных условиях диапазоны изменений влажности кокса – от 0,3 % до 15,0 %, а насыпной плотности – от 400 до 600 кг/м³, что приводит к необходимости проведения непрерывного автоматического контроля за изменением этих параметров. При этом под контролем понимается измерительный процесс, включающий в себя операции измерения параметров и определения их соответствия установленным нормам.

Широкое распространение для автоматического измерения влажности и насыпной плотности доменного кокса в металлургии получили нейтронные влагомеры и влагомеры-плотномеры. Более сорока лет АО «Казчерметавтоматика» занимается разработкой, модернизацией и изготовлением этих средств измерений. За этот период для чёрной металлургии был осуществлён выпуск целого ряда приборов различных модификаций.

В настоящее время не менее 20-ти влагомеров типа ВНС-7652М и влагомеров-плотномеров типа ВПНС-7716 эксплуатируются на металлургических комбинатах Республики Казахстан и Российской Федерации [1-3].

АО «Казчерметавтоматика» и ФГУП «УНИИМ» для обеспечения единства и требуемой точности измерений нейтронными влагомерами и влагомерами-плотномерами был разработан комплект Государственных стандартных образцов влагосодержания и насыпной плотности доменного кокса (далее по тексту ГСО), который в качестве эталона 1-го разряда был применён в поверочной схеме для этих средств измерений.

Разработка и применение ГСО – это пример многолетнего совместного сотрудничества разработчиков метрологического обеспечения и разработчиков конкретных средств измерений и, на наш взгляд, полученные результаты этой совместной работы представляют определённый научный и практический интерес.

В середине семидесятых годов прошлого века возникла острая необходимость в образцовых средствах градуировки и поверки нейтронных влагомеров, которые стали массово внедряться на металлургических предприятиях страны. Для градуировки и поверки нейтронных влагомеров применялись стандартные образцы влажности и плотности (СО), имеющие аналогичные физико-химические свойства с измеряемым материалом и приготовленные из доменного кокса массой 3-4 тонны. Хотя такие СО в наибольшей степени способны воспроизводить совокупность всех свойств кокса, однако приготовление СО осложняется тем, что кокс имеет достаточно сильно выраженные гидрофобные свойства, что приводит к неизбежным и значительным неуправляемым пространственным неоднородностям из-за изменения в течение времени влажности разных частей СО.

По этой причине СО доменного кокса имели небольшой срок службы из-за низкой стабильности воспроизведения основной характеристики – влажности и использовались только для разовой градуировки влагомеров.

Идея разработки ГСО свойств доменного кокса на основе аттестации по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления с применением веществ и материалов, элементный состав которых идентичен элементному составу кокса, была сформулирована и обоснована Романовым В.Г. и Стройковским А.К. [4,5].

Известно, что нейтронный метод измерения влажности и насыпной плотности кокса можно рассматривать, как процесс преобразования энергетического спектра быстрых нейтронов, в ходе взаимодействия последних с влажным коксом, в спектр замедляющихся нейтронов с последующей регистрацией (детектированием) потоков замедлившихся нейтронов, которые функционально связаны с влажностью и насыпной плотностью кокса. При этом процедура градуировки нейтронного влагомера-плотномера сводится к установлению функциональной зависимости между сигналами на выходе первичного преобразователя влагомера-плотномера и некоторым ограниченным перечнем свойств и параметров кокса, набор которых определяется принятым методом измерения. Это позволяет использовать при градуировке в качестве «преобразователя» спектра быстрых нейтронов не натуральный кокс, а его некоторую имитационную модель, ядерно-физические характеристики и конструктивные параметры которой выбраны таким образом, чтобы матрицы градуировочных коэффициентов для натурального кокса и модели (имитатора) получались тождественными. Кроме указанной выше функции преобразования, модель должна достоверно отражать и передавать не только основные, но и дополнительное его свойство – зольность кокса.

Основная идея практической реализации модели, положенная в основу разработки ГСО, сводится к конструированию «искусственного» кокса в виде периодически размещаемых элементарных ячеек (наименьших представительных проб), воспроизводящих с заданной однородностью основные и дополнительные свойства кокса. Элементарные ячейки ГСО изготовлены из веществ и материалов, химический элементный состав которых идентичен элементному составу кокса. Для воспроизведения влажности используют воду, для воспроизведения углерода кокса – графитовые блоки, для воспроизведения золы кокса – алюминиевые трубки и вставки.

Такая конструкция ГСО позволяет длительно хранить и стабильно воспроизводить совокупность свойств кокса. Кроме того, появляется возможность проводить аттестацию ГСО по

расчетно-экспериментальной процедуре приготовления, используя образцовые гири, весы и штангенциркули для определения массы и размеров веществ и материалов, применённых для изготовления элементарных ячеек.

Комплект ГСО состоит из двух стандартных образцов. Стандартный образец представляет собой корпус, внутри которого вертикально установлены алюминиевые трубки. Трубки размещены во всём объеме корпуса через равные расстояния друг от друга. На трубках укреплены графитовые блоки, также размещённые на одинаковом расстоянии друг от друга. Трубки, разделены на две группы и соединяются соответственно с двумя коллекторами (общими водопроводами), что даёт возможность заполнять водой каждую группу трубок отдельно.

В корпусе ГСО имеются, как канал для установки датчика влагомера-плотномера погружного типа, так и приспособления для крепления датчика накладного типа.

ГСО зарегистрирован в Государственных реестрах утверждённых типов ГСО Российской Федерации и Республики Казахстан [6,7], а также получил признание в качестве межгосударственного стандартного образца и был зарегистрирован в реестре МСО [8].

ГСО обеспечивает единство и требуемую точность измерений влагосодержания (массовое отношение влаги) и насыпной плотности доменного кокса нейтронными влагомерами и влагомерами-плотномерами.

Нормативными документами, определяющими необходимость применения ГСО, являются межгосударственные и национальные стандарты, а также методики поверки эталонов, образцовых и рабочих средств измерений. Нормативные документы разрабатывались и пересматривались в соответствии с предъявляемыми к ним новыми требованиями и с появлением новых утвержденных типов средств измерений в течение всего периода применения ГСО [9-12].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] № РК 246-00. Влагомеры нейтронные стационарные ВНС-7652, ВНС-7652М / ОАО «Казчерметавтоматика», г. Караганда, Республика Казахстан.– Государственный реестр средств измерений Республики Казахстан.
- [2] № 28279-04. Влагомеры нейтронные стационарные ВНС-7652, ВНС-7652М / ОАО «Казчерметавтоматика», г. Караганда, Республика Казахстан.– Государственный реестр средств измерений Российской Федерации.
- [3] № KZ.02.02.02765-2012. Влагомеры-плотномеры нейтронные стационарные ВПНС-7716/ (модели ВПНС-7716, ВПНС-7716Т) АО «Казчерметавтоматика», г. Караганда, Республика Казахстан.– Реестр государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан.
- [4] Романов В.Г. Состояние влагометрии твердых веществ и перспективы её развития // Измерительная техника. – 1976, №7, с. 55-57.
- [5] Терехов В.П. , Стройковский А.К. Контроль влажности продуктов обогащения. – М.: Недра, 1991, 172 с.
- [6] ГСО 3695-87, ГСО 3696-87. ГСО влагосодержания и насыпной плотности доменного кокса (комплект) / ФГУП «УНИИМ», АО «Казчерметавтоматика».– Государственный реестр утверждённых типов стандартных образцов Российской Федерации.
- [7] KZ.03.01.00008-2003. ГСО влагосодержания и насыпной плотности доменного кокса (комплект) /АО «Казчерметавтоматика», ФГУП «УНИИМ».– Реестр государственной системы обеспечения единства измерений РК (Раздел 3 «Утвержденные типы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов»).
- [8] МСО 1564:2009. СО влагосодержания и насыпной плотности доменного кокса (комплект) / ФГУП «УНИИМ», АО «Казчерметавтоматика». – Реестр МСО состава и свойств веществ и материалов.
- [9] ГОСТ Р 8.666-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Влагомеры нейтронные. Методика поверки.– М: Стандартинформ, 2010, с.8.
- [10] ГОСТ 8.598-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений влажности и насыпной плотности доменного кокса.– Минск, 2010, с.6.
- [11] ГОСТ 8.442-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Влагомеры и влагомеры-плотномеры нейтронные стационарные. Методы и средства поверки.– Минск, 2011, с. 20.

[12] № KZ.08.02.00121-2013. Компаратор влагомер-плотномер нейтронный стационарный ВПНС-7716-К.– Ре-
естр государственной системы обеспечения единства измерений Республики Казахстан.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ОБЛАСТИ ЦВЕТНОЙ
МЕТАЛЛУРГИИ, ПРОИЗВОДСТВА ДРАГОЦЕННЫХ
МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ,
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА РУД РЕДКИХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Лебедева М.И., Кит А.Ю.

ГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М.Федоровского»
119017, Российская Федерация, г. Москва, Старомонетный пер., д. 31, ФГУП «ВИМС»
тел.: +7 495 950- 31- 85 email: kit.vims@gmail.com

Достоверность лабораторных исследований руд редких и редкоземельных элементов зависит, в том числе, от наличия стандартных образцов (далее - СО) с матрицей, идентичной по вещественному составу пробам разрабатываемых месторождений. Средства метрологического контроля химико-аналитических исследований используются для:

- контроля метрологических характеристик при проведении аналитических исследований, в том числе при организации внутреннего и внешнего лабораторного контроля, внутреннего и внешнего геологического контроля,
- метрологической аттестации методик анализа,
- проверки, калибровки, градуировки средств измерений.

При проведении лабораторно-аналитических работ СО являются ключевым звеном в обеспечении единства измерений и, как следствие, сопоставимости и достоверности получаемой аналитической информации.

Анализ базы СО как зарубежных, так и российских производителей показал практически полное отсутствие номенклатуры стандартных образцов данных типов руд. В Отраслевом реестре стандартных образцов, допущенных (рекомендованных) к применению при лабораторно-аналитическом обеспечении ГРП на ТПИ приведены сведения о 35 СО, аттестованных на редкие и редкоземельные элементы, из них с действующим сроком годности - 19. Однако, большая часть приведенных стандартных образцов состава – это горные породы (20 образцов), в которых содержания редких и редкоземельных элементов на уровне примесей.

Зарубежные СО также не отвечают требуемым задачам: 12 организаций, искусственно приготовленные, низкие содержания, малое количество аттестованных элементов.

Значительный недостаток стандартных образцов, разработанных до 90-х годов - это использование классических химических методов анализа при их аттестации (реализации некоторых методов точность анализа достигает 1-2%, что делает некорректным использование этих СО для контроля точности получаемых результатов анализов).

Разработка СО состава руд редких и редкоземельных элементов является очень сложной, трудоемкой и ответственной задачей. Крайне затрудняет выполнение работ отсутствие аттестованных методик, обеспечивающих определение высоких содержаний редких, редкоземельных и радиоактивных элементов, а также отсутствие технологии изготовления СО, учитывающей особенности данного вида материала.

Этапы работ по созданию СО состава руд редких и редкоземельных металлов, включают:

- определение особенностей материала, разработка технических условий с детализацией ключевых этапов изготовления стандартных образцов элементного состава;
- разработку технологии изготовления стандартных образцов;
- отбор материала и лабораторные исследования проб комплексом минералогическо-аналитических методов,

- разработку и утверждение схемы пробоподготовки,
- подготовку материала для изготовления СО (дробление, истирание, гомогенизация), включая контрольные операции (потери массы, гранулометрический состав);
- выбор способа характеристики и схемы установления прослеживаемости аттестованных значений;
- проверку однородности материала для изготовления стандартных образцов,
- анализ вещественного состава подготовленного материала (химический, минералогический, гранулометрический);
- организацию межлабораторного эксперимента с использованием разработанных методик, обеспечивающих определение высоких содержаний редких, редкоземельных и радиоактивных элементов, с привлечением независимых лабораторий;
- характеристику СО и приписывание значений свойств и их неопределенностей, в т.ч. статистическая обработка результатов межлабораторного аттестационного анализа,
- оформление сопроводительной документации (паспорт, технический отчет).

Для проведения экспериментальной работы была выбрана руда ниобий-редкоземельная.

По результатам теоретических и экспериментальных исследований разработана первая редакция документа «Технологии изготовления, характеристики и установления прослеживаемости аттестованных значений стандартных образцов элементного состава редкометалльно-редкоземельных руд» (далее - Технология).

Документ распространяется на стандартные образцы элементного состава редкометалльно-редкоземельных руд и устанавливает основные требования к порядку их разработки, технологии изготовления, аттестации, утверждения, регистрации и применения СО, в том числе с учетом норм и правил безопасности при обращении с радиоактивными веществами. Технология предназначена для использования производителями СО в сфере недропользования.

Документ разработан с учетом международных требований к разработке СО (ГОСТ Р 8.824-2013/ISO Guide 34:2009 ГСИ. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов), а также других действующих нормативных документов в области метрологии, терминологии и радиационной безопасности.

Процессный подход, лежащий в основе всех современных систем менеджмента качества, позволит повысить уровень производства стандартных образцов руд редких и редкоземельных элементов и обеспечить их признание на международном уровне.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ПРИМЕСЕЙ В ЖАРОПРОЧНЫХ НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ

Карачевцев Ф.Н., Алексеев А.В., Якимович П.В., Орлов Г.В.

ФГУП «Всероссийский научно – исследовательский институт авиационных материалов»
105005, Российская Федерация, г. Москва, ул. Радио, д. 17, ФГУП «ВИАМ»
тел: + 7 495 366-77-29 e-mail: kara4ev@mail.ru

Присутствие таких элементов как Bi, Pb, Sn, Zn, Ag, Cu, Cd, Mn, As, Sb, P, Se, Te, Tl на уровнях миллионных долей (ppm) в никелевых сплавах, применяемых при изготовлении рабочих и сопловых лопаток турбин авиационных двигателей гражданской авиации, приводит к резкому снижению жаропрочности. Напротив, редкоземельные элементы La и Y повышают длительную прочность и жаростойкость никелевых сплавов.

Разработана технология изготовления материала СО состава жаропрочного никелевого сплава, содержащего вредные примеси и редкоземельные элементы, которая состоит из следующих основных этапов:

- выплавке из шихтовых материалов литых исходного материала СО состава жаропрочного никелевого сплава в вакуумных индукционных печах;
- заливки жаропрочного никелевого сплава в стальные трубы;
- проведения процесса атомизации на установке HERMIGA;
- рассева порошка жаропрочного никелевого сплава;
- проведения процесса горячего прессования;
- механической обработки пресс-заготовок.

Разработанная технология обеспечивает введение и равномерное распределение примесей P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, В, Si, Ca, Mg, Sc, Y, Ce, La, Gd, Pr, Но в материал СО жаропрочного никелевого сплава.

Проведены испытания с целью утверждения типа СО с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 196-2011. Проведено утверждение типа СО жаропрочного сплава типа ВЖМ ГСО №10492-2014.

Полученные стандартные образцы позволяют построить калибровочные зависимости по вредным примесям и РЗЭ в диапазоне массовых долей (Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) от 0,0001 до 0,005 % масс, редкоземельных элементов от 0,0001 до 0,1 % масс., а также прочих примесей (P, В, Fe, Si, V, Ru, Zr, Hf, Ca, Mg) от 0,0001 до 0,5 % масс и проводить анализ содержания данных элементов в никелевых сплавах оптико-эмиссионным, масс-спектрометрическим методом анализа с лазерным пробоотбором или тлеющим разрядом.

С использованием полученных СО разработана и аттестована «Методика измерений массовой доли вредных примесей и редкоземельных элементов в никелевых сплавах методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором». В таблицах 1 и 2 приведены результаты определения примесей в стандартных образцах (импортного производства) методом масс-спектрометрии с лазерным пробоотбором.

Таблица 1: Результаты определения состава стандартного образца на основе никеля BS 625A

	Содержание элементов, %										
	Si	P	Mn	As	V	Cu	Sn	Sb	Ca	Pb	B
Найдено	0.077	0.0065	0.069	0.0011	0.0155	0.073	0.0008	0.00022	0.00015	0.00005	0.0017
	±0.005	±0.0007	±0.005	±0.0002	±0.0010	±0.005	±0.0002	±0.00005	±0.00007	±0.00002	±0.0003
Атт. значение	0.080	0.0065	0.068	0.0012	0.0151	0.073	0.0008	0.00018	0.00012	0.00003	0.0015
	±0.002	±0.0005	±0.002	±0.0001	±0.0005	±0.002	±0.0001	±0.00002	±0.00004	±0.00001	±0.0001

Таблица 2: Результаты определения состава стандартного образца на основе никеля BS 800

	Содержание элементов, %										
	P	Mn	As	V	Cu	Sn	Sb	Ca	B	Zr	Nb
Найдено	0.0169	0.790	0.0034	0.072	0.325	0.0026	0.00047	0.0005	0.0032	0.0018	0.0196
	±0.0013	±0.010	±0.0005	±0.002	±0.005	±0.0004	±0.00010	±0.00007	±0.0002	±0.0005	±0.0008
Атт. значение	0.0161	0.789	0.0036	0.071	0.323	0.0026	0.00046	0.0003	0.0032	0.0018	0.0183
	±0.0006	±0.006	±0.0002	±0.001	±0.003	±0.0002	±0.00006	±0.00004	±0.0001	±0.0002	±0.0006

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ СОСТАВА АФФИНИРОВАННОГО ЗОЛОТА, РАЗРАБОТАННЫЕ ОАО «ЕЗ ОЦМ»

Лисиенко М.Д., Анчутина Е.А.

ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»
624097, Российская Федерация, Свердловская обл., г. Верхняя Пышма, ОАО «ОЦМ»
ул. Ленина (новое название – проспект Успенский), д. 131
e-mail: m.lisienko@ezocm.ru

Впервые ОАО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» (ОАО «ЕЗ ОЦМ») аттестовал ГСО состава золота аффинированного в 1998 году (комплект Зл-28 – ГСО 7427-98). В 2005 году был разработан второй комплект СО золота Зл-25 (ГСО 8723-2005), признанный впоследствии в качестве межгосударственного стандартного образца (МСО 1537:2009). Данные ГСО были распространены не только среди лабораторий России, но и Украины, Казахстана и Узбекистана. ОАО «ЕЗ ОЦМ» в настоящий момент уже не предлагает данные ГСО для приобретения сторонними заказчиками.

В 2015 году заводом были выпущены новые стандартные образцы состава аффинированного золота (Зл4а (комплект из 5 СО) – ГСО 10588-2015, Зл4аК1 – ГСО 10589-2015 и Зл4аК2 – ГСО 10590-2015). Разработанные стандартные образцы предназначены для аттестации методик измерений, градуировки средств измерений и контроля точности методик измерений состава золота аффинированного. Метрологическими характеристиками являются массовые доли примесных элементов (17 в СО Зл4а (комплект), 24 в СО Зл4аК1 и 22 в СО Зл4аК2) и их погрешности и неопределенности.

Образцы были изготовлены методом плавления, примеси вводили в виде двойных лигатур на основе золота. Материал представляет собой прокат толщиной 0,4 мм. Однородность СО оценивали атомно-эмиссионным методом анализа с дуговым и искровым источниками возбуждения спектра. В качестве способа установления аттестованных характеристик использовали межлабораторный эксперимент. В аттестации участвовали 11 лабораторий, имеющих опыт в анализе аффинированного золота. Результаты измерений аттестуемых характеристик получены разными методами – атомно-эмиссионным методом анализа с дуговым и искровым источниками возбуждения спектра, атомно-эмиссионным методом анализа с индуктивно-связанной плазмой, масс-спектрометрическим методом анализа с индуктивно-связанной плазмой. Проведено сличение СО Зл4а (комплект) с ГСО 8723-2005 (Комплект Зл-25) и показана их взаимозаменяемость. Можно быть уверенными, что новые СО состава аффинированного золота будут востребованы в лабораториях России и других стран СНГ.

Одновременно с вышеперечисленными семи СО, утвержденными в 2015 году в качестве ГСО, проводили аттестацию еще трех СО состава аффинированного золота – СО Зл4а-0, СО Зл4а-6, СО Зл4а-9. Эти СО аттестованы в качестве стандартных образцов предприятия (СОП).

В разработке находятся также пять стандартных образцов состава аффинированного золота, метрологическими характеристиками которых являются массовые доли «экзотических» для контроля аффинированного золота примесей, таких как кадмий, галлий, индий, теллур и др. Такие образцы необходимы для метрологического обеспечения методик измерений при решении нестандартных задач анализа. Планируется, что эти образцы также будут утверждены в качестве СОП.

РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ НА ООО «ВИКТОРИ-СТАНДАРТ»

Сергиенко Н.Д.¹, Сергиенко Д.А.¹, Березиков Н.А.¹, Пивоварова О.А.²

¹ООО «Виктори-Стандарт»

620016, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Амундсена д. 107 оф. 416
тел./факс: (343) 270-73-91, (343) 346- 77-81 e-mail: sergienkon@mail.ru

²ЗАО «УРАЛИНТЕХ»

620017, Российская Федерация, г. Екатеринбург, проспект Космонавтов, д. 18, тел.:(343) 216-48-02

За 20 лет своей деятельности ООО «Виктори-Стандарт» выпущено более 40 типов ГСО состава алюминия, меди, цинка, никеля, кобальта, свинца, олова, теллура и их сплавов. Все выпущенные комплекты ГСО внесены в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов, большинству комплектов присвоен ранг Межгосударственных стандартных образцов (МСО). Основная номенклатура выпускаемой продукции представлена на сайте www.vikst.ru.

На ООО «Виктори-Стандарт» реализованы все стадии производства комплектов СО:

- техническое задание (консультирование заказчика);
- подбор исходных материалов;
- совершенствование технологии разработки и изготовления СО для спектрального и химического анализов;
- анализ состава и исследование однородности материала СО;
- тесное сотрудничество с заводскими аналитическими лабораториями ведущих промышленных предприятий, выполняющих межлабораторный эксперимент СО (МЛЭ);
- подготовка документов для метрологической аттестации.

Непрерывно возрастающие требования к химическому составу и методам аналитического контроля привели к резкому увеличению количества регламентированных компонентов и примесей, кардинально повысились требования к точности и чувствительности их определения. Поэтому новые комплекты стандартных образцов состава выпускаются в соответствии с российскими и зарубежными стандартами на марки.

За последние пять лет номенклатура ГСО ООО «Виктори-Стандарт» увеличилась на 16 комплектов (на 40%). Выпуск новых типов ГСО состава меди, алюминиевых сплавов, бронз, свинца, баббитов, серебра и палладия происходил с учетом требований крупных производителей продукции цветной металлургии. Вновь разрабатываемые комплекты ГСО необходимы для контроля качества выпускаемой продукции и, как следствие, для повышения конкурентоспособности российских товаров на мировом рынке.

Требования рынка не стоят на месте: в настоящее время образцы, выпущенные 20 и более лет назад, не удовлетворяют потребности предприятий чаще всего в связи с тем, что количество определяемых элементов и их интервалы содержаний в этих комплектах не соответствуют современным требованиям. Так, например, в соответствии с ГОСТ 859 [1] в меди марки М00к (а это основная марка меди, производимая крупнейшими предприятиями России) сумма примесей элементов I группы (висмут, селен и теллур) не должна превышать 3 ppm, что в купе с требованиями лондонской биржи металлов потребовало разработки стандартных образцов с надежно аттестованными содержаниями висмута селена и теллура менее 0.5 ppm. В

соответствии с этими требованиями в 2014 году был разработан новый комплект ГСО состава меди VSM03 под номером 10488-2014, комплекту присвоен ранг МСО.

С учетом задач потребителей ООО «Виктори-Стандарт» были разработаны новые комплекты ГСО: состава цинка (комплект VSZ2), состава латуни Л-63, Л-67 (комплект VSL3) и состава сплавов алюминиевых литейных группы I (комплект VSAC11).

В настоящее время проводится разработка комплектов СО состава палладия (комплект Пд1) и состава серебра (комплект СН2). На примере разработки стандартных образцов состава палладия в докладе рассмотрены особенности и общие принципы изготовления образцов для атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Комплект стандартных образцов состава палладия (комплект Пд1) предназначен для градуировки средств измерений, аттестации методик измерений и контроля погрешностей измерений, выполняемых по ГОСТ Р 52951 [2], ГОСТ Р 54335 [3], ГОСТ 12225 [4] при определении состава палладия марок Пд99,9, Пд99,8 по ГОСТ 13462 [5]; ПдА-0, ПдА-1, ПдА-2, ПдАП-0, ПдАП-1, ПдАП-2 по ГОСТ Р 52244 [6] спектральными методами анализа.

Материал СО изготовлен методом плавления в высокочастотной индукционной печи под защитой аргона из палладия марки ПдА-0 [6] с введением примесей в виде двойных лигатур на основе палладия и чистых металлов. В процессе составления шихтовочной таблицы была актуализирована необходимость введения каждого из 27 примесей и диапазоны их концентраций, а также учтены следующие факторы:

- влияние элемента на механическую обрабатываемость и газопоглощение (например, примеси мышьяка и серебра в материале резко поднимают поглощение кислорода, примеси платины и палладия – водорода);
- анализ состава материала основы;
- взаимные влияния элементов на спектральном уровне.

Проведено исследование однородности материала СО атомно-эмиссионным методом анализа на спектрометре Spectrolab-M11. Отбор проб для исследования однородности материала СО был проведен в соответствии с ГОСТ 24231 [7] путем разрезания каждого из 7 слитков на 3 диска. Установление значений метрологических характеристик СО проведено способом МЛЭ на основании 10 независимых результатов, полученных в лабораториях, аккредитованных на соответствие ГОСТ ИСО/МЭК 17025 [8], имеющих опыт исследования веществ, по составу и структуре аналогичных материалу СО. В результате проведенных исследований установлено, что разработанная технология изготовления стандартных образцов обеспечивает получение достаточно однородного материала СО.

Таким образом, тесное сотрудничество с предприятиями – потребителями и анализе их заявок приводит к расширению номенклатуры стандартных образцов, выпускаемых ООО «Виктори-Стандарт», и позволяет практически полностью обеспечить потребности предприятий в ГСО состава цветных металлов и сплавов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 859-2014 Медь. Марки – М: Стандартинформ, 2015, с. 8.
- [2] ГОСТ Р 52951-2008. Палладий. Методы атомно-эмиссионного анализа с дуговым возбуждением спектра. – М: Стандартинформ, 2009, 16 с.

- [3] ГОСТ Р 54335-2011. Палладий. Метод атомно-эмиссионного анализа с искровым возбуждением спектра. – М: Стандартиформ, 2011, 8 с.
- [4] ГОСТ 12225-80. Палладий. Методы анализа. – М: Издательство стандартов, 1981, 12 с.
- [5] ГОСТ 13462-2010. Палладий и сплавы на его основе. Марки. – М: Стандартиформ, 2012, 6 с
- [6] ГОСТ Р 52244-2004 Палладий аффинированный. Технические условия. М: Издательство стандартов, 2004, 10 с.
- [7] ГОСТ 24– 231-80 - Цветные металлы и сплавы. Общие требования к отбору и подготовке проб для химического анализа. – М: Издательство стандартов, 1980, 5 с.
- [8] ГОСТ ИСО/МЭК-2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ И АЛЮМИНИЙ-ЛИТИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

Якимова М.С., Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф., Проценко О.М.

ФГУП «Всероссийский научно – исследовательский институт авиационных материалов»
105005, Российская Федерация, г. Москва, ул. Радио, д. 17, ФГУП «ВИАМ»
тел: + 7 495 366-77-29 e-mail: kara4ev@mail.ru

Современные алюминиевые сплавы представляют собой сложные по химическому и фазовому составу материалы, находящие применение в самых разнообразных деталях и узлах летательных аппаратов. Контроль химического состава алюминиевых сплавов в условиях сертифицированного производства осуществляется в основном спектрально-эмиссионными методами. Однако для новых перспективных сплавов отсутствуют стандартные образцы, что существенно осложняет внедрение их выплавки и изготовления изделий из них на металлургических предприятиях.

За последние два года во ФГУП «ВИАМ» были разработаны и выпущены с утверждением типа СИ стандартные образцы перспективных алюминиевых сплавов В-1167, В-1977, алюминий-литиевых сплавов В-1461, В-1469, В-1480, В-1481.

Технология изготовления СО заключалась в выплавке материалов СО сплавов в электрической печи сопротивления с использованием шамотно-графитового тигля с кристаллизацией в водоохлаждаемую изложницу, последующем гомогенизационным отжигом и деформации (прессование) полученных слитков, а также закалкой и старением изготовленных прутков. Изготовленные комплекты СО состоят из пяти экземпляров в виде цилиндров с размерами Ø 40×30 мм.

Испытания с целью утверждения типа СО проводили во ФГУП «ВНИИОФИ» с применением Государственного первичного эталона ГЭТ 196-2011, в соответствии с РМГ 53-2002 «Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений». Рассчитанные на основании испытаний аттестованные характеристики и их погрешности для сплавов В-1977 и В-1481 приведены в таблицах 1-4.

Таблица 1: Аттестованные характеристики СО сплава В-1977 – массовая доля элемента, в процентах:

Индекс СО	Элемент										
	Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Fe	Si	Cr	Be	Ti	B
В-1977-1	9,6	1,28	1,06	0,055	0,105	0,022	0,017	0,0048	0,0099	0,091	0,0009
В-1977-2	7,7	2,17	1,95	0,0177	0,051	0,158	0,018	0,019	0,0017	0,027	0,00018
В-1977-3	9,4	1,89	1,61	0,084	0,142	0,069	0,025	0,029	0,0027	0,055	-
В-1977-4	6,7	2,48	2,43	0,153	0,203	0,054	0,063	0,103	0,0064	0,037	0,0026
В-1977-5	9,0	1,53	0,59	0,224	0,191	0,121	0,103	0,070	0,00070	0,150	-

Таблица 2: Абсолютные погрешности аттестованных характеристик СО сплава В-1977 (при доверительной вероятности 0,95), %

Индекс СО	Элемент										
	Zn	Mg	Cu	Zr	Mn	Fe	Si	Cr	Be	Ti	B
В-1977-1	0,4	0,06	0,05	0,004	0,005	0,002	0,002	0,0004	0,0006	0,006	0,0001
В-1977-2	0,3	0,10	0,09	0,0005	0,002	0,010	0,002	0,002	0,0001	0,002	0,00003
В-1977-3	0,3	0,07	0,07	0,005	0,006	0,006	0,002	0,002	0,0002	0,004	-
В-1977-4	0,3	0,12	0,07	0,006	0,007	0,004	0,003	0,003	0,0003	0,004	0,0001
В-1977-5	0,4	0,06	0,02	0,016	0,006	0,007	0,006	0,004	0,00005	0,010	-

Таблица 3: Аттестованные характеристики СО сплава В-1481 – массовая доля элемента, в процентах

Индекс СО	Элемент										
	Cu	Li	Mg	Ag	Zr	Zn	Ti	Mn	Sc	Fe	Si
В-1481-1	3,62	1,88	0,413	0,107	0,018	0,217	0,017	0,0032	0,028	0,013	0,086
В-1481-2	2,44	0,415	1,39	0,601	0,083	0,039	0,214	0,695	0,178	0,035	0,106
В-1481-3	2,97	1,11	0,707	0,401	0,077	0,425	0,147	0,154	0,061	0,047	0,084
В-1481-4	2,95	1,47	0,107	0,273	0,121	0,731	0,087	0,080	0,109	0,071	0,048
В-1481-5	2,20	0,796	1,10	0,837	0,051	1,002	0,081	0,445	0,0034	0,109	0,015

Таблица 4: Абсолютные погрешности аттестованных характеристик СО сплава В-1481 (при доверительной вероятности 0,95), %

Индекс СО	Элемент										
	Cu	Li	Mg	Ag	Zr	Zn	Ti	Mn	Sc	Fe	Si
В-1481-1	0,15	0,07	0,015	0,005	0,001	0,011	0,001	0,0003	0,001	0,001	0,008
В-1481-2	0,12	0,007	0,04	0,018	0,006	0,004	0,016	0,027	0,007	0,003	0,005
В-1481-3	0,12	0,03	0,028	0,026	0,006	0,012	0,011	0,009	0,004	0,003	0,008
В-1481-4	0,14	0,04	0,005	0,007	0,008	0,027	0,008	0,002	0,006	0,004	0,004
В-1481-5	0,09	0,013	0,04	0,016	0,004	0,016	0,004	0,013	0,0002	0,006	0,001

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУД МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ

Зеленкова А.В.¹, Шабанова Е.В.², Васильева И.Е.², Бусько А.Е.²

¹ОАО «Иркутский научно – исследовательский институт благородных и редких металлов»
664025, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Гагарина, д. 38, ОАО «Иргиредмет»
+7 3952 33-08-43, e-mail: av@irgiredmet.ru

²ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
664033, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а, ФГБУН ИГХ СО РАН
тел: + 7 3952-42-58-37 e-mail: vasira@igc.irk.ru

Атомно-эмиссионную спектрометрию (АЭС) применяют при одновременном определении массовых долей элементов в объектах разнообразного состава. При анализе золотосодержащих руд содержание некоторых элементов изменяется в широких пределах (от кларковых значений до десятков процентов). Поэтому требования к стандартным образцам (СО) для градуировки методик и контроля правильности результатов АЭС геологических проб формируются исходя из вариации вещественного состава исследуемых объектов; особенностей способов их пробоподготовки; аналитических возможностей аппаратуры, в том числе различных атомизаторов, и программного обеспечения для обработки спектральной информации.

Целью исследования явилось сопоставление измерительных возможностей атомно-эмиссионных методик с разными источниками возбуждения и получение опорных значений содержаний элементов, ранее неаттестованных в изученных СО.

Анализ государственных образцов (СЛг-1, СЗР-3, РЗС-2004) и образцов предприятия (РПМ ИАЦ-5-08, РПМ ИАЦ-6-08, РПМ ИАЦ-7-08, Р-2-06, Р-9-06) полигенных золоторудных месторождений выполнен с использованием атомно-эмиссионных методик с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) и дуговым разрядом (ДР-АЭС). Растворы для ИСП-АЭС получены различными способами пробоподготовки (разложение смесями кислот в открытых системах; сплавление). В АЭС-ДР использованы два способа введения порошков в плазму: испарение из канала графитового электрода; вдувание-просыпка при интегральной и сцинтилляционной регистрации спектров. Согласно методикам АЭС применяли навески от 0,01 до 1,0 г, что влияло на метрологические характеристики полученных результатов анализа. Сравнение средних значений массовых долей аналитов с аттестованными содержаниями выполнено с помощью критерия Стьюдента согласно РМГ 61-2010 [1]. Результаты определения 16-23 элементов, не все из которых аттестованы, также сравнили с данными других методов анализа (рентгенофлуоресцентного, атомно-абсорбционного, масс-спектрометрического с ИСП, пробирного и т.д.) и с опубликованными данными [2].

В зависимости от особенностей анализируемых руд рекомендованы области применения методик АЭС. Расширен круг элементов в СО, используемых для градуировки и контроля правильности. Результаты исследования могут быть использованы в аналитической практике лабораторий ОАО «Иргиредмет», ИГХ СО РАН и других профильных предприятий, а также при разработке новых типов стандартных образцов состава золотосодержащих пород и руд.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] РМГ 61-2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М., 2012. 63 с.
- [2] Бабкина Т.А., Лыткин П.Ю. Применение стандартных образцов состава минерального сырья в атомно-эмиссионном спектральном анализе с дуговым возбуждением спектров // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: тезисы докладов. (Санкт-Петербург, 20-23 мая 2008 г.) Санкт-Петербург, 2008. С. 52-53.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА И ЦЕМЕНТА

Машкова Н.В.¹, Стихарев Р.А., Терентьев Г.И.², Кузнецова М.Ф.², Ким Н.А.², Герасимова Н.Л.²,
Можаева Е.В.²

¹ ОАО «Сухоложскцемент»
624800, Российская Федерация, г. Сухой лог Свердловской обл., ул. Кунарская, д. 20
тел: 8(34373) 7-95-64, e-mail: Nadezhda.Mashkova@sl-cement.ru

²ФГУП «УНИИМ» 109017, Российская Федерация, г. Екатеринбург, 620000, Екатеринбург,
ул. Красноармейская, 4, e-mail: terentiev@uniim.ru

Одним из показателей качества цементов и материалов цементного производства является их химический состав.

В [1] регламентированы методы химического анализа цементов и материалов цементного производства. Наряду с титриметрическими и гравиметрическими методами, не требующими построения градуировочных зависимостей, применяются фотоколориметрический и рентгеноспектральный методы, для которых градуировка необходима. В соответствии с [2] для градуировки средств измерений используют комплекты стандартных образцов (СО), число СО в которых не менее 5. В настоящее время ОАО «Сухоложскцемент» при измерении химического состава материалов цементного производства используются СО производства NIST (США), утвержденные в установленном порядке: ГСО 9880-2011 (SRM 1884a), ГСО 9881-2011 (SRM 1885a), ГСО 9882-20011 SRM 1887a). Диапазон аттестованных значений массовой доли компонентов для данных СО не в полной мере удовлетворяет измерительным задачам, а высокая стоимость делает их применение при проведении ежедневных анализов нерентабельным.

ОАО «Сухоложскцемент» и ФГУП «УНИИМ» были разработаны два комплекта СОП: СО состава портландцементного клинкера (комплект) СОП 01-2015 и СО состава цемента (комплект) СОП 02-2015, предназначенные для градуировки рентгенофлуоресцентных спектрометров и контроля точности рентгеноспектральных методик измерений. Комплект СОП 01-2015 состоит из шести СО, комплект СОП 02-2015 состоит из 15 СО. Метрологические характеристики СОП 01-2015 представлены в таблице 1. Метрологические характеристики СОП 01-2015 представлены в таблицах 2, 3.

СО представляют собой порошок портландцементного клинкера (или цемента) с остаточной гигроскопической влажностью не более 1 %, расфасованный в герметично запаенные полиэтиленовые пакеты по 50 г.

При изготовлении материала СО пробы цемента и клинкера выбирали по результатам предварительного химического анализа в соответствии с [1] таким образом, чтобы значения массовой доли компонентов перекрывали требуемые диапазоны измерений. Отбор, деление проб материала стандартных образцов, оценку однородности выполняли в соответствии с [3].

Материал СО подсушивали на автоматическом влагомере МА-150 «Sartorius» до достижения остаточной гигроскопической влажности 1 %.

Определение метрологических характеристик СО проводили в соответствии с [4].

Установление аттестованных значений и оценивание погрешности от способа определения аттестованного значения СО проводили с использованием спектрометра рентгенофлуо-

ресцентного ARL 9900 по рентгеноспектральной методике измерений, аттестованной в соответствии с [5].

Для исследования стабильности материала СО использован изохронный метод («метод ускоренного старения»). По результатам оценки стабильности материала СО срок годности СОП 01-2015 и СОП 02-2015 составляет 5 лет.

Оценивание однородности проводили в соответствии с [4] по алгоритму для дисперсных проб.

Результаты оценки однородности и стабильности материала СО учтены при расчете погрешностей аттестованных значений СО.

Таблица 1: Метрологические характеристики СО состава портландцементного клинкера (комплект) (СОП 01-2015)

Аттестованная характеристика СО	Компонент	Аттестованное значение СО, %						Границы допускаемого значения абсолютной погрешности, P=0,95, %
		K1	K2	K9	K13	K15	K22	
Массовая доля компонента	SiO ₂							±0,40
	Al ₂ O ₃							±0,31
	Fe ₂ O ₃							±0,13
	CaO							±0,84
	MgO							±0,088
	SO ₃							±0,28
	K ₂ O							±0,039
	Na ₂ O	0,319	0,405	0,329	0,110	0,498	0,529	±0,056
	TiO ₂	0,249	0,251	0,251	0,207	0,293	0,220	±0,026

Таблица 2: Метрологические характеристики СО состава цемента (комплект) (СОП 02-2015)

Аттестованная характеристика СО	Компонент	Аттестованное значение СО, %							Границы допускаемого значения абсолютной погрешности, P=0,95, %
		C14	C18	C19	C20	C21	C24	C25	
Массовая доля компонента	SiO ₂	20,95	20,45	20,59	19,55	22,33	19,69	21,40	±0,40
	Al ₂ O ₃	4,43	4,45	4,32	4,71	5,57	4,74	3,96	±0,31
	Fe ₂ O ₃	4,24	3,78	4,16	2,83	2,87	3,63	4,70	±0,18
	CaO	61,75	61,61	61,36	63,47	59,60	61,47	62,33	±0,84
	MgO	3,134	2,781	3,114	2,753	2,882	2,450	2,909	±0,101
	SO ₃	2,32	2,76	2,27	2,99	3,24	4,28	2,76	±0,30
	K ₂ O	0,691	0,679	0,652	0,634	0,646	0,750	0,551	±0,038
	Na ₂ O	0,144	0,194	0,144	0,323	0,380	0,369	0,252	±0,091
	TiO ₂	0,227	0,222	0,216	0,229	0,303	0,221	0,193	±0,031

Таблица 2: Метрологические характеристики СО состава цемента (комплект) (СОП 02-2015) (продолжение)

Аттестованная характеристика СО	Компонент	Аттестованное значение СО, %								Границы допускаемого значения абсолютной погрешности, P=0,95, %
		C26	C27	C28	C29	C30	C32	C33	C34	
Массовая доля компонента	SiO ₂	23,86	27,00	22,68	26,44	28,54	28,14	28,74	28,22	±0,40
	Al ₂ O ₃	5,71	7,11	6,18	8,04	9,54	9,14	9,09	8,79	±0,31
	Fe ₂ O ₃	3,62	3,08	3,16	4,04	3,64	3,87	4,59	4,16	±0,18
	CaO	57,41	51,16	57,75	53,58	50,59	51,16	50,14	50,88	±0,84
	MgO	3,741	5,119	4,089	2,134	2,101	2,178	2,172	2,212	±0,101
	SO ₃	3,02	3,27	3,24	2,52	2,40	2,41	2,29	2,34	±0,30
	K ₂ O	0,585	0,619	0,617	0,595	0,587	0,615	0,652	0,663	±0,038
	Na ₂ O	0,345	0,476	0,394	0,371	0,429	-	-	-	±0,091
TiO ₂	0,373	0,572	0,468	0,359	0,416	0,408	0,401	0,394	±0,031	

Разработка и применение СОП 01-2015 СО состава портландцементного клинкера (комплект) и СОП 02-2015 СО состава цемента (комплект) позволяет ОАО «Сухоложскцемент»:

- проводить контроль точности результатов измерений химического состава портландцементного клинкера и цемента;
- проводить градуировку рентгенофлуоресцентных спектрометров, применяемых для измерения химического состава портландцементного клинкера и цемента;
- проводить межлабораторные испытания;
- реализовать политику импортозамещения в сфере производства цементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ 5382-91 Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа.
- [2] РМГ 54-2002 ГСИ. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов.
- [3] ГОСТ 30515-2013 Цементы. Общие технические условия.
- [4] РМГ 93-2009 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов.
- [5] ГОСТ Р 8.563-2009 ГСИ. Методики (методы) измерений.

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТА

Собина Е.П.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
Тел.: +7 343 217-29-25 e-mail: 251@uniim.ru

Важнейшими показателями качества для сорбентов и катализаторов являются значения сорбционных характеристик, такие как удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и размер пор. Одним из наиболее высокоточных методов анализа сорбционных характеристик пористых сорбентов и катализаторов, применяемых в промышленности, является газоадсорбционный метод анализа [1,2]. Для контроля точности измерений данных характеристик необходимы стандартные образцы (СО) утвержденных типов. В настоящее время в России для микропористых веществ отсутствуют СО, поэтому для этих целей применяются дорогостоящие СО зарубежного производства, которые не всегда доступны для приобретения. В связи с этим в интересах предприятий порошковой металлургии; производства сорбентов, катализаторов, мембран; керамических, связующих, конструкционных строительных материалов и лекарственных средств создан Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов, которому в соответствии с приказом Росстандарта № 128 от 29 января 2015 г. присвоен регистрационный номер ГЭТ 210-2014. В настоящее время на ГЭТ 210-2014 для метрологического обеспечения соответствующих производств выпускается стандартный образец нанопористого оксида алюминия ГСО 10449-2014, для которого характерно широкое распределение пор по размерам в области мезопор. Для метрологического обеспечения измерений микропористых твердых веществ и материалов проведены исследования по разработке СО сорбционных свойств цеолита, для которого характерно узкое распределение пор по размерам в области микропор.

В качестве исходных материалов для изготовления СО исследованы следующие реактивы:

- 1) Цеолит в виде порошка 13X с формулой $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$ фирмы Sigma Aldrich;
- 2) Цеолит в виде гранул 13X с формулой SiO_2 , размер гранул 1,6 мм, фирмы Sigma Aldrich;
- 3) Цеолит формованный NaA-Y по ТУ 2163-003-15285215-2006 с изм. 1-3, размер гранул 1,65 мм, производства Ишимбайского специализированного химического завода катализаторов.

Предварительные эксперименты показали, что к микропористым относятся цеолиты №1 и №2. Для цеолита №3 максимум на кривой распределения пор по размерам наблюдается в области мезопор. Среди цеолитов №1 и №2 предпочтение было отдано цеолиту №1, для которого характерно более узкое распределение пор по размерам.

На первом этапе проведена оценка параметров термотренировки материала цеолита №1 перед проведением сорбционных измерений. Термогравиметрическим методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ТГ-ДСК) в диапазоне температур от 20 до 1000 °С. Методами ТГ-ДСК показано, что вода в образце удерживается вплоть до 400 °С. Вы-

деление H_2O и CO_2 происходит в несколько этапов при температурах около 200 и 400 °С соответственно. Общая потеря массы составляет 17 %. В связи с этим перед проведением измерений необходима тщательная термотренировка навески цеолита. Проведенные исследования показали, что аналогичная потеря массы и, следовательно, полное удаление воды и углекислого газа на станции дегазации наблюдается при следующих режимах: откачка до остаточного давления 1,3 Па со скоростью 0,67 кПа/с, затем проводится медленный нагрев со скоростью не более 10 °С/мин до 90 °С и выдерживание при данной температуре в течении 60 минут, далее нагрев со скоростью 10 °С/мин до 350 °С и выдерживание при данной температуре в вакууме в течение 5 часов. Методом электронной микроскопии показано, что для разрабатываемого СО характерна форма частиц в виде многогранников размерами около 2,5 мкм. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показано, что материал СО содержит:

O – 53,4 %, Na - 14,4 %, Al - 15,7 %, Si - 16,1 %, K - 0,2 %, Ca - 0,2 %.

Отсутствие органических примесей подтверждено методом ИК-Фурье спектроскопии.

Оценивание стандартной неопределенности от характеристики сорбционных свойств на ГЭТ 210-2014 проводилось с учетом точности встроенных датчиков давления и температуры, а также анализа процедуры и уравнения измерений. Анализ уравнения измерений показал, что функция измерения для удельной адсорбции аргона нелинейная, вклады в неопределенность измерений не являются величинами одного порядка. В связи с этим использовали более подходящий и удобный в этом случае метод Монте-Карло (ММК) [3, 4]. Стандартная неопределенность от неоднородности оценивалась методом однофакторного дисперсионного анализа. Стабильность оценивалась классическим методом на основе регрессионного анализа. Расчет аттестуемых характеристик осуществлялся разными методами: площадь удельной поверхности по методу Ленгмюра, удельный объем микропор по Дубинину-Астахову, ширину микропор вычисляли по теории Сайто-Фoley. Установлены следующие значения сорбционных характеристик для первой партии СО: $S = (802,1 \pm 4,4)$ м²/г; $V = (0,261 \pm 0,003)$ см³/г; $L = (0,72 \pm 0,01)$ нм.

Проведенные исследования позволили для данного СО подтвердить однородность, стабильность и аттестовать следующие величины: удельная поверхность, удельный объем микропор, ширину микропор и значения удельной адсорбции при заданных относительных давлениях. В течение 2015 г. планируется утверждения типа данного СО, подготовка и опробование данного СО в метрологических работах.

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 Неопределенность 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.

РОЛЬ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В ОБЕСПЕЧЕНИИ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ И ЗАГОТОВОК НА ИХ ОСНОВЕ

Гореева Ж.А.¹, Козлова Н. С.¹, Сидорин В.В.², Быкова М. Б.¹, Диденко И.С.¹,

Забелина Е.В.¹, Козлова А.П.¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
Межкафедральная учебно-испытательная лаборатория полупроводниковых материалов и диэлектриков «Монокристаллы и заготовки на их основе»
119049, Российская Федерация, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, e-mail: kozlova_nina@mail.ru

²Московский государственный университет информационных технологий, радиотехники и электроники. Кафедра конструирования и производства радиоэлектронных средств
119454, Российская Федерация, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78
тел./факс: + 7 495 433-00-47. E-mail: sidorin@mirea.ru

Начавшаяся в 2002 году реформа технического регулирования, вступление в силу Федерального закона «Об обеспечении единства измерений» (102-ФЗ) [1], реализация Соглашения о взаимном признании национальных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами (СІМР МРА) – основные факторы, наряду с потребностями и запросами пользователей стандартных образцов (СО), определяющие развитие системы СО в Российской Федерации [2].

В соответствии с ГОСТ 8.315-97 [3] стандартные образцы, в зависимости от их уровня признания (утверждения) и области применения подразделяются на межгосударственные стандартные образцы (МСО), государственные (национальные) стандартные образцы (ГСО), отраслевые стандартные образцы и стандартные образцы предприятия (СОП).

Стандартный образец предприятия (СОП) определен в ГОСТ 8.315-97 [3] как стандартный образец, утвержденный руководителем предприятия (организации) и применяемый в соответствии с требованиями нормативных документов предприятия (организации), утвердившего СО.

В данной статье рассматривается опыт разработки и применения стандартных образцов предприятия в аккредитованной испытательной лаборатории, осуществляющей свою деятельность в сфере добровольного подтверждения соответствия, **область аккредитации** которой включает в себя: определение параметров и свойств оптических монокристаллов и заготовок на их основе, а также измерение геометрических размеров заготовок.

Основными объектами испытаний ИЛМЗ в соответствии с областью аккредитации являются: оптические материалы, используемые для генерации и преобразования лазерного излучения и проходной оптики, акустооптические материалы, заготовки для электрооптических элементов, заготовки в виде пластин для изделий микро- и нанoeлектроники.

В области измерений параметров оптических монокристаллов и заготовок на их основе существует дефицит государственных стандартных образцов, а также промышленно производимых стандартных образцов. Учитывая это, а также то, что данная область испытаний не относится к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, в ИЛМЗ и подобных ей лабораториях **целесообразно разрабатывать и эффективно применять стандартные образцы предприятия**. Также, преимуществом использования СОП является экономическая целесообразность и возможность учесть особенности и задачи конкретной лаборатории [4].

Для обеспечения достоверности и проведения внутрилабораторного контроля качества процесса измерений, проводимых в ИЛМЗ, для всех методик измерений (МВИ) разработаны СОП. В связи с необходимостью обеспечения прослеживаемости [1] для ряда методик были разработаны несколько СОПов.

Порядок разработки и метрологической аттестации СОП в ИЛМЗ полностью соответствует требованиям ГОСТ 8.315-97 [3]. Этапы разработки СОП представлены на рисунке 1.

Общие требования к СОП – их аттестуемые характеристики должны быть проанализированы независимыми методами, стабильны во времени, устойчивы к воздействию окружающей среды, однородны, прослеживаемы до эталонов. Конкретные требования к каждому стандартному образцу предприятия при разработке устанавливаются в техническом задании на СОП.

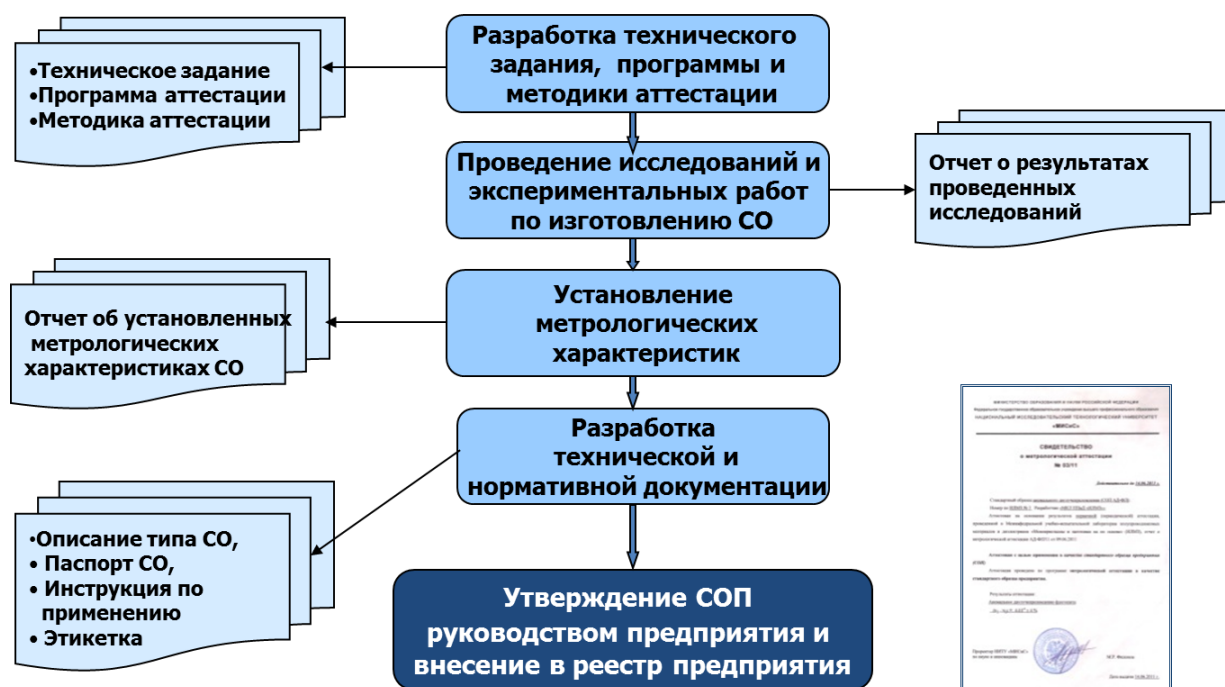


Рис. 1. Этапы разработки СОП

Проведение испытаний по установлению метрологических характеристик (таких как аттестованное значение и расширенная неопределенность), статистическая обработка полученных данных, составление отчета об установлении аттестованного значения и исчислении составляющих неопределенности аттестованного значения СОП проводились в соответствии с Р 50.2.058-2007 [5]. Для определения расширенной неопределенности аттестованных значений СОП оценивались:

- стандартная неопределенность аттестованного значения от способа аттестации,
- стандартная неопределенность от неоднородности СОП,
- стандартная неопределенность от нестабильности для предполагаемого срока годности.

Все СОП утверждены руководством НИТУ «МИСиС» и зарегистрированы во внутреннем реестре ИЛМЗ.

С целью обеспечения прослеживаемости результатов измерений все разработанные в ИЛМЗ СОП прошли первичную аттестацию в компетентных организациях РОССТАНДАРТа РФ. В качестве примера на рисунке 2 приведена схема обеспечения прослеживаемости для СОП преломляющего угла призмы (СОП УП), используемого в ИЛМЗ для статистического контроля процесса измерений показателя преломления в видимой области спектра гониометрическим методом.

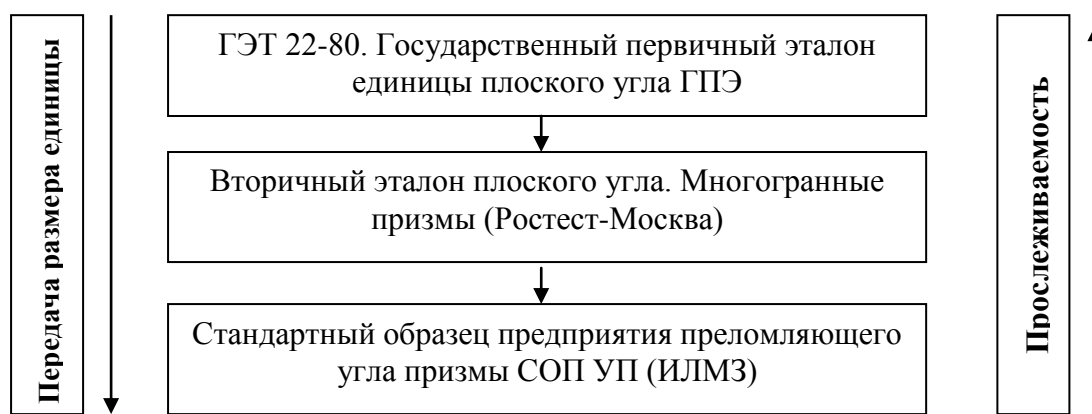


Рис. 2. Схема обеспечения прослеживаемости стандартного образца предприятия преломляющего угла призмы

Многолетний опыт использования СО в ИЛМЗ позволил оценить стабильность их параметров во времени. В соответствии с Р 50.2.058-2007 [5] при оценивании срока годности СО необходимо проводить измерения в течение периода времени, равного половине предполагаемого срока годности. При установлении факта стабильности аттестуемой характеристики образцов во времени оценивались данные по СОП, полученные на протяжении 10 лет, таким образом, срок годности СОП составил 20 лет.

СО предназначены для применения в системе обеспечения единства измерений для [3]:

- поверки/ калибровки, градуировки средств измерений, а также контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе с целью утверждения типа;
- метрологической аттестации методик измерений;
- контроля погрешностей МВИ в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами, а также для других видов метрологического контроля;
- прослеживаемости и обеспечения единства измерений [1];
- контроля стабильности и точности результатов измерений (в соответствии с алгоритмами, установленными в методиках измерений с применением контрольных карт Шухарта [6,7]);
- разработки новых МВИ;
- решения спорных вопросов при возникновении претензий заказчиков к результатам измерений.

Спектр возможных применений СОП в испытательной лаборатории представлен на рисунке 3.



Рис. 3. Спектр применения СОП

Существует мнение, что «метод исследования нельзя считать измерительным процессом до тех пор, пока он (метод) не подвластен статистическому контролю» [6]. Основным инструментом статистического контроля процесса измерений является внутрिलाбораторный контроль с применением статистических методов [6]. Процедура контроля стабильности процесса измерений в ИЛМЗ установлена во внутреннем документе - Руководстве по качеству лаборатории. При контроле стабильности результатов измерений проверяется прецизионность и правильность результатов измерений с помощью контрольных карт в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 [7] и ГОСТ Р 50779.42-99 [8].

Перед проведением каждой серии измерений по конкретной МВИ проводится оперативный внутренний контроль по контрольной карте с использованием стандартного образца предприятия. Результат измерений наносится на соответствующую контрольную карту.

В случае отсутствия заявок на проведение испытаний по какой-либо МВИ, с целью поддержания процесса измерений в подконтрольном состоянии внутренний оперативный контроль с занесением результатов в контрольную карту проводится не реже одного раза в месяц.

Также, внутрिलाбораторный контроль стабильности процесса измерений по контрольной карте с использованием СОП проводится:

- при смене оборудования либо выходе его из ремонта,
- при получении сотрудником первичного допуска к проведению измерений.

Контрольные карты анализируются с целью принятия решения о нахождении процесса измерений в подконтрольном состоянии и необходимости проведения корректирующих либо предупреждающих действий по выявлению и устранению причин отклонений (при наличии). Для интерпретации хода процесса по картам Шухарта существует набор из восьми критериев [8], учитывающих различные варианты последовательностей полученных числовых значений.

Появление любого из случаев, описанных в критериях, указывает на присутствие особых причин, которые должны быть проанализированы и скорректированы.

Так, например, выход результата контроля за предел предупреждения на карте Шухарта может служить предостережением о грозящей ситуации выхода процесса измерений из состояния статистической управляемости [8], в этом случае необходимо провести дополнительные измерения для выяснения характера причин – случайные либо особые. В случае выхода результата контроля за предел действия на карте Шухарта, необходимо приостановить измерения по данной МВИ до выяснения и устранения причин превышения нормативов контроля и возврата процесса измерений в управляемое состояние, т.к. выход точек за эти границы по случайным причинам практически невероятен (0,27 %) [9].

Сложное оборудование, на котором реализовано несколько МВИ и имеющее несколько режимов работы нуждается в юстировке при каждой их смене. И здесь без СОП не обойтись. Например, в ИЛМЗ на спектрофотометре Cary 5000 реализованы 5 методик измерений. При необходимости работы по нескольким методикам, необходимо переключать оборудование для настройки на новый режим. В этом случае используются соответствующие СОП.

В деятельности испытательной лаборатории не исключены ситуации, когда заказчик сомневается в полученных результатах. В этом случае повторно проводятся измерения образцов заказчика в его присутствии с предварительным измерением СОП и занесением результата в контрольную карту. Такая процедура значительно повышает степень доверия к полученным результатам.

Заключение

Опыт применения СОП в деятельности аккредитованной испытательной лаборатории показывает, что стандартные образцы предприятия имеют исключительно важное значение для обеспечения единства измерений, сопоставимости, метрологической прослеживаемости, контроля стабильности результатов измерений, как в рамках научных исследований, так и при проведении измерений для внешних заказчиков, а также при разработке новых МВИ, допуске сотрудников к проведению измерений, юстировке оборудования при смене режимов работы, решении спорных вопросов при наличии претензий заказчиков.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений». 115с.
- [2] Нежиховский Г.Р. Стандартные образцы: на пороге перемен // Методы оценки соответствия. 2011. №10. С.33-37.
- [3] ГОСТ 8.315-97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. 20 с.
- [4] Котляровская Э.Н., Черемных А.В., Чиканцева Е.И. О стандартных образцах предприятия материалов металлургического производства // Стандартные образцы. 2012. № 4. С.36-38.
- [5] Р 50.2.058-2007 ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. 27с.
- [6] Дворкин В.И. Измерение как процесс и не только // Методы оценки соответствия. 2010. №1. С.16-19.
- [7] ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. 42с.
- [8] ГОСТ Р 50779.42-99 Статистические методы. Контрольные карты Шухарта. 31с.
- [9] Р 50.1.018 – 98 Обеспечение стабильности технологических процессов в системах качества по моделям стандартов ИСО серии 9000. Контрольные карты Шухарта. 16с.

ПРОБЛЕМЫ АВТОМАТИЗАЦИИ ГЭТ 67-2013 ПРИ ИСПЫТАНИЯХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ВЕЛИЧИН

Казанцев В.В., Черепанов В.И.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
тел.: +7 343 350-21-68; e-mail: kazantsev@uniim.ru

Прямые измерения на модернизированном эталоне ГЭТ 67-2013 обеспечивают прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов (СО) теплофизических величин к единицам удельной энтальпии и теплоемкости твердых тел.

Автоматизация измерений является необходимым этапом модернизации государственных эталонов. Современные достижения в программном обеспечении (ПО) информационно-измерительных систем позволяют превратить эту необходимость в возможность. Целью автоматизации являются увеличение производительности измерений при повышении точности и достоверности измерений, расширение диапазонов измерений.

Если целесообразность автоматизации не вызывает сомнений, то выбор оптимальных путей автоматизации определяется эффективностью соответствующих капиталовложений. Для оценки экономической целесообразности того или иного пути автоматизации необходима информация о расходах и доходах. Оптимизация расходов и сжатые сроки модернизации определяют рациональное импортозамещение. Часть уникального оборудования закупается за рубежом, часть разрабатывается учеными хранителями эталонов, часть оборудования приобретается или изготавливается в России. Именно этот путь был реализован при создании Государственного первичного специального эталона единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К (ГЭТ 67-2013) [1].

В состав эталона входит система задания и поддержания температуры в термостатах, выполненная с помощью цифровых микропроцессорных блоков управления БУ-7 производства ОАО НПП «Эталон». Блок управления БУ-7 обеспечивает адаптивный алгоритм регулирования и позволяет добиться требуемой стабильности поддержания температуры в термостатах. . Нестабильность поддержания температуры в термостате калориметра при температуре 298,15 К не превышает $\pm 0,001$ К за два часа работы. Нестабильность поддержания температуры в высокотемпературных термостатах в диапазоне температур (700- 1800) К не превышает $\pm 0,2$ К за два часа работы. Блоки управления БУ-7 соединяются с компьютером через последовательные порты ввода-вывода RS-232. Для обеспечения автоматизированного процесса сбора и обработки измерительной информации ОАО НПП «Эталон» разработано сервисное ПО [2].

Система градуировки калориметра и испытания стандартных образцов (СО) на эталоне укомплектована импортными приборами: мультиметром Agilent 3458A, управляемым источником тока Agilent E3464A, частотомером ЧЗ-85/3, автоматическим термометрическим мостом супертермометром Fluke 1595A с погрешностью в четыре раза меньше, чем у аналогичных приборов из старого ГЭТ 67-75. Приборы имеют опциональные возможности автоматизации измерений посредством последовательного интерфейса RS-232 и параллельного интерфейса

IEEE-488. Примененные в эталоне приборы имеют встроенное ПО, оценка соответствия которого выполнена при испытаниях в целях утверждения типа.

Разработанное в УНИИМ ПО самостоятельной поставки выполняет функции автоматизации испытаний СО, проводимых на эталоне, повышает эффективность его применения. Разработано два варианта ПО в объектноориентированной среде программирования «Delphi» и на языке «С#» с использованием последовательного интерфейса RS-232 и параллельного интерфейса IEEE-488. Наличие разработанного ПО самостоятельной поставки в составе эталона требует его испытаний и решения ряда проблем, таких как оценка влияния ПО на метрологические характеристики эталона, защита измерительной информации от искажений, несанкционированного доступа, взаимного влияния программ друг на друга. Решение указанных проблем является сложной научно-практической задачей. Особенность данной задачи заключается в новизне как с нормативной, так и с методической точки зрения, что требует существенных усилий ученых хранителей эталона для ее качественного решения.

ПО вычислительных компонентов эталона, измерительных каналов, автоматизации процесса измерений испытано в соответствии с установленными требованиями нормативных документов к ПО, его структуре, влиянию ПО на метрологические характеристики, защите ПО и данных от случайных и несанкционированных изменений, разделению ПО и его идентификации.

СО теплофизических свойств твердых веществ и материалов и ПО калориметрической аппаратуры являются средством увеличения производительности измерений, автоматизации метрологических работ и обеспечения единства измерений в термическом анализе [3]. Экономическая эффективность автоматизации измерений теплофизических величин определяется интенсивностью использования средств измерений (СИ). Интенсивность использования ГЭТ 67-2013 связана с разработкой и испытаниями новых и разработанных СО удельных энтальпии и теплоемкости. СО на основе корунда, хлористого калия, нержавеющей стали применяются с ПО, встроенным в СИ, для градуировки и поверки калориметрических установок смешения и установок непосредственного адиабатического нагрева, установок сканирующей калориметрии и термического анализа. Для автоматизации градуировки и поверки установок комплексного определения теплофизических свойств материалов разработаны и используются многопараметрические СО температур и теплот фазовых переходов на основе галлия, индия, олова, цинка и сурьмы [3]. Совместно с Институтом реакторных материалов ГК «Росатом» проводятся работы по разработке СО на основе радиоактивных материалов и ПО для автоматизации поверки и точной градуировки микрокалориметров. Перспективным направлением является разработка СО огнезащитных веществ и материалов для повышения автоматизации измерений и достоверности идентификации методами термического анализа. Идентификация веществ и материалов необходима в соответствии с ГОСТ Р53293-2009 для обеспечения пожарной безопасности и осуществляется судебными учреждениями федеральной противопожарной службы, оснащенными термоанализаторами STA. В соответствии с ГОСТ 21553-76 и ведомственными методиками, методы дифференциального термического анализа применяются при таможенном контроле товаров в экспертно-криминалистических службах. Разработанные и аттестованные в диапазоне температуры (700-1800) К стандартные образцы удельной энтальпии и удельной теплоемкости применяются для термического анализа конструкционных материалов в ядерной энергетике (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»).

Автоматизация эталона позволила расширить в 2,4 диапазон рабочих температур, увеличить производительность измерений в 5 раз, обеспечить воспроизведение единицы удельной энтальпии – широко используемой на практике характеристике.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Казанцев В.В. и др. Государственный первичный специальный эталон единиц удельной энтальпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К ГЭТ 67-2013// Измерительная техника. 2015. № 2. С. 7 – 10.
- [2] Казанцев В.В. и др. Проблемы автоматизации измерений теплофизических величин (на примере ГЭТ 67-2013) // Сборник трудов 5-й Всероссийской и стран-участниц КОOMET конференции по проблемам термометрии. С-Петербург: 2015. С. 176
- [3] Казанцев В. В. и др. Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ и материалов// Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 66 – 70

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ОБРАЗЦОВ-ИЗЛУЧАТЕЛЕЙ ДЛЯ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Троеглазова А.В., Гапон Е.С., Сыдыкова А.А.

Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова
070020, респ. Казахстан, г. Усть-Каменогорск, ул. 30-Гвардейской дивизии, 34
тел. 8 7232 78-52-43, troeglasovaa@mail.ru

За последнее время значительно расширились области практического применения лантаноидов и неодима в том числе. Элемент находит широкое применение в производстве мощных постоянных магнитов для альтернативной энергетики, при изготовлении лазерных материалов и цветного стекла, в качестве легирующих добавок к сплавам и сталям для повышения их прочности, в сельском хозяйстве в качестве удобрения для повышения всхожести семян и повышения урожайности [1, 2].

Вовлечение в производство «бедных» образцов неодимсодержащего сырья наряду с оснащённостью большинства заводских и научно-исследовательских лабораторий современным аналитическим оборудованием вызывает, во-первых, необходимость совершенствования методов концентрирования, во-вторых, решение задачи комбинирования процесса концентрирования с последующим инструментальным определением элементов в концентрате. Среди таких методов анализа, позволяющих проводить определение содержания аналита как в водной, так и в органической фазах, широкое распространение получил метод рентгенофлуоресцентной спектрометрии (РФА). Способами концентрирования, широко применяемыми как в технологии извлечения неодима, так и в аналитической практике, являются сорбция и экстракция. В качестве экстрагентов применяют нейтральные и катионообменные реагенты [3-8]. Условиям РФА удовлетворяют высокомолекулярные углеводороды парафинового ряда, позволяющие проводить определение неодима в органической фазе, минуя стадию реэкстракции.

Отсутствие неодимсодержащих стандартных образцов простого и сложного состава, разнообразие объектов анализа, а также широкий диапазон определяемых содержаний неодима требует приготовления универсальных градуировочных образцов и установления универсальной градуировочной характеристики для определения металла путем его предварительного извлечения в экстракт, преобразуемый в образец-излучатель для рентгенофлуоресцентного анализа. Для практического применения экстракции необходимо установить условия количественного извлечения неодима.

Поэтому цель настоящей работы заключается в установлении оптимальных условий экстракционного извлечения неодима в фазу легкоплавких органических растворителей и приготовлении образцов-излучателей для градуировки рентгенофлуоресцентного спектрометра.

Стандартный раствор неодима (III), применяемый для исследования экстракционного концентрирования и извлечения с концентрацией основного компонента 0,01 моль/л готовили растворением точной навески оксида неодима квалификации «осч» в растворе соляной кислоты (1:1). Рабочие растворы меньших концентраций получали последовательным разбавлением стандартного раствора. Для исследований использовали только свежеприготовленные растворы. Контроль содержания неодима в водной фазе осуществляли спектрофотометрическим методом по светопоглощению комплекса неодима с арсеназо III на спектрофотометре СФ-2000. Интенсивность аналитического сигнала неодима в органической фазе измеряли на рентгено-

флуоресцентном спектрометре «СПЕТРОСКАН-МАКС» (Люмэкс, Санкт-Петербург). Необходимую кислотность во всех растворах устанавливали с помощью 0,1 М раствора H₂SO₄, HNO₃ и NaOH. pH растворов контролировали на иономере pH-150 МИ со стеклянными электродами ЭСЛ-43-07, ЭСЛ-63-07, которые стандартизировали по буферным растворам.

В качестве экстракционного реагента во всех исследованиях использовали ди(2-этилгексил) фосфорную кислоту (Д2ЭГФК), в качестве разбавителя – парафин для лабораторных целей. Для улучшения разделения фаз в качестве модификатора в экстрагенты вводили высшие карбоновые кислоты (ВКК) фракции C₁₇-C₂₀.

Экстрагенты состава ВКК-парафин готовили введением в расплав парафина при температуре 343-363 К рассчитанных количеств ВКК, после получения гомогенного расплава смесь охлаждали и получали твердый гомогенный экстракт. Экстрагент состава Д2ЭГФК-парафин готовили введением в расплав парафина при температуре 343-363 К рассчитанных количеств Д2ЭГФК, после получения гомогенного расплава смесь охлаждали и получали твердый гомогенный экстракт. Экстрагенты состава Д2ЭГФК-ВКК-парафин готовили введением в расплав парафина при температуре 343-363 К рассчитанных количеств Д2ЭГФК и ВКК, после получения гомогенного расплава смесь охлаждали и получали твердый гомогенный экстракт. Соотношение органической и водной фаз при использовании всех видов экстрагентов составляло 1:10.

Статистическую обработку градуировочной характеристики проводили в соответствии с требованиями нормативного документа РМГ 54-2002 [3]. По результатам измерения значений выходного сигнала I_{nj} для каждого n-го градуировочного раствора вычисляли среднеарифметическое значение выходного сигнала.

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния концентрации разбавителя и экстракционного реагента, а также времени контакта фаз на степень извлечения неодима в органическую фазу.

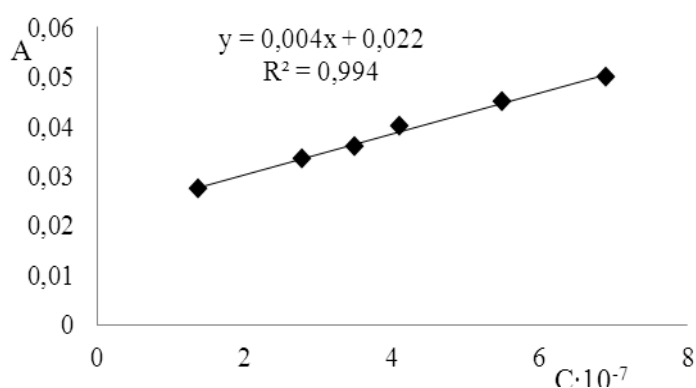


Рис. 1. Градуировочная характеристика спектрофотометрического определения содержания неодима

Для определения содержания неодима в водной фазе спектрофотометрическим методом применяли метод внешнего стандарта. Измерение оптической плотности в водной фазе (оптическая плотность) проводили 6 раз для каждого образца. Используя полученные значения, построили градуировочную

характеристику, отражающую зависимость оптической плотности неодима от содержания металла в градуировочном растворе (моль/л) (рисунок 1).

Значение коэффициента корреляции, рассчитанное для представленной на рисунке 1 градуировочной характеристики, близко к единице, что свидетельствует о жесткой корреляции между значениями концентраций аналита (мг/мл) и оптическими плотностями А [3]. В соответствии с требованиями РМГ 54-2002 проведена статистическая обработка построенных градуировочных характеристик. Полученные результаты представлены в таблице 1. Поскольку среднеарифметическое значение относительных стандартных отклонений $\bar{\gamma}$ меньше 0,4, то статистическую обработку градуировочных характеристик проводили с применением метода наименьших квадратов.

Таблица 1: Результаты статистической обработки градуировочной характеристики спектрофотометрического определения содержания неодима

$\bar{\gamma}_n$	a	S _a	b	S _b	V _y	F(V ₁ , V ₂)
0,069	54	72	6948	19,63	2,15	2,25

Полученное значение V_y сравнивали с табличным значением квантиля F-распределения со степенями свободы V₁ = N - 2 и V₂ = N(J - 1). Т.к. V_y < F(V₁, V₂), то с доверительной вероятностью 0,95 можно считать градуировочную характеристику спектрофотометрического определения содержания неодима в водной фазе линейной в диапазоне концентраций от 1,4 · 10⁻⁶ моль/л до 6,94 · 10⁻⁶ моль/л.

При изучении влияния концентрации модификатора (ВКК) на степень извлечения неодима в органическую фазу установлено, что ВКК не оказывают влияния на степень экстракционного извлечения неодима в системе ВКК-парафин (таблица 2). С увеличением содержания ВКК в двойной системе степень извлечения возрастает, тогда как в тройной системе извлечение неодима минимально при концентрации ВКК 20 %, что обусловлено сольватацией части катионов Д2ЭГФК. Экстракт состава Д2ЭГФК - 20 % ВКК – парафин удовлетворяет условиям РФА, поскольку является твердым, гомогенным и имеет идеально ровную поверхность. Поэтому в дальнейшем все исследования с тройной системой проводили при содержании ВКК, равном 20 % масс.

Таблица 2: Результаты исследования влияния концентрации ВКК на степень извлечения неодима в органическую фазу (C_{Nd} = 1 · 10⁻⁶ М, C_{Д2ЭГФК} = 0,003 М, О:В=1:10, τ = 5 мин, T = 343-363 К)

Массовая доля ВКК в системе, масс. %	Степень извлечения неодима R, %	
	Система ВКК-парафин	Система Д2ЭГФК-ВКК-парафин
5	0	80
10	17	67
20	17	44

Исследования влияния кинетики на извлечение неодима проводили при варьировании времени контакта фаз от 1 до 7 минут. Установлено, что оптимальное время контакта фаз, при котором достигается количественное извлечение неодима в органическую фазу, составляет 5 минут. Полученные результаты представлены в таблице 3.

Для установления возможности сольватации экстрагируемого комплекса неодима молекулами органических экстрагентов, а также для определения оптимальной концентрации экстракционного реагента, необходимой для практического применения, было исследовано влияние концентрации экстракционного реагента на коэффициенты распределения неодима.

Экстракционное извлечение неодима проводили расплавами Д2ЭГФК-парафин и Д2ЭГФК-ВКК-парафин, изменяя концентрацию экстракционных реагентов от 0,0001 до 0,001 моль/л. Концентрация неодима составляла $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, время экстракции 5 минут, температура 343-363 К, соотношение объемов водной и органической фаз – 1:10. Исследования проводили при постоянной ионной силе. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 3:

Результаты исследования влияния времени контакта фаз на степень извлечения неодима экстрагентом состава Д2ЭГФК-ВКК-парафин ($C_{Nd} = 1 \cdot 10^{-6}$ М, $C_{Д2ЭГФК} = 0,003$ М, О:В=1:10, Т = 343-363 К)

№	τ , мин	Степень извлечения R, %
1	1	44
2	2	44
3	3	45
4	4	79
5	5	97
6	6	90
7	7	80

Таблица 4: **Результаты извлечения неодима экстрагентами состава Д2ЭГФК-парафин и Д2ЭГФК-ВКК-парафин**

Система Д2ЭГФК-парафин		Система Д2ЭГФК-ВКК-парафин	
Состав экстрагента	R, %	Состав экстрагента	R, %
5% Д2ЭГФК - парафин	76	35% Д2ЭГФК – 20% ВКК – 60% парафин	67
10% Д2ЭГФК - парафин	76	40% Д2ЭГФК – 20% ВКК – 55% парафин	70
20% Д2ЭГФК - парафин	86	45% Д2ЭГФК – 20% ВКК – 50% парафин	74
25% Д2ЭГФК - парафин	86	50% Д2ЭГФК – 20% ВКК – 45% парафин	98
30% Д2ЭГФК - парафин	88	55% Д2ЭГФК – 20% ВКК – 40% парафин	67
35% Д2ЭГФК - парафин	99	60% Д2ЭГФК – 20% ВКК – 35% парафин	60

Установлено, что количественного извлечения неодима в органическую фазу удается добиться при экстракции его экстрагентом состава 35% Д2ЭГФК – парафин в двойной системе. При извлечении аналита экстрагентом Д2ЭГФК-ВКК-парафин количественного извлечения неодима удается достигнуть при использовании системы состава 50% Д2ЭГФК- 20% ВКК - 45% парафин.

Для установления градуировочной характеристики рентгенофлуоресцентного определения содержания неодима использовали 6 градуировочных образцов с известным содержанием неодима в диапазоне концентраций в образцах $1,27 \cdot 10^{-5}$ - $5,70 \cdot 10^{-4}$ % масс.

Градуировочные образцы готовили по следующей методике. В экстракционный сосуд помещали навеску экстрагента Д2ЭГФК-ВКК-парафин и раствор неодима (III) (рН=1,5-2,0). Смесь нагревали до температуры плавления экстрагента, сосуд встряхивали вручную в течение 5 мин. По окончании экстракции смесь охлаждали до комнатной температуры, а твердый экстракт отделяли. Из полученного экстракта готовили образцы-излучатели для РФА.

Экстракт расплавляли и заливали в металлическую ячейку определённого размера и формы, лежащую на гладкой поверхности. Приготовленный таким образом образец является твёрдым, компактным, гомогенным, имеющим гладкую поверхность.

Готовили не менее шести градуировочных образцов для каждой концентрации аналита. Используя полученные значения аналитического сигнала построили градуировочную характеристику, отражающую зависимость количества импульсов в секунду от содержания металла в градуировочном образце (%).

Таким образом, установлено, что неодим количественно извлекается из растворов расплавом Д2ЭГФК-ВКК-парафин в интервале значений рН=1,5-2,0 за 5 мин контакта фаз, при температуре 70-90 °С и соотношении фаз О:В=1:10. Высшие карбоновые кислоты не экстрагируют неодим в изученном диапазоне кислотности водной фазы, оптимальное содержание их в составе экстрагента составляет 20 %. При увеличении содержания ВКК выше 20 % ухудшаются свойства экстракта. Роль ВКК заключается в повышении растворимости образующегося комплекса в органической фазе и получении твердого, гомогенного экстракта.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Косынкин В.Д., Глебов В.А. Возрождение российского производства редкоземельных металлов – важнейшая задача отечественной экономики // Пленарный доклад на III Международной конференции «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». - г. Суздаль, Россия, 4-8 октября 2010 г.
- [2] Михайлов Ю.М. Редкоземельные металлы как основа получения перспективных материалов, необходимых для развития вооружения и военной техники. – Оборонный комплекс РФ: состояние и перспективы развития. – С. 128-134.
- [3] Подшивалова М. В. Экстракция редкоземельных металлов и иттрия смесями органических реагентов и её аналитическое применение: диссертация на соискателя ученой степени кандидата химических наук / М.В. Подшивалова. - Егорьевск, 2001. - 147 с.
- [4] Сальникова Е.В. Экстракция редкоземельных элементов из сульфатных растворов смесями алкилфосфорных кислот и первичных аминов : автореф. дис...канд.хим.наук / Е.В. Сальникова. – Караганда, 1998. – 145 с.
- [5] Шмидт О.В. Экстракция трансплутониевых и редкоземельных элементов циркониевой солью дибутилфосфорной кислоты из азотнокислых растворов : автореф.дис...канд.хим.наук / О.В. Шмидт. – СПб., 2003. – 125 с.
- [6] Дошарова Д.Т. Исследование экстракции неодима из кислых сред органическими экстрагентами / Д.Т. Дошарова., Е.В. Сальникова; Оренбургский государственный университет. – Оренбург, 2007. – 32 с.
- [7] Сафиулина А. М. Экстракция лантанидов и актинидов нейтральными и кислотными тетразамещенными (о-фениленоксиметилен)дифосфинами из азотнокислых сред / А. М.Сафиулина [и др.] // Цветные металлы. – 2012. - №3. – С.20-24.
- [8] Сафиулина А. М. Экстракция неодима органическими экстрагентами / А. М.Сафиулина[и др.]/Успехи в химии и химической технологии. – 2010. - Том XXIV. - №8 (113). – С.30-36.
- [9] РМГ 54-2002 Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. - Уральск, 2004, 20 с.

**СИСТЕМА МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА
ИЗГОТОВИТЕЛЕЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

ВЛИЯНИЕ АВТОМАТИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ НА КАЧЕСТВО ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

Атанов А.Н., Болдина О.В., Гагаринов С.В., Сидорова Л.С.

ООО «Центр стандартных образцов и высокочистых веществ»
198504, Россия, Санкт-Петербург, г. Петергоф, Гостилицкое шоссе, д. 131, литера А, ООО «ЦСОВВ»
Тел.: + 7 812 428-49-54 e-mail: mail@standmat.ru

ООО «ЦСОВВ» в течение многих лет серийно производит широкую номенклатуру СО состава водных растворов катионов и анионов, в том числе многокомпонентные СО.

Указанные СО предназначены в том числе и для градуировки и калибровки средств измерений (СИ), используемых для определения содержания ионов металлов и анионов в водных средах и базирующихся на использовании многих современных инструментальных методов физико-химического анализа (в частности таких, как спектрометрия индуктивно-связанной плазмы с эмиссионным и масс-селективным детектированием, капиллярный электрофорез, ионная хроматография и некоторые другие).

Не секрет, что для градуировки подобных СИ на месте применения необходимо готовить из СО многокомпонентные смеси. В этом случае принципиальное значение для пользователя имеет не только значение аттестованной характеристики СО и граница погрешности (неопределенность) его характеристики, но и действительные значения содержания примесей других катионов и (или) анионов.

Высокие значения содержания примесей в СО могут негативно влиять на их качество по следующим причинам:

- в зависимости от используемого метода (методики) аттестации СО некоторые из примесей могут искажать результаты характеристики (например, при использовании комплексно-нометрической методики аттестации при титровании материала СО трилоном Б вместе с аттестуемым компонентом в реакции будут участвовать и другие тяжелые металлы из состава примесей);

- при приготовлении из СО многокомпонентных градуировочных растворов за счет заметных содержаний в них примесей реальные содержания основных компонентов градуировочных растворов могут оказаться завышенными.

Для минимизации негативного влияния реального содержания примесей в СО состава водных растворов катионов и анионов необходимо либо учитывать эти реальные содержания примесей при оценке бюджета погрешности (неопределенности) характеристики СО, либо они должны быть ничтожно малыми, чтобы ими можно было пренебречь.

Используемые нашим Центром технологические схемы изготовления СО предписывают проводить обязательный контроль содержания примесей на разных стадиях их производства: для применяемых при изготовлении СО очищенной воды, реактивов, фоновых электролитов, изготовленных материалов СО до их расфасовки, для выборок экземпляров СО. Как правило, для целей контроля содержания примесей в этих объектах используется спектрометрия индуктивно-связанной плазмы с эмиссионным или масс-селективным детектированием. Метод позволяет определять в анализируемой пробе одновременно более 30 элементов. Для каждого аналитического объекта в технологической документации Центра установлена своя номенклатура наиболее характерных примесей, которые могут оказывать влияние на метрологические

характеристики объекта, и которые подлежат контролю. Для всех контролируемых примесей установлены предельно допустимые значения их содержания, которые, как правило, не превышают 0,005-0,01 % от значения массовой концентрации аттестуемого компонента в СО. В случае их превышения соответствующие аналитические объекты бракуются.

Контролируется также и качество отмывки:

- ампул (выборочно) до расфасовки материалов СО,
- емкостей, используемых для приготовления материалов СО;
- дозирующего оборудования.

В этом случае для целей контроля используется метод переменноточковой кондуктометрии, как достаточно экспрессный.

Одним из существенных факторов, определяющих содержание примесей в экземплярах СО, является качество отмывки ампул, получаемых с завода-изготовителя (удельная электропроводность –УЭП - воды, залитой в исходную ампулу и ампулу после отмывки может отличаться в 2 – 3 раза!).

Ранее мойка ампул в Центре осуществлялась вручную. Технология такой отмывки предполагала многократное ополаскивание изнутри ампул, помещенных в штативы, очищенной водой комнатной температуры. Затем ампулы подвергались кипячению в стерилизаторах, после чего сушились в сушильном шкафу. Контролю подвергались выборки ампул из расчета 10-20 ампул на каждые 400 штук отмытых ампул.

Практика контроля содержания примесей в экземплярах СО конкретных партий показывала, что установленное содержание примесей, находясь в допустимых пределах, все же оказывалось разным от ампулы к ампуле СО.

Очевидно, это - следствие некоего несовершенства ручной и при этом достаточно трудоемкой технологии. Тем более для выпуска больших партий СО отмытые и высушенные ампулы (после контроля качества их отмывки) приходилось накапливать в течение нескольких дней в закрытых объемах. В последнем случае отмытые ампулы в процессе хранения могли получить до их использования дополнительные загрязнения (пыль, пары веществ и пр.)

Объемы выпуска СО в Центре в последние годы росли, и подобная ручная технология стала реальным тормозом для дальнейшего увеличения объемов выпуска.

С начала 2015 года ручная технология больше не используется. В эксплуатацию внедрен специально разработанный и изготовленный автомат: машина для шприцевой мойки ампул типа ШП-5 и ИП-20С.

Рабочий процесс состоит из тех основных (принципиальных) этапов:

- Этап 1 – «механическая мойка» - мойка внутренней и наружной поверхности ампул, основная цель которой - удалить механические загрязнения (частицы пыли, стеклянная пыль и т.д). «Механическая мойка» осуществляется бидистиллированной (деионизированной) водой из 1-го резервуара (температура воды 45-50 °С). На этом этапе вода 4 раза ополаскивает наружную и внутреннюю поверхности ампул с продувкой очищенным воздухом после каждого ополаскивания. На этом этапе мойки используется обратная вода, регулярно проходящая через фильтры механической очистки и обессоливания;

- Этап 2 – «химическая мойка» - мойка внутренней поверхности ампул, основная цель которой удаление возможных загрязнений неорганического и органического происхождения,

а также спор грибов (которые могут появиться в процессе транспортировки и хранения исходных ампул). «Химическая мойка» осуществляется струёй бидистиллированной (деионизированной) воды из 2-го резервуара (температура воды 80-85 °С). На этом этапе вода 4 раза ополаскивает внутреннюю поверхность ампул с продувкой очищенным воздухом после каждого ополаскивания. Используемая на этом этапе вода затем сливается в канализацию.

- Этап 3 – «техническая сушка» - продувка внутренней поверхности ампул очищенным сжатым воздухом;

После завершения мойки и продувки ампулы подаются в пустую кассету, размещенную в бункере выгрузки.

Качество воды, подаваемой из резервуаров, регулярно контролируется по значению УЭП. В случае превышения предельно допустимого значения УЭП процесс мойки ампул останавливается.

В процессе работы машины на ее выходе периодически отбираются выборки отмытых ампул и также подвергаются контролю по значению УЭП. При превышении предельно допустимого значения УЭП процесс мойки ампул также останавливается.

Механическая мойка ампул производится при очень высокой температуре, что в принципе было невозможно в случае ручной мойки. Высокая температура используемой воды, как установлено, позволяет существенно повысить качество отмытки, особенно для случая трудно смываемых загрязнений органического происхождения.

Соответственно, мы отказались от последующего кипячения ампул в стерилизаторах. Теперь после мойки ампулы прямо в кассетах помещаются в сушильный шкаф и проходят сушку и сухую стерилизацию при температуре более 100 °С. Контакт персонала с ампулами сведен к минимуму. Ампулы после сушки и стерилизации без перегрузки прямо в кассетах устанавливаются на загрузочный бункер автомата для наполнения и запайки ампул.

Таким образом, помимо полного отказа от ручного труда и существенного увеличения производительности, удалось:

- обеспечить 100 % воспроизводимость условий мойки для каждой поступающей на мойку ампулы;

- существенно повысить качество отмытки, особенно для трудно смываемых органических загрязнителей;

- обеспечить в режиме реального времени непрерывный контроль качества отмытки ампул по значению УЭП воды и соответственно механизм своевременного прекращения процесса в случае нарушения установленных требований.

Контроль содержания примесей в экзemplярах СО, проводившийся методом спектрометрии индуктивно-связанной плазмы с эмиссионным и масс-селективным детектированием, показал, что в последние месяцы, после перехода на новую технологию отмытки ампул, достигнут позитивный результат:

- устанавливаемое содержание примесей в экзemplярах СО стало ниже, что очевидно позволит в перспективе рассматривать возможность уменьшения предельных нормативов их содержания;

- уменьшился разброс значений содержания примесей от ампулы к ампуле СО.

Полученный опыт свидетельствует о позитивном влиянии новой автоматизированной технологии мойки ампул на качество выпускаемых СО за счет снижения в материалах СО общего содержания примесей. Следствием этого являются повышение объективности и досто-

верности процедур аттестации СО, а также повышение качества приготавливаемых потребителем из таких СО многокомпонентных градуировочных растворов (смесей).

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

USES OF REFERENCE MATERIALS

Bremser W.

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

Reference materials play a key role in external quality assurance of calibration and testing laboratories. While calibration laboratories will normally take their proof of accuracy and the establishment of traceability from the National Metrology Institute (NMI), testing laboratories with their ultra-broad spectra of investigated measurands may, for the establishment of the same performance characteristics, either refer to inter-laboratory comparisons (where existing) or to reference materials (RM), in particular those coming with a certificate.

The paper will describe different uses of (certified) reference materials including proof of precision, proof of accuracy, validation of (new) methods, and calibration of testing methods. The latter includes consideration of matrix dependencies in analytical chemistry or method dependencies in testing for complex measurands (as e.g. octane number by engine method).

Certain consideration will be given to the consequences of the proposed new edition of the GUM (JCGM 100 and 110) for measurement uncertainty estimation, particularly in connection with the use of RM.

The paper is based on the new edition of ISO Guide 33 [1] covering all aspects of uses of RM, developed and issued by ISO/REMCO, the committee of reference materials of the ISO.

REFERENCE

- [1] ISO Guide 33: Reference materials — Good practice in using reference materials [Revision of the first edition (ISO GUIDE 32:1997) and ISO GUIDE 33:2000], to be published

USING OF AN ACTIVATED CARBON PREPARED FROM SOUTH ALGERIA DATE PALM STONE FOR PURIFYING THE WASTEWATER (ELOUED-AREA)

Abasse K, Ahmed A.B, Yacine M, Ali E

University of kasdi merbah
Valuation Laboratory Saharan Resources Technology
Bp 511, 30000 Ouargla ,Algeria
E-mail: abasselazhar@gmail.com

Abstract:

The aim of this study is the characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue which is a vegetation waste "stones of dates" of the south of Algeria (El-oued). After the preparation of the raw material for production we studied the Characterizations of carbon (methylene blue number. Morphology analysis, IR spectroscopy analysis and Cation - exchange capacity) at the beginning and the other hand we observed the effectiveness of the carbon in the filter of wastewater ,we measured the terms iodine number (COD, DBO₅, TN, TP, turbidity, conductivity, pH, temperature) .

Key words: date stone, activated carbon , carbonization , wastewater .

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ

Борисова В.В.¹, Лебедев А.А.², Кутвицкий В.А.¹, Миронова Е.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет тонких химических технологий
им. М.В. Ломоносова»
119571, Российская Федерация, г.Москва, проспект Вернадского, д. 86
тел: + 7 495 936-82-91 e-mail: vv_borisova@mail.ru

²АО НПО «Новодез»,
142402, Российская Федерация, Московская область, Ногинский район, деревня Жилино, территория АТП,
здание конторы. тел: + 7 495 784-62-15 e-mail: laa@novodez.ru

Методы люминесцентного анализа широко используются для определения элементов в различных соединениях и системах, так как пределы их обнаружения при возбуждении УФ и видимым светом составляют $1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-7}$ % масс. Точность метода зависит от приготовления образцов и условий регистрации люминесценции. В отдельных работах достигаемая относительная погрешность составляет 2–5% [1].

Большинство трехзарядных ионов лантаноидов с частично заполненным 4f–уровнем способны к люминесценции как в растворах солей (от Се до Dy) [1], так и в кристаллофосфорах (от Се до Yb) [2]. Известны методики количественного люминесцентного определения Gd^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} с использованием ОС, приготовленных на основе смеси тетрабората натрия и борной кислоты. Однако такие образцы обладают рядом недостатков: гигроскопичностью и небольшим сроком годности. Указанные недостатки устраняются при использовании стеклообразующей матрицы, состоящей из оксидов висмута (70% масс.) и бора (до 30% масс.) [3].

Синтезированы стекловидные образцы на основе Bi_2O_3 – B_2O_3 , легированные оксидами РЗЭ: Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 с содержанием от 0,05 до 2,4% масс., исследованы спектры люминесценции при комнатной температуре (рисунок 1) и при $T=77K$ (рисунок 2).

Полученные спектры фотолюминесценции висмутатно-боратных стекол, содержащих оксиды РЗЭ, представляют собой характерные дискретные узкие полосы, которые обусловлены f-f–переходами между термами в видимой области спектра, что хорошо согласуется с литературными данными по люминесценции РЗИ в кристаллах [1].

Синтезированные стекловидные образцы, состоящие из оксидов висмута и бора, обладают собственной люминесценцией при $T=77K$, характерной для висмутсодержащих кристаллов. Спектр люминесценции стекловидного образца представляет собой широкую ассиметричную полосу в области 400–600 нм с $\lambda_{max}=520$ нм при облучении светом с длинами волн, соответствующими краю полосы поглощения. Излучательный процесс в висмутатно-боратных стекловидных образцах можно отнести к $^3P_0 \rightarrow ^1S_0$ переходу Bi^{3+} , т.к. в процессе излучения участвуют кластеры $[BiO_6]^9$, как в германоэвлитине.

Люминесценция висмутатно-боратных стекол, содержащих оксиды РЗЭ: Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Tm_2O_3 , при температуре 77K характеризуется появлением экситонной полосы

излучения с $\lambda_{\text{max}}=520$ нм. При введении в состав стекол оксидов Dy, Pr, Gd, Ho и Yb интенсивность экситонной полосы остается неизменной с увеличением их концентрации, а

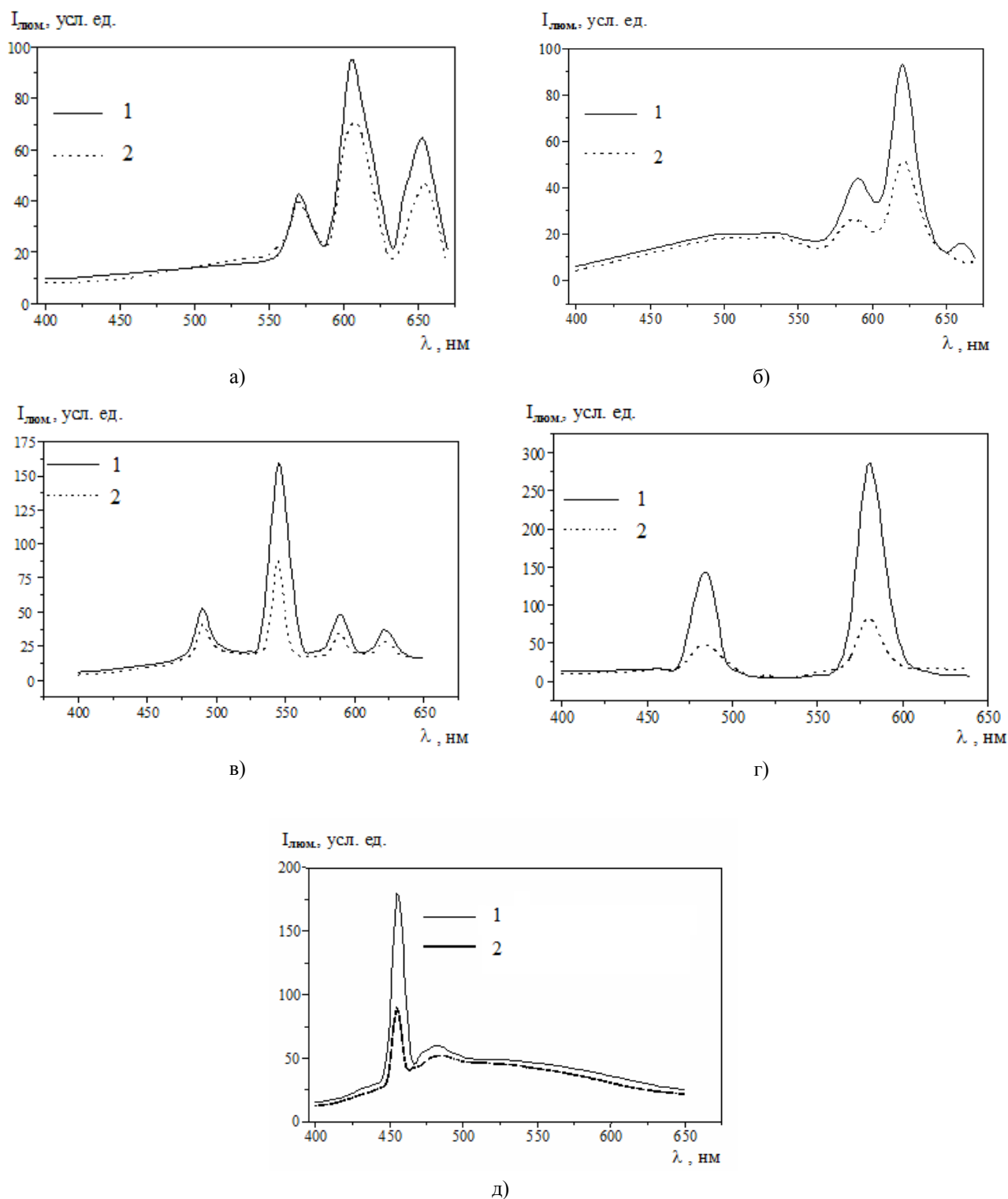


Рис. 1. Спектры люминесценции при комнатной температуре висмутатно-боратных стекол, содержащих:

- а) Sm₂O₃ : 1 – C(Sm)=0,60% масс; 2 – C(Sm)=0,43% масс.;
- б) Eu₂O₃ : 1 – C(Eu)=0,86% масс; 2 – C(Eu)=0,48% масс.;
- в) Tb₄O₇ : 1 – C(Tb)=0,77% масс; 2 – C(Tb)=0,51% масс.;
- г) Dy₂O₃ : 1 – C(Dy)=0,87% масс; 2 – C(Dy)=0,09% масс.;
- д) Tm₂O₃ : 1 – C(Tm)=0,88% масс; 2 – C(Tm)=0,28% масс.

для Sm, Eu и Tb – уменьшается. Линия излучения тулия перекрывается экситонной полосой собственной люминесценции висмутатно-боратных стекол и при содержании тулия менее 0,6% масс. становится неразличимой. Также при температуре 77К не наблюдали изменений в распределение интенсивностей люминесценции ионов РЗЭ и расщепления мультиплетных уровней иона кристаллическим полем за счет отсутствия дальнего порядка в стекловидных образцах.

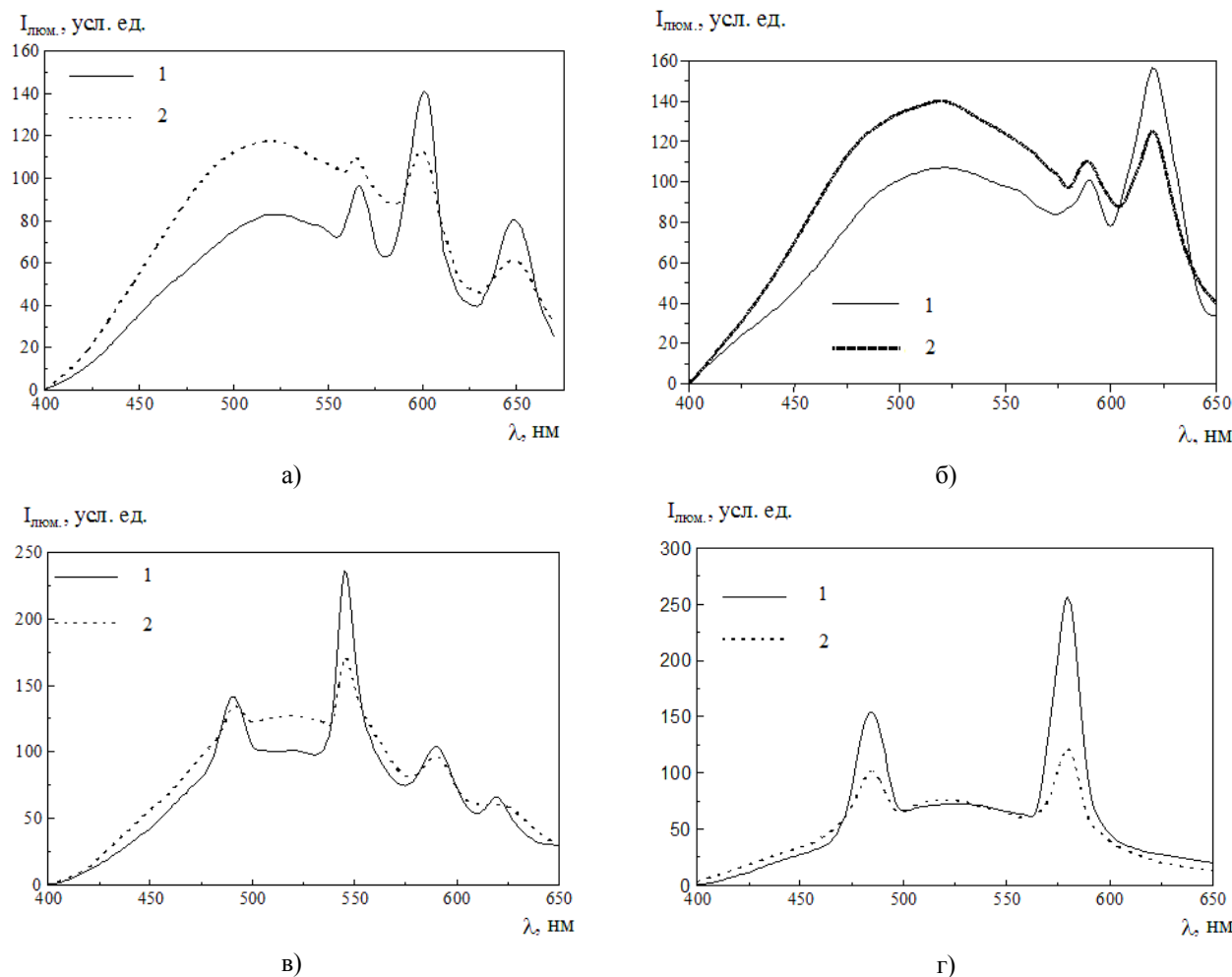


Рис. 2. Спектры люминесценции при $T=77\text{K}$ висмутатно-боратных стекол, содержащих:

- а) Sm_2O_3 : 1 – $C(\text{Sm})=1,03\%$ масс; 2 – $C(\text{Sm})=0,26\%$ масс.;
- б) Eu_2O_3 : 1 – $C(\text{Eu})=0,85\%$ масс; 2 – $C(\text{Eu})=0,42\%$ масс.;
- в) Tb_4O_7 : 1 – $C(\text{Tb})=1,02\%$ масс; 2 – $C(\text{Tb})=0,43\%$ масс.;
- г) Dy_2O_3 : 1 – $C(\text{Dy})=0,26\%$ масс; 2 – $C(\text{Dy})=0,09\%$ масс.

Для разработки методик люминесцентного определения РЗИ были выбраны наиболее интенсивные линии излучения, исследованы зависимости интенсивности люминесценции от концентрации РЗИ, установлены интервалы их линейного изменения, рассчитаны уравнения градуировочных прямых (таблица 1) и оценены метрологические характеристики (таблица 2).

При низких содержаниях РЗИ наблюдается линейная зависимость интенсивности люминесценции РЗИ от их содержания, а при последующем увеличении содержания наступает

насыщение люминесценции за счет концентрационного тушения, обусловленного резонансным переносом энергии между одноименными ионами.

Таблица 1: Уравнения градуировочных зависимостей при люминесцентном определении редкоземельных элементов в стеклообразных излучателях при комнатной температуре (n=5, P=0,95)

Элемент	Диапазон линейности, % масс. РЗИ	Уравнение градуировочной зависимости $I/I^* = A + B \cdot C$ ¹⁾	R ²	C _{min} , % масс.
Sm	0,04–0,43	$I/I^* = 0,08 + 2,16 \cdot C(\text{Sm})$	0,998	0,003
Eu	0,04–0,51	$I/I^* = 0,05 + 1,63 \cdot C(\text{Eu})$	0,999	0,003
Tb	0,04–0,47	$I/I^* = 0,03 + 1,60 \cdot C(\text{Tb})$	0,999	0,005
Dy	0,04–0,35	$I/I^* = -0,01 + 3,88 \cdot C(\text{Dy})$	0,997	0,003
Tm	0,04–0,44	$I/I^* = 0,01 + 2,30 \cdot C(\text{Tm})$	0,999	0,003

¹⁾I* – интенсивность люминесценции при максимальном содержании оксида РЗЭ в диапазоне линейности

Таблица 2: Оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности определения РЗИ люминесцентным методом в стекловидной матрице состава Bi₂O₃–B₂O₃ при комнатной температуре

Объект анализа	Принятое опорное значение C(РЗИ), % масс.	Число рез-тов единичного анализа N	Ср. арифм. значение рез-тов анализа C(РЗИ), % масс.	Оценка СКО повторяемости σ_r , % масс.	Оценка СКО внут-рилаб. прецизионности σ_R , % масс.	Оценка показателя правильности $\pm \Delta_c$, % масс.	Оценка показателя точности $\pm \Delta$, % масс.
Sm ₂ O ₃	0,43	5	0,44	0,0033	0,0033	0,0098	0,012
Eu ₂ O ₃	0,42	5	0,42	0,0042	0,0042	0,011	0,014
Tb ₄ O ₇	0,43	5	0,43	0,0022	0,0022	0,0084	0,010
Dy ₂ O ₃	0,26	5	0,27	0,0032	0,0032	0,0076	0,010
Tm ₂ O ₃	0,44	5	0,45	0,0034	0,0034	0,010	0,012

Рассчитанные по [4] метрологические характеристики методик анализа РЗИ с использованием висмутсодержащих стекловидных образцов свидетельствуют о правильности полученных результатов, что позволяет определять содержание элементов в линейном диапазоне с относительной погрешностью определения не более 4%.

Синтезированные стекловидные образцы использовали для анализа сложных оксидов: гранаты, монокристаллы эвлитина, силленита и лангасита, легированные РЗИ. В качестве примера рассмотрели люминесцентное определение диспрозия в составе титаната диспрозия и промышленном титанате диспрозия, легированном цирконием и ниобием (содержание Dy₂O₃ от 70 до 82% масс., суммарное содержание ZrO₂ и Nb₂O₅ не превышает 12% масс.). В качестве образцов сравнения использовали стекловидные образцы на основе Bi₂O₃–B₂O₃–Dy₂O₃, в состав которых вводили индивидуальные оксиды TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂, а также легированный титанат диспрозия Dy₂Ti_(1-x-y)Zr_xNb_yO₅. Содержание оксидов: Dy₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅, ZrO₂ соответствовало их содержанию в легированном титанате диспрозия при соблюдении диапазона линейного изменения интенсивности люминесценции Dy³⁺ от его содержания в висмутатно-боратных стекловидных образцах. В качестве аналитической линии была выбрана

наиболее интенсивная линия люминесценции Dy^{3+} ($\lambda_{\text{люм}}=580$ нм). Люминесцентный анализ проводили при комнатной температуре.

Градуировочные зависимости люминесцентного определения Dy^{3+} с использованием висмутатно-боратных образцов при введении в них: $Dy_2O_3-TiO_2$, $Dy_2O_3-Nb_2O_5$, $Dy_2O_3-ZrO_2$, а также легированного титаната диспрозия, совпадают в пределах показателей точности определения содержания Dy^{3+} (таблица 3).

Таблица 3: Уравнения градуировочных зависимостей люминесцентного определения диспрозия в висмутатно-боратных стеклах ($n=5$, $P=0,95$)

Объект анализа	Уравнение градуировочной зависимости $I/I^* = A+B \cdot C^{1)}$	R^2	C_{min} , % масс.
Dy_2O_3	$I/I^* = -0,01 + 3,88 \cdot C(Dy)$	0,997	0,003
$Dy_2O_3-TiO_2$	$I/I^* = 0,03 + 3,82 \cdot C(Dy)$	0,996	0,007
$Dy_2O_3-ZrO_2$	$I/I^* = 0,01 + 3,89 \cdot C(Dy)$	0,997	0,003
$Dy_2O_3-Nb_2O_5$	$I/I^* = 0,02 + 3,84 \cdot C(Dy)$	0,997	0,005
$Dy_2Ti_{(1-x-y)}Zr_xNb_yO_5$	$I/I^* = 0,04 + 3,79 \cdot C(Dy)$	0,995	0,009

¹⁾ I^* – интенсивность люминесценции при максимальном содержании Dy^{3+} в диапазоне линейности

Это доказывает отсутствие влияния на люминесценцию Dy^{3+} Ti, Nb и Zr в составе титаната в исследованном диапазоне концентраций и возможность применения висмутатно-боратных стекловидных образцов состава $Bi_2O_3-B_2O_3-Dy_2O_3$ для определения Dy^{3+} в составе легированного титаната диспрозия.

Показатели повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности определения содержания диспрозия в титанате диспрозия и легированном титанате диспрозия люминесцентным методом представлены в таблице 4 на примере стекловидных образцов с содержанием диспрозия 0,26% масс.

Таблица 4: Оценка показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности определения диспрозия люминесцентным методом в висмутатно-боратных стекловидных образцах

Объект анализа	Принятое опорное значение $C(Dy)$, % масс.	Число рез-тов единичного анализа N	Ср. арифм. значение рез-тов анализа $C(Dy)$, % масс.	Оценка СКО повторяемости σ_r , % масс.	Оценка СКО внутрилаб. прецизионности σ_R , % масс.	Оценка показателя правильности $\pm \Delta_c$, % масс.	Оценка показателя точности $\pm \Delta$, % масс.
Dy_2O_3	0,26	5	0,27	0,0035	0,0035	0,008	0,011
$Dy_2O_3 \cdot TiO_2$	0,26	5	0,25	0,0038	0,0038	0,0086	0,011
Легир. $Dy_2O_3 \cdot TiO_2$	0,26	5	0,24	0,0036	0,0036	0,0082	0,011

Оцененные показатели качества люминесцентного метода определения содержания диспрозия в составе титаната диспрозия и легированного титаната диспрозия свидетельствуют о

правильности методики анализа, которая позволяет получать результаты с относительной погрешностью определения Dy^{3+} не более 5%.

Проверку правильности оценили путем сравнения результатов определения содержания Dy^{3+} на одних и тех же образцах рентгенофлуоресцентным методом анализа.

На основании разработанных и испытанных образцов может быть утвержден тип стандартного образца.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П. и др. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 254 с.
- [2] Полуэктов Н.С., Ефрюшина Н.П., Гава С.А. и др. Определение микроколичеств лантаноидов по люминесценции кристаллофосфоров. Киев: Наукова думка, 1976. 214 с.
- [3] Кутвицкий В.А., Борисова В.В., Миронова Е.В., Лебедев А.А. Многоцелевые висмутсодержащие стандартные образцы состава для инструментальных методов анализа. М.: Издательство МИТХТ, 2014. 328 с.
- [4] РМГ 61-2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартиформ, 2012. 58 с.

**ОРГАНИЗАЦИЯ ВНУТРИЛАБОРАТОРНОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА
РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

Кропанев А.Ю., Пономарева О.Б., Тоболкина Н.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
e-mail: metod224@uniim.ru

Внутрилабораторный контроль качества результатов количественного химического анализа является важным элементом подтверждения технической компетентности лаборатории и достоверности результатов анализа, выдаваемых данной лабораторией. Грамотная организация процедур контроля позволяет на должном уровне осуществлять аналитические процедуры, регламентируемые методикой количественного химического анализа, своевременно замечать отклонения от регламентированных процедур и устранять их причины.

Порядок и содержание работ по внутрилабораторному контролю качества результатов количественного химического анализа при реализации в отдельной лаборатории конкретной методики с установленными показателями качества подробно рассмотрены в новой редакции РМГ 76-2014 «ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа», которые вводятся в действие с 1 января 2016 г.

Стандартные образцы (СО) широко применяются в процедурах контроля, как правило, в двух направлениях: в качестве образцов для контроля (при наличии СО, близких по составу анализируемым пробам) и в качестве добавки определяемого компонента к анализируемой пробе (при использовании контрольной процедуры с применением метода добавок).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГСО 9444-2009 УДЕЛЬНОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ПРОВЕРКИ КОРРЕКТНОСТИ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Куликова Т.В.¹, Волегова Е.А.², Степанова Е.А.¹, Волегов А.С.^{1,2}

¹ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
тел: + 7 922 13 78 005, e-mail: Tatiana.Kulikova@urfu.ru

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

Введение

В настоящее время достаточно много научных исследований магнитных свойств материалов в мире проводят с применением магнитоизмерительного комплекса MPMS-XL7, работающего на основе СКВИД (Сверхпроводящего Квантового Интерференционного Детектора). Он предназначен для измерения магнитного момента образца в диапазоне $1 \cdot 10^{-8} - 300 \text{ Ам}^2/\text{кг}$ в постоянном магнитном поле с индукцией до 7 Тл и переменном магнитном поле в диапазоне частот 0,01 – 1000 Гц и диапазоне температур 1,7 – 800 К. Несмотря на столь высокую популярность комплекса, производитель в руководстве по его эксплуатации не указывает погрешность измерения магнитного момента образца и ее источники.

Целью настоящей работы является определение погрешности измерения магнитного момента магнитоизмерительным комплексом MPMS-XL-7 ЕС с применением ГСО 9444-2009 удельной намагниченности железо-иттриевого граната в результате проведения сравнения компьютерного и натурального экспериментов. Проведенные исследования возможно применить при испытаниях данного магнитоизмерительного комплекса в целях утверждения типа [1].

Устройство магнитоизмерительного преобразователя и возможные источники погрешности измерений

При измерении магнитного момента образца в постоянном магнитном поле исследуемый образец пошагово перемещается относительно измерительных катушек градиентометра второго порядка, представляющего собой систему четырех одновитковых катушек. Две из четырех катушек размещаются в центре и имеют одинаковое направление намотки; крайние катушки равноудалены от центральных и имеют противоположное центральным направление намотки. На рисунке 1 схематически изображен рассматриваемый градиентометр. Витки градиентометра нанесены на кварцевый каркас с канавками. Соединительные провода регулярно перевиты для уменьшения влияния горизонтальной компоненты магнитного поля рассеяния измеряемого образца.

Исходя из геометрических размеров градиентометра второго порядка, можно рассчитать значение магнитного потока как аналитически, так и численно (интегрированием по площади витков). При этом аналитическая запись корректна только для заданной формы образца и однозначного его положения относительно оси градиентометра. В программное обеспечение MPMS-XL заложено выражение, полученное для точечного диполя, расположенного в центре градиентометра.

В результате перемещения намагниченного образца относительно витков градиентометра в них индуцируется эдс, пропорциональная изменению пронизывающего их потока по времени. В результате действия эдс возникает сверхпроводящий ток, магнитный момент которого детектируется сквидом.

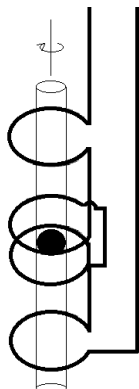


Рис. 1. Схематическое изображение градиентометра 2-го порядка

Поскольку конфигурация полей рассеяния образца (который существенно отличается от точечного диполя) зависит от его размера и формы, а потокоцепление также и от положения образца относительно оси градиентометра, все указанные факторы влияют на погрешность измерения магнитного момента. Оценка указанной погрешности проведена как экспериментально посредством уникального

для России ГСО 9444-2009, так и с применением математического моделирования, в которое были заложены параметры данного ГСО.

Методика натурального эксперимента

Для проведения натурального эксперимента на магнитоизмерительном комплексе MPMS-XL 7 стандартный образец был закреплен в центре поликарбонатной капсулы, которая затем помещалась в пластиковую трубочку. Магнитный момент от капсулы составляет не более 0,1 % от магнитного момента ГСО, что было учтено при обработке результатов.

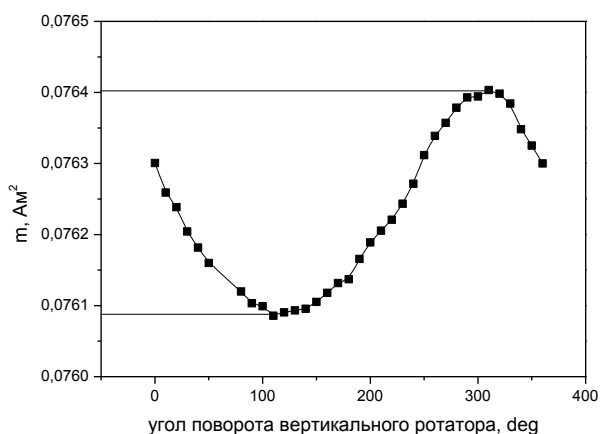


Рис. 2. График зависимости магнитного момента m от угла поворота вертикального ротатора при вращении образца в горизонтальной плоскости относительно центра градиентометра при натурном эксперименте

Одной из опций MPMS-XL 7 является возможность проводить измерения при вращении образца в горизонтальной плоскости. Для определения влияния возможного отклонения положения образца относительно центра градиентометра было проведено такое вращение закрепленного ГСО. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Методика моделирования

Для исследования влияния размера и формы образца, а также положения последнего в градиентометре моделированием использован метод конечных элементов, реализованный в программном пакете COMSOL Multiphysics.

При моделировании градиентометра учитывались его реальные размеры в магнитоизмерительном комплексе MPMS-XL-7 ЕС: радиус катушек 0,97 см, расстояние между витками 1,519 см, а также реальные размер и намагничённость насыщения ГСО 9444-2009 (диаметр образца 1 мм, удельная намагничённость 27,6 Ам²/кг).

Расчет векторного потенциала выполнялся для образца, который дискретно перемещался вдоль оси градиентометра. После выполнения расчета значений векторного потенциала в каждом конечном элементе заложенной модели осуществлялось интегрирование магнитного потока Φ в плоскости каждого витка градиентометра.

После перемещения объекта по оси Z (от – 20 мм до + 20 мм) на заданном положении от центра (X= 0 мм; 0,5 мм; 1 мм; 1,5 мм; 2 мм; 3 мм; 4 мм; 5 мм) проводили обработку данных с помощью программного пакета OriginLab.

Данные полученные при численном эксперименте аппроксимировались в соответствии с соотношением (1) [2], используемом в программном обеспечении MPMS:

$$f(Z) = X(1) + X(2) * Z + X(3) * \left\{ 2 * \left[R^2 + (Z + X(4))^2 \right]^{-3/2} - \left[R^2 + (\Lambda + (Z + X(4)))^2 \right]^{-3/2} - \left[R^2 + (-\Lambda + (Z + X(4)))^2 \right]^{-3/2} \right\} \quad (1)$$

где X(1) – постоянное напряжение смещения, X(2) – параметр, учитывающий линейный электронный SQUID дрейф при сборе данных, X(3) – амплитуда, X(4) – параметр учитывающий сдвиг образца вдоль оси, магнита, Z – позиция образца, R – радиус измерительных колец, Λ – расстояние внешних колец от центра.

$$m = X(3) * \textit{longitudinal regression factor}, \quad (2)$$

где m – магнитный момент, X(3) – амплитуда, longitudinal regression factor – коэффициент градуировки системы детектирования магнитного момента.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 3 представлен пример пошагового моделирования для образца с радиусом 0,05 см. Сплошная (красная) линия представляет собой аппроксимацию полученных точек, в соответствии с соотношением (1).

В результате численного эксперимента были получены и рассчитаны значения амплитуды аппроксимации, магнитного момента образца, а также коэффициент корреляции в зависи-

мости от X , т.е. от положения образца относительно оси градиентометра. $X = 0$ соответствует положению образца строго в центре градиентометра. Результаты представлены в таблице 1

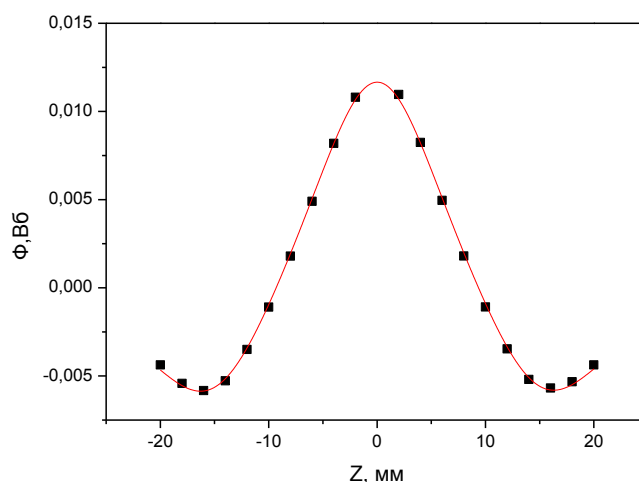


Рис. 3. График зависимости магнитного потока Φ от положения образца относительно оси Z для шара (положение образца на оси $X = 0$ мм)

Таблица 1: Значения магнитного момента m , параметра амплитуды аппроксимации X_3 и коэффициента корреляции R -фактора для шара

Положение объекта (мм)	$X = 0$	$X = 0,5$	$X = 1$	$X = 1,5$	$X = 2$	$X = 3$	$X = 4$	$X = 5$
X_3	6,579	6,629	6,673	6,678	6,805	6,998	7,352	7,754
m (Ам^2)	0,07623	0,07683	0,07731	0,07738	0,07884	0,08108	0,08519	0,08985
R -фактор	0,99915	0,99893	0,99879	0,9968	0,99751	0,99496	0,98831	0,97436

По данным таблицы 1 на рисунке 4 построена зависимость «измеряемого» магнитного момента от смещения шара относительно центральной оси градиентометра. В качестве горизонтальной линии принято значение магнитного момента ГСО 9444-2009. Вертикальная линия является визуальным представлением границы измерительной камеры.

Из таблицы 1 также видно, что наилучшее значение R -фактора получено для образца, перемещаемого вдоль центральной оси градиентометра.

Имея данные численного эксперимента можно увидеть, насколько смещается образец относительно оси градиентометра при натурном исследовании образца.

При натурном эксперименте, как показано на рисунке 2, были выявлены минимальное и максимальное значения магнитного момента m (Ам^2) 0,0761 и 0,0764, соответственно.

Если сопоставить полученные значения с графиком зависимости магнитного момента m и положение образца относительно центральной оси градиентометра X , то можно сделать вывод о том, что при натурном эксперименте образец сместился примерно на 0,5 мм (погрешность в этом случае составляет менее 1,5 %) относительно центра градиентометра.

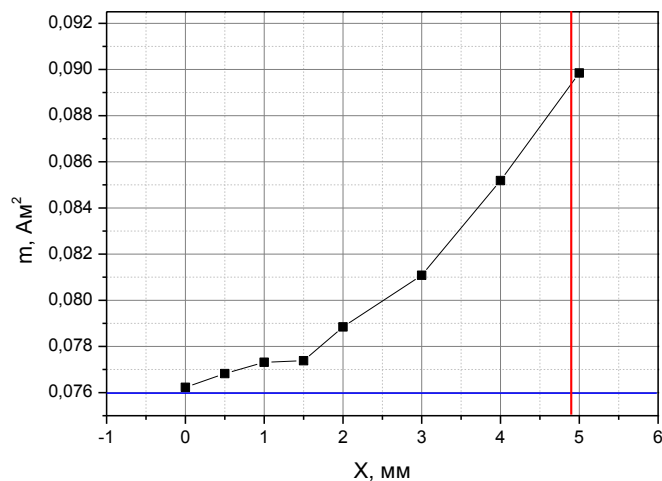


Рис. 4. График зависимости магнитного момента m от смещения образца относительно центра градиентометра для шара (— граница измерительной камеры; — значение магнитного момента рассчитанного через объём объекта)

Выводы

В результате проведенных экспериментов, как численных, так и натуральных, можно прийти к следующим заключениям:

- 1) при положении образца с координатой $X = 0$ мм (в центре градиентометра) магнитный момент минимален;
- 2) погрешность от смещения относительно центра градиентометра может достигать 10 %.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон № 102 «Об обеспечении единства измерений» от 26 июня 2008 г. – М.: «Российская газета», 2012, № 6062, 15 с.
- [2] Quantum Design, MPMS Application Note 1014– 213, 2002

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ОБЕСПЕЧЕНИИ КОМПЕТЕНТНОСТИ ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ

Панева В.И., Пономарева О.Б.

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

Требования к компетентности испытательных лабораторий (ИЛ) определены ГОСТ ИСО/МЭК 17025 [1]. Стандарт содержит требования, которым должны соответствовать ИЛ, если они хотят продемонстрировать, что в лаборатории действует система менеджмента, что они технически компетентны и способны получать технически обоснованные результаты. Признание компетентности ИЛ достигается, если она работает в соответствии с требованиями указанного стандарта и если она аккредитована (в Российской Федерации в соответствии с требованиями [2]).

Практически все основные элементы системы менеджмента ИЛ не обходятся без стандартных образцов (СО). Внедрение методик измерений в лаборатории, установление показателей качества результатов измерений при реализации методик в лаборатории, поверка, калибровка компетентными организациями средств измерений, применяемых в ИЛ, построение градуировочных зависимостей, контроль качества результатов измерений. Для решения всех этих задач СО являются самым надежным средством (наряду с эталонами) получения достоверной информации.

Введение в РФ Федерального закона "О техническом регулировании" [3] и внесение изменений в "Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях" [4] повысило ответственность ИЛ за достоверность информации, выдаваемой лабораторией. В этой связи, применение СО, адекватных анализируемым пробам, с реализованным принципом прослеживаемости установления аттестованных значений, и имеющих неопределенность аттестованных значений СО, незначимую на фоне показателей точности методик измерений, имеет первостепенное значение.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
- [2] Федеральный закон от 28.12.2013 N 412-ФЗ "Об аккредитации в национальной системе аккредитации" (в ред. от 23.06.2014)
- [3] Федеральный закон от 27.12.2002 N 184-ФЗ "О ТЕХНИЧЕСКОМ РЕГУЛИРОВАНИИ" (в ред. от 23.06.2014 N 160-ФЗ)
- [4] Федеральный закон от 18 июля 2011 г. N 237-ФЗ "О внесении изменений в Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях"

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АНАЛИЗА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ МАГНИТНЫХ ПОТЕРЬ В ЛИСТОВЫХ ОБРАЗЦАХ ИЗ АНИЗОТРОПНОЙ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Сердюков С.В.

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

Одним из способов получения значений удельной мощности магнитных потерь ($P_{уд}$) является проведение измерений на листовых образцах анизотропной электротехнической стали в листовых аппаратах (далее – АЛ). Используют АЛ с различной конструкцией замыкающего ярма и два метода измерений $P_{уд}$: метод с использованием катушек поля, когда измерение напряжённости магнитного поля производится непосредственно катушками поля, расположенными в зоне однородности АЛ, и метод измерений по току, когда измерение напряжённости магнитного поля производится по величине тока на образцовом сопротивлении, подключенном последовательно с первичной обмоткой АЛ.

Настоящая работа посвящена результатам проведённого межлабораторного эксперимента с целью оценки сопоставимости результатов измерений $P_{уд}$ стандартных образцов утверждённого типа ГСО 2129-89 листовой формы, изготовленных из анизотропной электротехнической стали, в АЛ с различной формой замыкающего ярма и двумя методами: методом с катушками поля и методом по току.

Для проведения эксперимента были подготовлены 20 образцов из анизотропной электротехнической стали по ГОСТ Р 53934-2010 [1] листовой формы и разных размеров. Измерения проводились на 5 установках, реализующих разные методы измерения. Дополнительно были проанализированы результаты измерений трёх листовых образцов анизотропной электротехнической стали на установке высшей точности РТВ (Германия) и установке ЦИКЛ-2 из состава ГЭТ 198-2011, имеющих одинаковую конструкцию замыкающего ярма. Детали эксперимента более подробно изложены в статье [2].

Для оценки сопоставимости результатов измерений на АЛ различных конструкций и двумя методами были определены:

- различия результатов измерений в АЛ разных конструкций с применением метода измерения по току (рис. 1);
- различия результатов измерений в АЛ разных конструкций с применением метода катушек поля (рис. 2);
- различия результатов измерений в АЛ одинаковой конструкции замыкающего ярма с применением двух методов измерений (рис. 3, 4).

В ходе анализа результатов проведённого эксперимента было установлено, что при измерении $P_{уд}$ образцов листовой формы с использованием метода измерений напряжённости магнитного поля по току большое значение имеет форма замыкающего ярма. Различия результатов измерений, полученных при использовании АЛ различных конструкций, в данном случае может достигать 10 %, что значительно превышает погрешность измерения $P_{уд}$, нормированную в стандартах на методику измерений [3]. Применение метода измерений напряжённости магнитного поля через катушки поля позволяет исключить влияние конструкции замыкающе-

го ярма и получить совпадение результатов измерений в пределах погрешности применяемых установок (см. рис. 2). Применение АЛ одинаковых конструкций при измерении напряжённости поля разными методами не позволяет обеспечить получение различия результатов измерений в пределах погрешности измерений, нормируемой стандартами на методы измерений (см. рис. 3, 4).

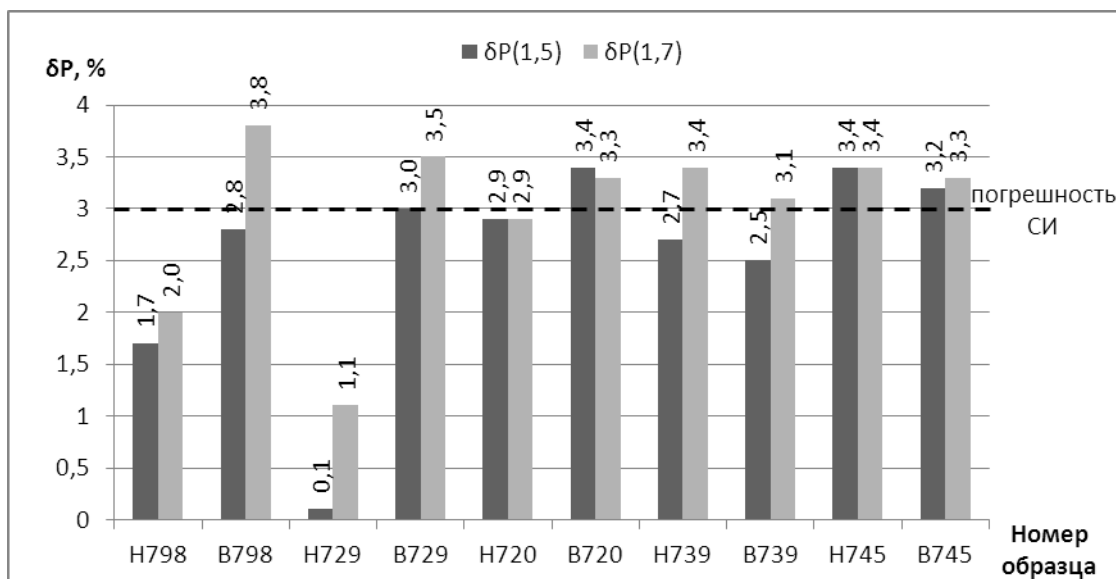


Рис. 1. Различия результатов измерений, полученных методом измерения по току на установках различных конструкций

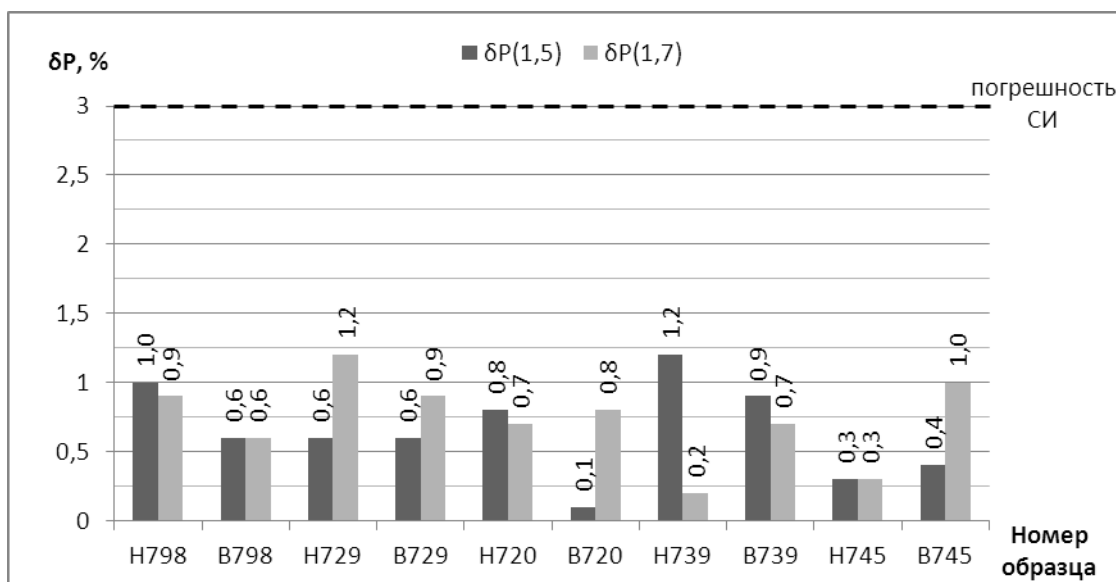


Рис. 2. Различия результатов измерений с применением катушек поля на установках различных конструкций

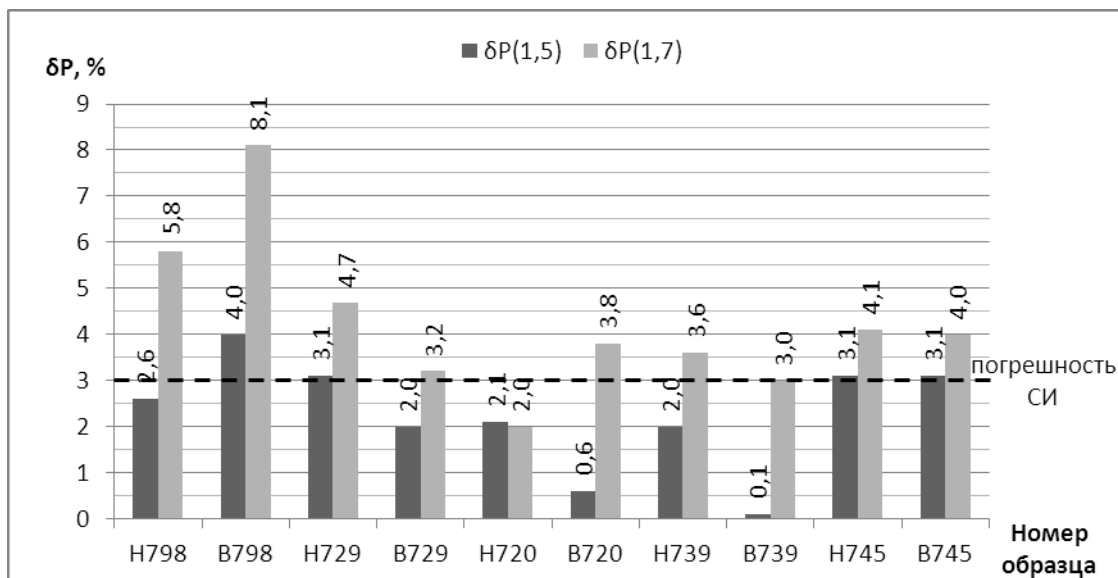


Рис. 3. Различия результатов измерений, полученных различными методами на эталонной установке ЦИКЛ-2

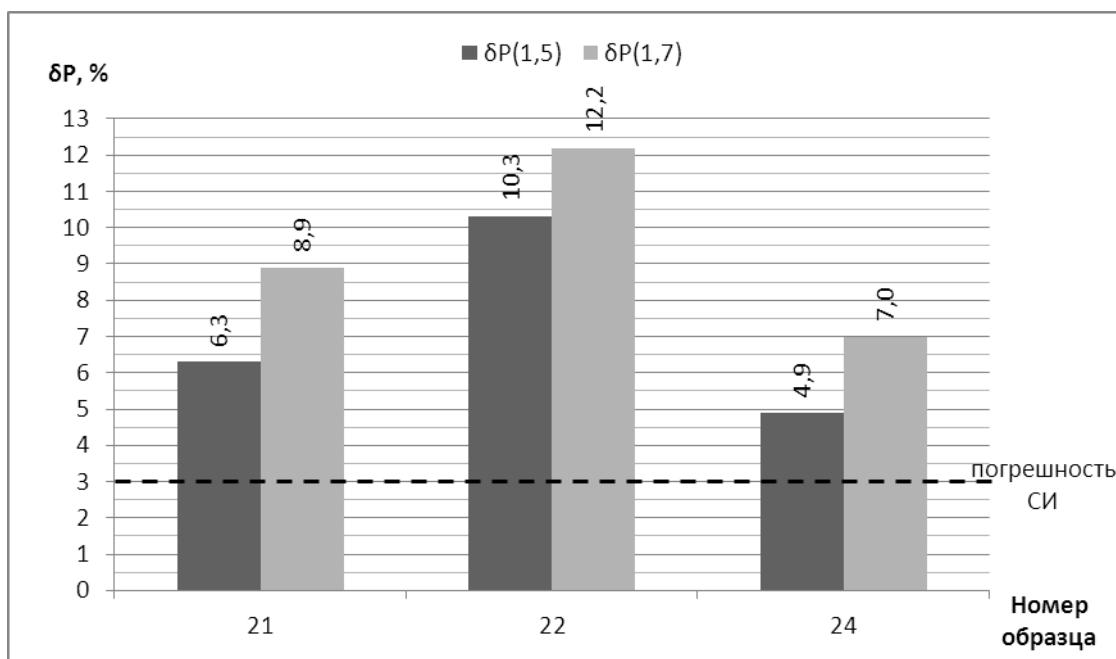


Рис. 4. Различия результатов измерений, полученных различными методами на установках одинаковой конструкции

Были предложены два возможных способа решения обозначенной проблемы.

Первый путь повышения точности и достижения единства измерений заключается в разработке набора общих обязательных требований к конструкции и технологии изготовления аппаратов листов для измерения магнитных характеристик образцов, используемым при этом материалам и к методам расчёта получаемых результатов измерений. Но реализовать такой путь крайне сложно, т.к. одинаковая форма ярма в АЛ не может гарантировать совпадение результатов с требуемой точностью, вследствие зависимости его характеристик от уникальных особенностей изготовления и свойств используемого для этих целей материала. [4]

Альтернативный вариант подразумевает использование для измерений в АЛ метода определения напряжённости магнитного поля через катушки поля подобно тому, как это реализовано в эталонной установке ЦИКЛ-2, входящей в состав ГЭТ 198-2011 [5]. При этом становится возможным получение результатов измерений, не зависящих от особенностей конструкции аппарата, что позволит обеспечить требуемую точность измерений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ Р 53934-2010 Прокат тонколистовой холоднокатаный из электротехнической анизотропной стали. Технические условия.
- [2] Т.И. Маслова, С.В. Сердюков. Применение стандартных образцов для анализа результатов измерения удельной мощности магнитных потерь в листовых образцах из анизотропной электротехнической стали, полученных различными методами / Стандартные образцы – 2015 – № 4.
- [3] ГОСТ 12119.4-98 Сталь электротехническая. Методы определения магнитных и электрических свойств. Метод измерения удельных магнитных потерь и действующего значения напряжённости магнитного поля.
- [4] J.Sievert, H.Ahlers, F.Fiorillo, M.Hall, L.Henderson and L.Rocchino: Magnetic measurements on electrical steels using Epstein and SST methods – EUROMET comparison between Standard Laboratories, Euromet project 489, PTB-report E70, Braunschweig 2001
- [5] Т.И. Маслова, В.П. Малюк, Ю.И. Дидик, М.А. Малыгин. Государственный первичный эталон единиц мощности магнитных потерь / Измерительная техника – 2013 – №9 – с. 3-5

ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ПО ВНУТРЕННЕМУ КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Степанов А.С.

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

Классический подход по оцениванию неопределенности результатов измерений, описанный в «Руководстве по выражению неопределенности измерения, GUM:1995» [1], является затруднительным для практического использования для многих испытательных лабораторий. Некоторые методы испытаний, такие как количественная микробиология, ПЦР-анализ, имеют ограничения по применению GUM:1995 в связи с отсутствием адекватных уравнений измерений. Для выхода из сложившейся ситуации, связанной с ограничениями по применению GUM:1995, были предложены альтернативные подходы по оцениванию неопределенности измерений и разработаны соответствующие документы [2, 3, 4], которые в целом предусматривают оценку стандартных неопределенностей от двух основных источников неопределенности: прецизионность измерений (внутрилабораторная прецизионность) и правильность измерений (смещение).

Аккредитованные испытательные лаборатории согласно ИСО/МЭК 17025 должны обеспечивать качество результатов измерений, что предусматривает «регулярное использование аттестованных стандартных образцов и/или внутренний контроль качества с использованием стандартных образцов [5]». При этом данные по внутреннему контролю качества с использованием стандартных образцов позволяют провести оценку неопределенности измерений, что согласуется с требованиями по оценке неопределенности измерений, установленными ИСО/МЭК 17025 «5.4.6.2...Разумная оценка должна основываться на знании сущности метода, области измерений и учитывать **имеющийся опыт** и данные оценки пригодности [5]» и ИЛАК G17:2002 «5.3. Основой для оценивания неопределенности служат существующие знания. Должны использоваться существующие экспериментальные данные (**контрольные карты**, оценка пригодности, межлабораторные сравнительные испытания, профессиональное тестирование, **стандартные образцы**, рабочие журналы и т.п. [6]».

Международный стандарт ИСО 11352:2012 [7] (ТК ИСО 147 «Качество воды») описывает алгоритм подобной оценки неопределенности измерений. В странах СНГ для оценивания неопределенности результатов количественного химического анализа по данным внутреннего контроля качества возможно использовать алгоритмы оценивания по документу РМГ 76-2014 [8].

Установленные указанными документами алгоритмы по оцениванию неопределенности результатов измерений на основе данных внутреннего контроля качества с использованием стандартных образцов в целом являются универсальными и могут быть использованы для специфических областей, например, измерение массовой доли ГМО в пищевой продукции. При этом целесообразно отметить, что если пробы обладают значимой неоднородностью по измеряемой величине, то в рамках внутреннего контроля качества и оценивания неопределенности измерений рекомендуется предусмотреть следующие этапы:

1. Получение данных на **рабочих пробах** с целью построения контрольных карт Шухарта для повторяемости, внутрилабораторной прецизионности;
2. Получение данных на **стандартном образце (стандартных образцах)** с целью построения контрольной карты (контрольных карт) Шухарта для правильности;
3. Использование данных, полученных по этапу 1, для оценивания стандартной неопределенности от внутрилабораторной прецизионности;
4. Использование данных, полученных по этапу 2, для оценивания стандартной неопределенности, ассоциированной со смещением;
5. Расчет суммарной стандартной неопределенности;
6. Установление коэффициента охвата и расчет расширенной неопределенности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ISO/IEC Guide 98-3:2008 □ Uncertainty of measurement -- Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995).
- [2] ISO/TS 21748:2004 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.
- [3] EUROLAB Technical Report 1/2007 «Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation».
- [4] ISO 21748:2010 Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation.
- [5] ISO/IEC 17025:2005 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories
- [6] ILAC-G17:2002 Introducing the Concept of Uncertainty of Measurement in Testing in Association with the Application of the Standard ISO/IEC 17025.
- [7] ISO 11352:2012 □ Water quality -- Estimation of measurement uncertainty based on validation and quality control data.
- [8] РМГ 76-2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа (дата введения 01.01.2016 г.).

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧЕНИЙ

Шпаков С.В., Пономарева О.Б., Котов М.В.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
620000, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4, ФГУП «УНИИМ»
тел: + 7 343 355-39-86

Межлабораторные сличения широко используются для ряда задач, и находят все большее распространение на международном уровне, что подтверждено в международным стандартом [1]²⁾. Одной из таких задач является проверка квалификации (proficiency testing). Под проверкой квалификации понимают оценивание деятельности участника по предварительно установленным критериям путем межлабораторных сличений. Потребность в постоянном доверии к деятельности лаборатории важна не только для лабораторий и их клиентов, но и для других заинтересованных сторон, таких, как регулирующие органы, органы по аккредитации лабораторий и другие организации, устанавливающие требования для лабораторий. Международный стандарт [2]¹⁾ требует, чтобы органы по аккредитации учитывали участие и выполнение лабораториями заданий программ проверки квалификации. Ведущие зарубежные специалисты отмечают фундаментальную роль проверки квалификации аккредитованных лабораторий для обеспечения компетентности лабораторий и органов по аккредитации [3]. Наблюдается растущая необходимость в проверках квалификации для других видов деятельности по оценке соответствия, таких, как контроль и сертификация продукции [1].

Процесс проверки квалификации предусматривает в качестве необходимого этапа распределение между участниками образцов для проверки квалификации (ОПК), предоставляемых участникам с целью их проверки. Согласно [1] ОПК может представлять собой, в числе прочего, проба, продукт, **стандартный образец**, часть оборудования, изделие, набор данных или другую информацию, используемая для проверки квалификации.

Основным международным стандартом по статистической обработке результатов количественных результатов испытаний (измерений), получаемых участниками проверки квалификации, является [4]¹⁾. В нем содержатся разнообразные статистические способы установления приписанного значения, т.е. значения, приписываемого к конкретному свойству ОПК, а также статистические критерии оценки результатов участников, основанные на сравнении с приписанным значением ОПК.

Как указано в [4], в качестве ОПК может быть использован аттестованный (сертифицированный) стандартный образец (CRM). Это имеет ряд неоспоримых преимуществ. Задача 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 [5] позволяет участнику путем участия в МСИ подтвердить прослеживаемость своих результатов измерений.

В нашей стране при проверках квалификации используют весьма широкий спектр стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов утвержденных типов.

Однако общеизвестно, что далеко не для всех веществ, материалов, видов продукции и определяемых в них характеристик существуют CRM. В этой ситуации выходом является ис-

²⁾ Стандарт введен в действие на территории Российской Федерации в идентичной степени соответствия.

пользование при проверках квалификации специально приготовленных ОПК. Изготовителем таких ОПК может быть сам провайдер проверки квалификации или привлекаемая им компетентная организация (например, разработчик и изготовитель CRM).

Специальные образцы для ОПК должны быть однородны и достаточно стабильны хотя бы на срок реализации программы проверки квалификации (см., например, [1]). В стандарте [4] приведены весьма подробные рекомендации по оцениванию однородности и стабильности ОПК (для случаев, когда это необходимо).

Для установления приписанного значения ОПК стандартом [4] предложено несколько статистических методов: 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).

Как видно, для способа 2) также используют CRM. Возникает вопрос – если есть CRM, в чем целесообразность распределения между участниками CRM? Дело в том, что способ 2) может быть использован, когда число участников значительно больше, чем доступное число экземпляров CRM (например, необходимого числа экземпляров CRM нет в наличии, либо их покупка была бы финансово чрезмерно обременительна). Путем сравнения ОПК с CRM может быть установлено не только приписанное значение для необходимой партии аналогичных ОПК, но и обеспечена метрологическая прослеживаемость этого значения за счет роль CRM как звена в общей цепочке метрологической прослеживаемости.

В этой связи представляется необходимым отметить следующий момент. В стандарте [4] не дано никаких рекомендаций по поводу соотношения аттестованного значения CRM и значения той же определяемой характеристики в материале ОПК. В реальности это привело к ситуациям, когда в случае несопоставимости этих значений статистический метод «не работал». При применении способа установления приписанного значения 2) следует принимать во внимание гармонизированный протокол [6], содержащий важное уточнение: CRM близко сопоставимы по матрице, содержанию определяемого компонента, способу выделению аналита с материалом ОПК.

Не стоит забывать, что стандартом [1] одной из типичных задач МЛС названо приписывание значений стандартным образцам. Таким образом, разработчики и изготовители стандартных образцов могут использовать для аттестации стандартных образцов такой удобный способ как межлабораторные сличения (например, с учетом [7]). При этом задача проверки квалификации участников сличений может непосредственно и не стоять. Однако с учетом стандарта [8] участники также могут использовать результаты своего участия в подобных межлабораторных сличениях для дополнительной демонстрации своей компетентности органу по аккредитации, другим заинтересованным сторонам.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации – М: Стандартиформ, 2014, 34с.
- [2] ГОСТ ИСО/МЭК 17011–2009 Оценка соответствия. Общие требования к органам по аккредитации, аккредитующим органы по оценке соответствия – М: Стандартиформ, 2010, 17 с.
- [3] Daniel Tholen. Assuring quality in proficiency testing // ISO FOCUS. - October 2006. - Volume 3, No. 10. - pp. 18–20
- [4] ГОСТ Р ИСО 13528–2010 Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний
- [5] МИ 3174–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Установление прослеживаемости аттестованных значений
- [6] Thompson M., Ellison S. L. R., Wood R. The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories” (IUPAC Technical Report), in Pure and Applied Chemistry, Vol. 78, No. 1, pp. 145–196, 2006
- [7] ГОСТ 8.532–2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ
- [8] ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА АЗОТНОКИСЛОГО КАЛИЯ ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ АНАЛИЗАТОРА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ АЗОТА В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ФЕРРОХРОМА МЕТОДОМ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В ТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

Шахова Ю.Н., Эндебера Т.С., Загороднова И.Н.

ЗАО «Институт стандартных образцов»
620057, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д. 13а
тел: + 7 343 228-18-96 e-mail:analitik@icrm-ekb.ru

Интерес к присутствующему в стали азоту как к одному из факторов, определяющих её технологические, механические и эксплуатационные свойства, связан с повышением требований к качеству металла. Введение азота в качестве легирующего элемента используется в практике производства широкого класса сталей [1]. Низкая скорость перехода азота в жидкую сталь из газовой фазы требует применения лигатур (и, в частности, феррохрома), содержащих определенное количество азота, поэтому контроль массовой доли азота в ферросплавах весьма актуален.

Наряду с регламентируемыми ГОСТ [2,3] химическими методами определения азота (весьма трудоёмкими и требующими больших затрат времени) широко распространены физико-химические методы с применением автоматических анализаторов. Несомненно, определяющим фактором получения достоверного результата в методе восстановительного плавления является правильность выбора способа градуировки прибора [4].

В связи с актуальностью вопроса о метрологической прослеживаемости результатов измерений [5,6], в предыдущих работах [7,8] нами была опробована теоретическая градуировка анализатора ТС 436 с помощью вещества постоянного стехиометрического состава (азотно-кислого калия) при определении азота в СО сталей.

Целью настоящей работы было применение теоретической градуировки при определении азота (0,01-0,1 %) методом восстановительного плавления в СО феррохрома.

Руководствуясь ГОСТ 17745-90 [9], методическими рекомендациями фирмы LECO [10], а также экспериментальными данными, были определены оптимальные условия анализа СО феррохрома на анализаторе ТС 436: величина навески – 0,1 г, состав ванны – 1 г никеля, время анализа – 60 сек, величина тока при анализе – 950 А.

Градуировочную зависимость для анализатора ТС 436 получали с помощью стандартных проб, для приготовления которых использовали серию стандартных растворов азотнокислого калия и оловянные капсулы производства фирмы LECO диаметром 6 мм и высотой 15 мм.

Методика подготовки и измерения стандартных проб включала следующие этапы:

- высушивание соли азотнокислого калия (реактив фирмы MERCK с массовой долей основного вещества 99,995 %) при температуре 100-105 °С в течение 2 ч
- приготовление исходного раствора азотнокислого калия с массовой концентрацией азота 0,005 г/см³
- приготовление стандартных проб для градуировочной кривой в диапазоне 0,01-0,1 % азота

- измерение массовой доли азота в стандартных пробах термокондуктометрическим методом на анализаторе ТС 436 в автоматическом режиме (с добавлением графита и железа).

Рассчитанная суммарная погрешность процедуры приготовления стандартной пробы каждой точки градуировочного графика не превышала 1/3 доверительной границы погрешности $\pm \Delta$ ($P = 0,95$) для соответствующих диапазонов массовой доли азота в ферросплавах (ГОСТ Р 54569-2011) [11].

Одновременно в этих же условиях анализировали СО феррохрома с массовой долей азота от 0,02 до 0,08 % (табл 1.)

Таблица 1: Метрологические характеристики СО, использованных для градуировки анализатора.

ГСО ЗАО «ИСО»	Номер по Госреестру	Марка	Аттестованное значение массовой доли азота, \hat{A} , %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности $0,95 \pm \Delta_{co}$, %
Ф 47	10222-2013	ФХ900Б	0,020	0,001
Ф 86	172-86П	X97,5	0,025	0,001
Ф 11в	1421-87П	ФХ015Б	0,044	0,001
Ф 46	10152-2012	ФХ650Б	0,055	0,001
Ф 45	10132-2012	ФХ010А	0,082	0,002

По полученным данным производили расчёт уравнений линейной регрессии $y = bx + a$, устанавливающих зависимость сигнала анализатора y (воспроизведённое значение массовой доли азота) от x (массовая доля азота в стандартных пробах или СО ферросплавов).

Зависимость, полученная по стандартным пробам, имела вид:

$$y = 1,0932x + 0,0002$$

Аналогичная зависимость, полученная по СО феррохрома, описывалась уравнением:

$$y = 1,1141x - 0,003$$

Для подтверждения предположения о взаимозаменяемости градуировочных прямых проводилась статистическая обработка результатов аналогично работе [7], в соответствии с [12]. Представленные в табл. 2 табличные и наблюдаемые значения критериев Фишера и Стьюдента (для сравнения двух уравнений линейной регрессии) подтверждают, что градуировочные графики, полученные по стандартным пробам, приготовленным из азотнокислого калия, и по стандартным образцам феррохрома, совпадают.

Таблица 2: Табличные и наблюдаемые значения критериев для сравнения двух уравнений регрессии (уровень значимости 0,05)

$F_{(0,05; 9; 13)}$	$F_{набл.}$	$t_{(0,05; 22)}$	$t_{б\ набл.}$	$t_{а\ набл.}$
2,71	2,19	2,07	0,672	0,09

В табл. 3 представлены результаты воспроизведения массовой доли азота в ГСО феррохрома и хрома металлического, полученные методом восстановительного плавления на анализаторе ТС 436 в условиях градуировки по азотнокислому калию, а также химическим методом по ГОСТ 21600.6-83 [2] и ГОСТ 13020.7-85 [3]. Обработку экспериментальных данных проводили после проверки приемлемости полученных результатов в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности. Для оценивания воспроизведения массовой доли азота в ГСО использовали норматив контроля Δ [13], вычисляемый по формуле: $\Delta = \sqrt{\Delta_{CO}^2 + 4\sigma_{Rl}^2 / N}$, где Δ_{CO} – границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95, σ_{Rl} – среднее квадратическое отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность результатов измерений; N – число средних результатов. Нормативы контроля Δ рассчитаны из показателей точности, регламентированных в документах [9] и [11]. Результаты воспроизведения не превышают нормативов контроля Δ , что свидетельствует о правомерности применения теоретической градуировки при анализе феррохрома на содержание азота в диапазоне 0,01-0,1 %.

Таблица 3: Результаты воспроизведения массовой доли азота в ГСО феррохрома (N=3, n=3)

ГСО	Аттестованное значение массовой доли азота в ГСО, \hat{A} , %	Границы абсолютной погрешности \hat{A} , при P=0,95, $\pm \Delta_{CO}$, %	Результат воспроизведения массовой доли азота, %				Нормативы контроля воспроизведения массовой доли азота в ГСО, Δ , % [11]	
			метод восстановительного плавления [7]		химический метод [2,3]		ГОСТ 17745-90 [9]	ГОСТ Р 54569-2011 [11]
			\bar{X}	$ \hat{A} - \bar{X} $	\bar{X}	$ \hat{A} - \bar{X} $		
Ф 47	0,020	0,001	0,0198	0,0002	0,0220	0,0020	0,0023	0,0021
Ф 86	0,025	0,001	0,0235	0,0015	0,0250	0,0000	0,0032	0,0036
Ф 11в	0,044	0,001	0,0421	0,0019	0,0432	0,0008	0,0032	0,0036
Ф 46	0,055	0,001	0,0532	0,0018	0,0520	0,0030	0,0042	0,0059
Ф 45	0,082	0,002	0,0834	0,0014	0,0828	0,0008	0,0045	0,0061

Метод градуировки анализатора по стандартным пробам азотнокислого калия является достаточно трудоёмким и затратным по времени. Однако, в рамках аттестационного анализа СО, обеспечивая метрологическую прослеживаемость приписанных значений массовой доли азота к веществу постоянного стехиометрического состава, он не только оправдан, но является предпочтительным. Предложенный способ градуировки анализатора позволяет поставить метод восстановительного плавления при аттестации СО в один ряд с традиционными классическими химическими методами определения азота, включающими процедуру градуировки по

веществу постоянного стехиометрического состава (хлористому аммонiu), как условию обеспечения метрологической прослеживаемости.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Аверин В. В. Азот в металлах / В. В. Аверин. М.: Металлургия, 1976. 224 с.
- [2] ГОСТ 21600.6-83. Феррохром. Метод определения азота. – М: Издательство стандартов, 1983, с.15.
- [3] ГОСТ 13020.7-85. Хром металлический. Методы определения азота. – М: Издательство стандартов, 1985, с.39.
- [4] ISO 10720-1997. Steel and iron – Determination of nitrogen content – Thermal conductimetric method after fusion in a current of inert gas.
- [5] ГОСТ Р 8.824-2013/ISO Guide 34:2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. – М: Стандартиформ. 2015, 33 с.
- [6] Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа. Пер. с англ. – С-Петербург: ВНИИМ им. Менделеева, 2005, 52 с.
- [7] Фёдорова С.Ф., Шахова Ю.Н., Эндебера Т.С. Применение стандартного раствора для градуировки анализатора при определении азота в стали методом восстановительного плавления в токе инертного газа // Стандартные образцы. 2011, №2, с.31-36.
- [8] Шахова Ю.Н. Эндебера Т.С., Фёдорова С.Ф. Применение стандартных растворов для градуировки анализаторов при определении азота и кислорода в стандартных образцах стали // Сборник трудов конференции. Екатеринбург: Изд-во ФГУП «Уральский научно – исследовательский институт метрологии», 2013, ч. 2, с.161-164.
- [9] ГОСТ 17745-90. Стали и сплавы. Методы определения газов. – М: Издательство стандартов, 1990, 13 с.
- [10] Leco corporation. Application bulletin. Nitrogen and oxygen in refractory metals. FROM NO. 203-601-211. June 1989.
- [11] ГОСТ Р 54569-2011.Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа. – М: Стандартиформ, 2012, с.7.
- [12] Шторм Р. Теория вероятностей. Математическая статистика. Статистический контроль качества / Шторм Р. – М.: 1960. – 430 с.
- [13] СТО 20872050.СМК.СК.09-2013. Стандарт организации. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов металлургических материалов. Екатеринбург, 2013, с.17.

**НОВЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ,
МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ, СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ**

**РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ
ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ МАТЕРИАЛОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СОСТАВА ФТОРЦИРКОНАТА КАЛИЯ**

Домбровская М.А., Лисиенко Д.Г., Ягодина О.Н., Хабарова А.А.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

тел: + 7 922 13 78 005, e-mail: margodomb@yandex.ru

Для метрологического обеспечения атомно-эмиссионных спектральных и рентгенофлуоресцентной методик анализа фторцирконата калия (ФЦК) – исходного продукта при очистке циркония от гафния - в лаборатории стандартных образцов АИЦ – Российская арбитражная лаборатория испытаний материалов ядерной энергетики УрФУ (РАЛ) по заказу АО «Чепецкий механический завод» (корпорация «ТВЭЛ») выполнены работы по выпуску и испытаниям стандартного образца (СО) состава ФЦК утвержденного типа. Стандартный образец представляет комплект из 3-х СО, в которых установлено содержание основного компонента – циркония и ряда примесей - Al, Cr, Fe, Hf, Ti, Si, Sn. При изготовлении СО реализована технология, позволившая установить метрологические характеристики образцов по расчетно-экспериментальной процедуре в соответствии с МИ 1992-98, основанная на введении соединений аттестуемых элементов в ФЦК специальной очистки с последующей термообработкой, измельчением и гомогенизацией. Возможность реализации технологии основана на установлении массовой доли аттестуемых элементов в реагентах-носителях, в число которых вошли водно-этанольная суспензия оксида кремния и матричный материал - фторцирконат калия. Для этих целей, а также испытаний образцов комплекта в РАЛ выполнена разработка и аттестация трех методик измерений: массовой доли Si и Zr; ионных токов изотопов при оценивании однородности и стабильности СО.

Выбор формы и способа введения кремния обусловлен наличием в основе образцов фторид-ионов, с которыми кремний образует легко летучие соединения. В связи с этим кремний вводили в виде водно-этанольная суспензия с размером частиц оксида не более 5 мкм, которую получали методом седиментации из измельченного SiO_2 чда по ГОСТ 9428-73. Определение концентрации кремния выполняли классическим гравиметрическим методом – прокалики SiO_2 и удаления кремния в виде SiF_4 . Методика охватывает диапазон изменения концентрации кремния от 5,0 до 10 % с относительной погрешностью 0,5 % ($P=0,95$).

Для обеспечения заданной относительной погрешности определения массовой доли циркония не более 1,3 % был применен метод атомного эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой в качестве источника возбуждения, реализованный на спектрометре Optima 2100 DV при градуировке по СО состава ионов циркония утвержденного типа (ГСО 8858-2007). Обоснован объем и алгоритм реализации измерений. Опробован гравиметрический способ приготовления растворов материалов образцов. Диапазон измерений массовой доли циркония составляет от 30,0 до 32,7 % с относительной погрешностью 1,3 % ($P=0,95$).

В ходе оценивания многих характеристик материалов СО (однородности распределения примесей, стабильности состава, взаимной согласованности образцов в комплекте) возможно использовать в качестве носителей информации об определенном свойстве образца значений аналитических сигналов аттестуемых элементов. Разработана методика измерений скорости

счета ионов (ионных токов) изотопов 50 элементов в водных растворах масс-спектрометрическим методом. Диапазоны измерений скорости счета ионов составляют от 100 до 20 000 включительно и от 20 000 до 20 000 000 имп/с с относительным стандартным отклонением повторяемости 20 и 10 % соответственно. Возможно использование данной методики для исследования широкого круга материалов при их растворении или переводе контролируемых элементов в раствор.

МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ АКТИВНЫХ СРЕД

Шилова О.А.^{1,2}, Хамова Т.В.¹, Кукушкина³, Копица Г.П.^{1,4}, Кручинина И.Ю.^{1,2}

¹ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН
199034, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
тел: + 7 812 325-21-13 e-mail: olgashilova@bk.ru

²ФГАОУ ВО Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ"
им. В.И. Ульянова (Ленина) 197376, Российская Федерация, Санкт-Петербург, улица Профессора Попова, д. 5

³ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Российская Федерация, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26

⁴НИЦ "Курчатовский институт" ФГБУ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
188300, Российская Федерация, Ленинградская обл., г. Гатчина, Орлова роща

В последние годы наблюдается интерес к разработке лекарственных форм пролонгированного действия. Одним из направлений таких работ является создание лекарственных контейнеров, в которых лекарство размещено в порах носителя. Медленная диффузия лекарства из пор обеспечивает пролонгированное действие контейнера.

Широкое распространение получили мезопористые носители на основе кремнезема, так называемые мезопористые силикатные материалы. Эти материалы стали объектами многочисленных публикаций, с тех пор как Mobil Oil группа в 1992 году осуществила синтез мезопористых материалов диоксида кремния (так называемых M41S материалов) с упорядоченной структурой мезопор, узким распределением пор по размеру, высокой удельной поверхностью [1,2]. В отличие от уже известной в то время микропористой структуры цеолитов (диаметр пор около 1,5 нм) мезопористые материалы имели размер пор 3-5 нм. Новая концепция процедуры синтеза этих материалов заключалась в использовании супрамолекулярных агрегатов ионных ПАВ в качестве структурообразующих агентов (темплатов). Сейчас этот класс материалов значительно расширен путем разработки различных стратегий синтеза и применения разнообразных темплатов. Изготавливаемые во всем мире по запатентованной технологии мезопористые контейнеры SB 15 и MCM-41 исследуются на предмет размера и формы пор, их функционализации и заполнения различными соединениями, в т.ч., биологически активными и лекарственными.

Помимо пористых носителей лекарств на основе диоксида кремния широко исследуется возможность использования носителей лекарств непосредственно из кремния. При этом кремний является наиболее предпочтительным материалов таких контейнеров в силу его высокой биосовместимости и способности к биodeградации в организме человека. Известны многочисленные исследования по применению пористого кремния, полученного электролитическим травлением. Однако такой процесс малопроизводителен и пористый кремний, полученный из булей цельного кремния высокой степени очистки, весьма дорог. Но самым главным недостатком этой технологии является невозможность удаления агрессивных травителей – фторсодержащих кислот, из нанопор. Поэтому чрезвычайно заманчиво получать кремниевые нанопористые носители лекарств по высокопроизводительной и дешевой керамической технологии. Однако в этом случае приходится использовать высокие температуры для спекания материала (> 1400°C). Решением проблемы могло бы стать использование золь-гель технологии для создания композиционного материала на основе порошка кремния и кремнезоля в качестве свя-

зующего. В этом случае температуры спекания не превысят 500-600°C, а пористостью кремниевых гранул можно управлять, вводя в золь-гель системы специальные порообразователи и темплаты. Нами получены лабораторные образцы таких материалов (рис. 1).

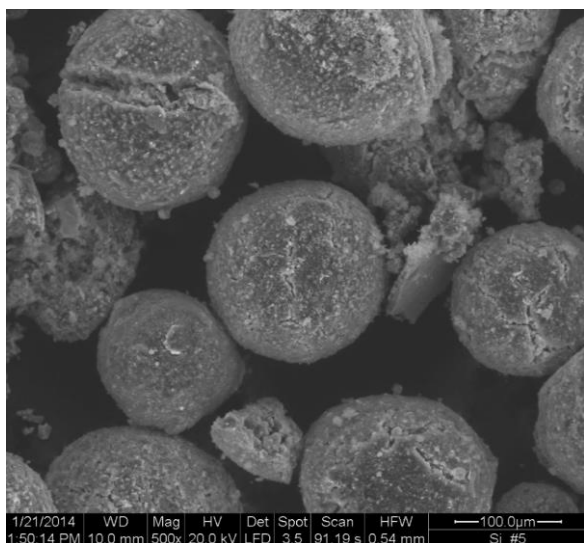


Рис. 1. СЭМ изображение кремниевых гранул

Однако мало получить образцы этих материалов. Надо их охарактеризовать, прежде всего, по размеру и показателям пористости. Для характеристики мезопористых материалов удобно использовать метод низкотемпературной сорбции азота.

В данной работе использовался прибор ASAP – 2020 фирмы Micromeritics, с помощью которого можно определить удельную поверхность, объём, размер и распределение пор по размерам на основании адсорбции и десорбции газа (азота) на поверхности и в порах (в нашем случае кремниевых гранул) кремниевых гранул.

Молекулы газа сталкиваются с дегазированной поверхностью гранул и либо отталкиваются, либо адсорбируются на ней. В процессе адсорбции концентрация молекул в газе и, соответственно, давление газа снижаются. Детектор давления регистрирует это изменение и по температуре газа и объёму контейнера, анализатор регистрирует это изменение и автоматически вычисляется удельная поверхность образца, объём, размер и распределение пор по размерам.

Экспериментальные результаты можно обрабатывать по разным методикам, как это видно из таблицы 1. Удельная поверхность и распределение пор по размерам образца вычислялась с помощью методов BET и DFT, которые входят в программное обеспечение прибора.

Таким образом, данные, рассчитанные по разным методикам, существенно отличаются друг от друга. Встает вопрос, что же считать более правильным, как наиболее близко к истине оценить результаты эксперимента? В данном случае ориентироваться надо на форму кривых адсорбции-десорбции азота (рис. 2). На рис. 3 приведены кривые распределения пор по размерам, рассчитанные по методу DFT с применением щелевидной модели пор.

Анализ кривых на рис. 2 показал, что образец 1 не имеет существенного объёма пор. Изотерма адсорбции образца № 1 типична для непористых материалов. Образцы 2,3,4 практически идентичны друг другу. Все три изотермы сливаются в одну. Удельная поверхность данных образцов увеличилась на порядок по сравнению с исходным образцом Si. Однако объём пор по-прежнему незначителен (табл. 1). Такое увеличение поверхности связано, вероятно, с образованием гранул.

Таблица 1: Результаты измерений показателей пористости с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота

№№ образцов	НАИМЕНОВАНИЕ ОБРАЗЦА	УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, м ² /г		ОБЪЕМ ПОР, см ³ /г	
		ВЕТ	DFT	в точке при P/P ₀ →1	DFT
1	Исходный порошок Si	11	6	0.05	0.03
2	Si порошок с кремнеземной связкой	100	58	0.13	0.07
3	Si порошок с кремнеземной связкой и полиолом	99	56	0.12	0.10
4	Si порошок с кремнеземной связкой и ПАВ (низкая концентрация)	102	54	0.12	0.08
5	Si порошок с кремнеземной связкой и ПАВ (высокая концентрация)	123	73	0.32	0.27

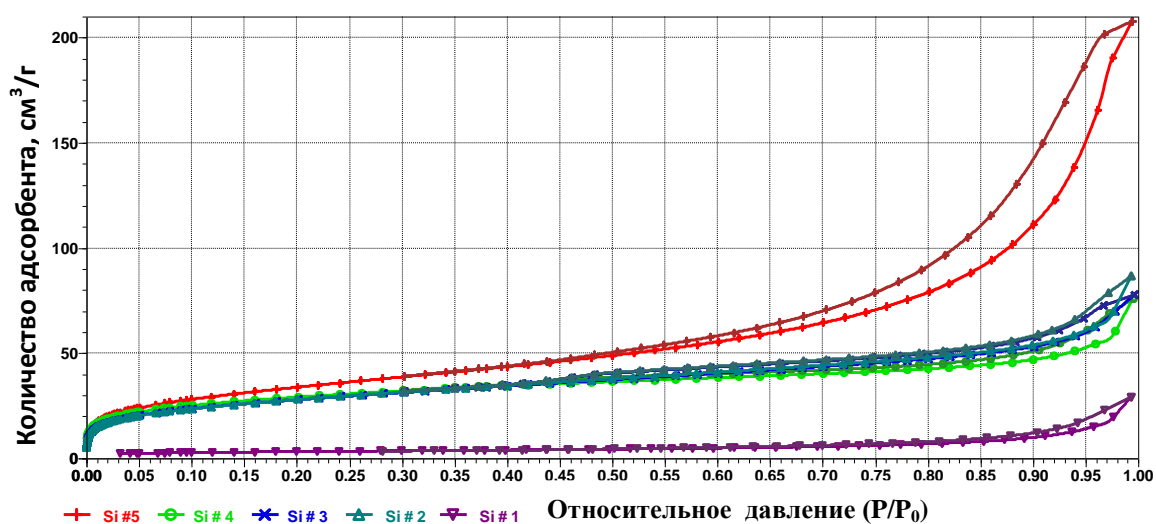


Рис. 2. Изотермы адсорбции азота при 77 К на кремнии и кремниевых гранулах.

На кривых распределения пор по размерам для образцов 2-4 появляются незначительные пики в области 1-2 нм объёмом 0.12 см³/г (пористость ~26%). Далее кривые распределения пор полностью совпадают с исходным образцом. Объем доходит до ~0,12 см³/г (~26%). Существенное отличие от образцов 1 и 2-4 наблюдается у образца № 5. Полученную для образца № 5 изотерму можно отнести к IV типу по классификация ИЮПАК. Характерный признак изотермы IV типа – наличие петли гистерезиса. Нижняя ветвь петли гистерезиса получается при адсорбции, а верхняя – при десорбции. Адсорбция для подобного типа изотерм складывается из адсорбции в микропорах и капиллярной конденсации в мезопорах. Анализ кривой распределения пор по размерам показывает, что образец № 5 имеет широкое распределение пор в области от 1.5 до 50 нм с объёмом 0.32 см³/г (рис. 3) – пористость ~ 43 %.

Помимо адсорбционных методов для аттестации пористых материалов, наиболее информативными являются неразрушающие методы измерения в обратном пространстве (в им-

пульсном пространстве), основанные на анализе Фурье-образов фрактальных объектов, полученных при рассеянии ими света, рентгеновских лучей и нейтронов.

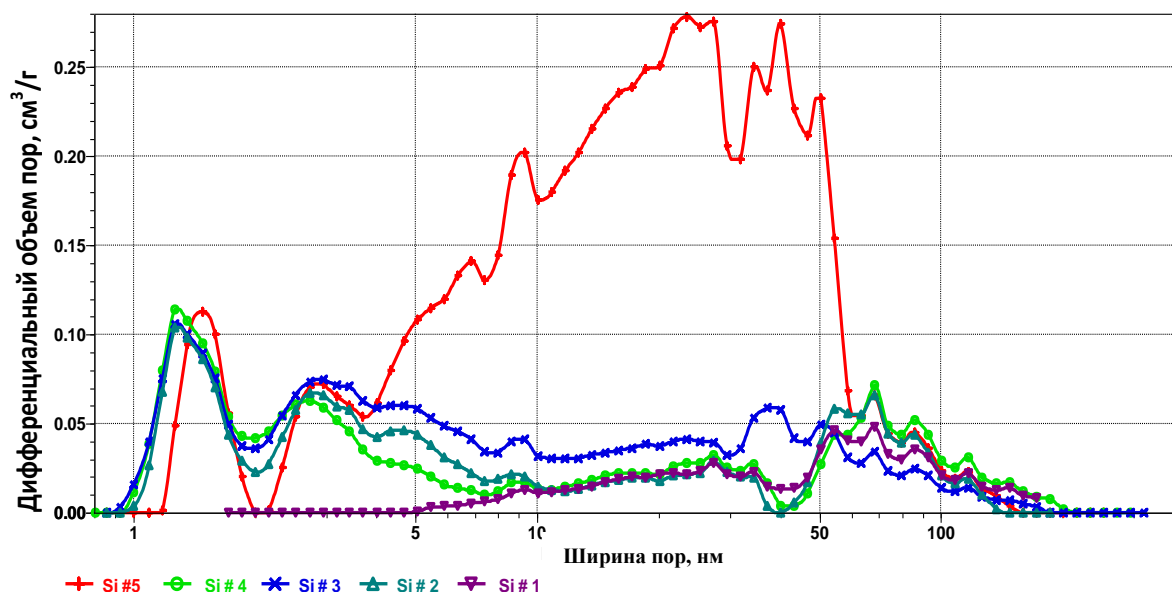


Рис. 3. Распределение пор по размерам в порошке исходного кремния и кремниевых гранулах.

Общая теория рассеяния связывает интенсивность рассеяния с распределением плотности в реальном пространстве посредством Фурье преобразования. Отметим, что интенсивность рассеяния с переданным импульсом q , который связан с длиной волны излучения λ и углом рассеяния θ соотношением $q=4\pi \cdot \sin\theta/\lambda$, соответствует анализу распределения плотности в реальном пространстве с разрешением $2\pi/q$. В совокупности эти методы позволяют получить информацию о мезоструктуре материалов в интервале от 1 до 1000 нм. Вид выбора излучения зависит как от размеров R исследуемых объектов, так и от природы исследуемого материала.

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей (МУРР) – дифракционные методы, в которых используется излучение с λ в несколько нм, т.е. порядка межатомных расстояний. Поэтому, для исследования мезоструктуры – неоднородностей гораздо большего масштаба, чем атом, достаточно исследовать картину рассеяния в области малых углов. Важнейшей особенностью МУРН и МУРР является возможность анализа структуры разупорядоченных сред. Данные методы широко применяются при изучении неоднородностей в различных материалах, в том числе при исследовании пористых сред, нанопорошков, золь-гель нанокompозитов и т.п., в которых присутствует сильная дисперсность контрастирующих неоднородностей в масштабе от нм до сотен мкм. В экспериментах по МУРН и МУРР в этих материалах обычно наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида: $I(q) \sim q^{-n}$ ($n \leq 6$) в определенном диапазоне переданных импульсов $q > 1/R$, где R — характерный масштаб рассеивающей системы. По величине n , вернее, по отклонению от асимптотики Порода ($n=4$), судят о фрактальности системы и о корреляторе рассеивающих неоднородностей [3].

Для рассеяния от трехмерного объекта с фрактальной поверхностью раздела фаз, площадь которой, измеренная масштабом r , равна: $S(r) = r^2(R/r)^{D_s}$, показатель степени лежит между $3 < n = 6 - D_s \leq 4$, где D_s — фрактальная размерность поверхности, $2 \leq D_s < 3$.

На рисунке 4 в двойном логарифмическом масштабе представлены экспериментальные зависимости интенсивности $I(q)$ МУРН, ультра МУРН и МУРР порошками поликристаллического кремния (Рис. 4а) и кремниевых гранул (Рис. 4б) от переданного импульса q .

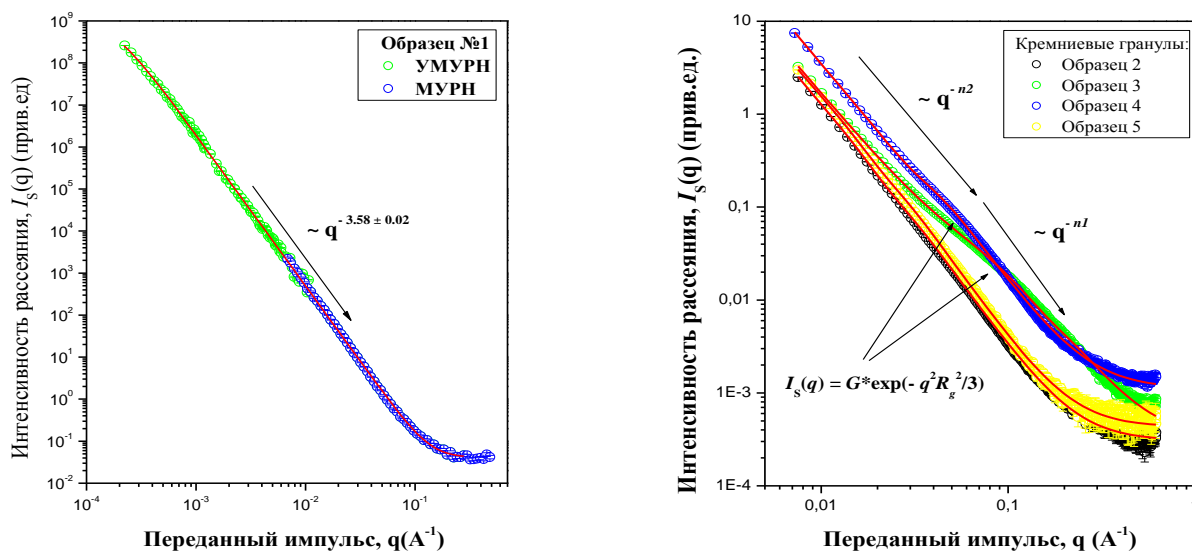


Рис. 4. Зависимости интенсивности УМУРН, МУРН и МУРР образцами: а) поликристаллического кремния и б) кремниевыми гранулами, соответственно, от переданного импульса q .

Анализ данных МУР показал, во-первых, что исходный порошок кремния обладает пористой структурой с фрактальной поверхностью раздела фаз $D_{S1} = 2.42 \pm 0.03$. Характерный размер R_C поверхностно-фрактальных неоднородностей или верхняя граница самоподобия фрактала $R_C = (5/3)^{1/2} R_g = 1.25 \pm 0.09$ мкм. Нижняя граница самоподобия определяется длиной рассеяния используемых нейтронов и равна $\lambda = 1$ нм.

Во-вторых, что кремниевые гранулы обладают двухуровневой структурой с фрактальной поверхностью раздела фаз, 1-й структурный уровень которых составляют поверхностно-фрактальные кластеры с размерностью $2.18 < D_{S1} < 2.74$ и верхней границей самоподобия $R_{C1} = (5/3)^{1/2} R_{g1}$ от 4 до 23.5 нм, в зависимости от способа синтеза. 2-й структурный уровень представляют поверхностно-фрактальные агрегаты, построенные из поверхностно-фрактальных кластеров 1-го уровня, с размерностью $2.23 < D_{S2} < 2.8$, нижняя граница самоподобия которых определяется верхней границей R_{C1} самоподобия кластеров 1-го уровня.

Таким образом, анализ показателей пористости порошков и гранул, которые можно использовать в качестве наноносителей лекарств и других активных сред, показывает, что результаты исследований могут отличаться в зависимости, как от метода исследований, так и от методики обработки данных. Для того чтобы пользоваться данными различных исследователей необходима четко прописанная методика, как подготовки образцов, так и обработки данных, т.е. необходима стандартизация методов и подходов при оценке показателей пористости.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J. et al. *Nature*. 1992. V.359. N.6397. P.710-712.
- [2] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. *J. Amer. Chem. Soc.* 1992. V.114. N.27. P.10834-10843.
- [3] J. Teixeira, *On Growth and Form-Fractal and Non-Fractal Pattern in Physics*, Ed. by H.E. Stanley and N. Ostrovsky. Boston: Martinus Nijloff Publ., 145 (1986).

**ПОВЫШЕНИЕ КВАЛИФИКАЦИИ,
ОБУЧЕНИЕ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ**

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ И УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ НА КАФЕДРЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ «ИЕН УРФУ»

Неудачина Л.К.

ФГАОУ ВПО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, д. 48а
e-mail: Ludmila.Neudachina@urfu.ru

Кафедра аналитической химии Института естественных наук УрФУ готовит бакалавров по профилям «Аналитическая химия» и «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность», а также осуществляет магистерские программы «Аналитическая химия» и «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность». Выпускники кафедры должны быть готовы к работе в аналитических лабораториях любых предприятий, как исследовательских академических институтов, так и лабораторий, осуществляющих входной и выходной контроль на промышленных предприятиях региона. Особая роль сейчас отводится лабораториям, занимающимся контролем состояния объектов окружающей среды. Для таких лабораторий подготовка кадров осуществляется в рамках магистерской программы «Химия окружающей среды, химическая экспертиза и экологическая безопасность».

Качество подготовки выпускников в первую очередь зависит от сбалансированности учебных планов, включающих комплекс теоретических курсов, таких как «Координационные соединения: теория и применение», «Гетерогенные процессы и поверхностные явления» и др., а также блок курсов, воспитывающих у студентов правильные подходы к использованию современных методов анализа в анализе промышленных объектов и объектов окружающей среды, таких как «Оптические методы анализа», «Электрохимические методы анализа», «Проблемы пробоотбора и пробоподготовки» и др. Особое место в учебном плане подготовки бакалавров и магистров на кафедре аналитической химии ИЕН занимают курсы, посвященные обработке результатов химического анализа (доцент Подкорытов А.Л.) и проблемам создания и использования стандартных образцов, в том числе объектов окружающей среды (доцент Осинцева Е.В.). Последний из вышеперечисленных курсов символизирует связь кафедры с одним из наиболее крупных метрологических институтов России – УНИИМом. Приглашение для чтения лекций одного из ведущих специалистов института позволяет из первых рук сообщать студентам сведения о последних тенденциях развития метрологии, выпуске новых руководящих документов и стандартов. Прослушав этот курс, выпускники кафедры быстро осваиваются с метрологическими требованиями в лабораториях, где они начинают свою трудовую деятельность, грамотно используют стандартные образцы, в ряде случаев участвуют в их разработке.

Важным элементом подготовки бакалавров и магистров на кафедре является выполнение ими экспериментальных выпускных работ – это выпускные работы бакалавров и магистерские диссертации. Выполнение этих работ обеспечено развитой материальной базой кафедры, включающей блоки современных приборов по оптическим методам анализа, хроматографии, электрохимическим методам анализа. Все эти методы требуют предварительной градуировки приборов, поэтому кафедра активно использует как стандартные растворы элементов, выпус-

каемые различными организациями, различные стандарт-титры, так и стандартные образцы различных материалов. Это обеспечивает должное качество проводимых на кафедре исследований, а также последующую метрологическую проработку полученных результатов.

Аспиранты кафедры на защите диссертаций по специальности 02.00.02 – Аналитическая химия предоставляют в качестве своих достижений в том числе и метрологически аттестованные методики.

ПОДГОТОВКА СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И ИСПЫТАНИЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Бабушкина З.Н., Рудницкая Е.В.

ЧОУ ДПО «Метрон-УНИИМ»,
620000, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: teacher@uniim.ru

Современная практика работ в области метрологии и метрологического обеспечения на различных предприятиях показывает, что все более явно наблюдается тенденция к разделению работ по отдельным узким направлениям, в которых к специалистам предъявляются конкретные квалификационные требования с официальным подтверждением того, что компетентность специалистов соответствует этим требованиям.

С учетом квалификационных требований разрабатываются Образовательные программы по повышению квалификации специалистов в этих конкретных областях деятельности.

Работы в области создания, испытаний и применения стандартных образцов (СО) традиционно относятся к специфическим видам метрологической деятельности, подтверждением чего является самостоятельный комплекс нормативных документов, регламентирующий эту деятельность, насчитывающий десятки наименований нормативной документации.

В настоящее время разработкой стандартных образцов занимаются многие организации и предприятия, а применяют их практически все измерительные (испытательные) лаборатории, выполняющие измерения показателей состава веществ. Это и здравоохранение (измерения показателей биологических проб), контроль объектов окружающей среды, измерения при производстве, контроле и испытаниях продукции в горнорудной, химической, металлургической, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности, а также при сертификации пищевой продукции и др.

Учитывая столь обширный круг специалистов и организаций, занимающихся проблемой стандартных образцов, а также многообразие метрологических задач, решаемых с помощью СО, возникает необходимость разработки самостоятельной Образовательной программы для подготовки кадров в вышеуказанных отраслях.

Такая программа повышения квалификации с объемом учебной подготовки 72 часа реализуется в Частном образовательном учреждении дополнительного профессионального образования «Метрон-УНИИМ» (ЧОУ ДПО «Метрон-УНИИМ») с 1998 года. По проблеме стандартных образцов по указанной программе повысили квалификацию специалисты свыше 100 различных организаций России и стран ближнего зарубежья, включая разработчиков, потребителей СО, заявителей в эксперты-метрологи.

В настоящее время эта Образовательная программа актуализирована с учетом положений новых законодательных документов в области обеспечения единства измерений, а также с учетом введения комплекса новых нормативных документов по разработке и испытаниям стандартных образцов.

Особое внимание при организации и проведении учебного процесса по этой специализации уделяется изучению требований нормативных документов по СО, их гармонизации с международными документами, рассмотрению научно-методических вопросов, относящихся

к нормированию и оценке метрологических характеристик СО, способам установления аттестованных значений и характеристик погрешности (неопределенности) аттестованных значений СО, оценке прослеживаемости, а также требования к компетентности изготовителей СО, правила и порядок сертификации СО, требования к содержанию и оформлению документов по испытаниям СО и др.

Важно отметить еще одно направление в области стандартных образцов, которое интенсивно развивается в последние годы и требует регулярной подготовки специалистов этого профиля.

Действующим законодательством Российской Федерации введена система аккредитации юридических лиц и индивидуальных предпринимателей, выполняющих работы в области обеспечения единства измерений, в том числе проводящих испытания стандартных образцов в целях утверждения типа.

Одним из важнейших критериев для прохождения процедуры аккредитации в области обеспечения единства измерений является наличие у работников профильного образования в заявленной области аккредитации [1, 2].

ЧОУ ДПО «Метрон-УНИИМ» с 2015 г. проводит профессиональную переподготовку руководителей и специалистов организаций и предприятий в области метрологии и обеспечения единства измерений.

Программа профессиональной переподготовки «Метрология. Обеспечение единства измерений» в объеме 280 часов разработана с учетом единых квалификационных требований к должности (профессии) в соответствии с новым профессиональным стандартом «Специалист по метрологии» и рассчитана на специалистов, участвующих в выполнении работ по следующим направлениям [3, 4]:

- поверка и калибровка средств измерений;
- испытания стандартных образцов и средств измерений;
- аттестация методик (методов) измерений;
- метрологическая экспертиза документации.

Программа профессиональной переподготовки направлена на получение специалистами новых компетенций в области метрологии или повышения их профессионального уровня для выполнения нового вида профессиональной деятельности.

По окончании обучения при положительных результатах итоговой аттестации и защиты аттестационной работы слушателям выдается диплом о профессиональной переподготовке с присвоением квалификации «Специалист по метрологии».

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Федеральный закон Российской Федерации от 28.12.2013 № 412-ФЗ «Об аккредитации в национальной системе аккредитации».
- [2] Приказ Минэкономразвития России от 30.05.2014 № 326 «Об утверждении Критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации».
- [3] Федеральный закон Российской Федерации от 29.12.2012 № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации».
- [4] Приказ Министерства труда и социальной защиты Российской Федерации от 04.03.2014 № 124н «Об утверждении профессионального стандарта «Специалист по метрологии».

НЕМНОГО ИСТОРИИ. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ – ОТ ПРОШЛОГО К БУДУЩЕМУ

Шубина С.Б., Трофимова М.Е.

ОАО «Уральский Институт Металлов»

620219, г. Екатеринбург, ул. Гагарина, д. 14, тел. +7 (343) 374-03-91, e-mail: uim@ural.ru

Важность решения серьезных отраслевых задач в области аналитического контроля материалов металлургического производства в период становления большой металлургии хорошо понимало руководство объединения «Востокосталь», которое координировало деятельность предприятий чёрной металлургии на Урале и в восточных регионах. Достаточно вспомнить, что в составе объединения в начале 30-х годов (1931-1933) существовал специальный аналитический институт, а затем – лаборатория (ЦАНИЛ), которой руководил профессор С.В. Сырокомский [1]. Эта лаборатория занималась широким кругом вопросов отраслевой аналитики, помогала организационно и методически заводским лабораториям, и, главное, по инициативе и под руководством профессора С.В. Сырокомского здесь были созданы первые отечественные стандартные образцы, тогда их называли «нормальями». В 1933г. ЦАНИЛ вошла в состав Уральского института черных металлов и С.В. Сырокомский продолжил начатую работу как руководитель лаборатории методик анализа и аналитических стандартов (нормалей), в этой работе принимал участие американский ученый-химик М. Акланд, приехавший в Россию в период «Великой американской депрессии». Надо сказать, что «внедрение» нормалей в практику работы химиков проходило не гладко, это было достаточно новое требование, не всегда понятное для них.*)

Со временем специализация и функции аналитических подразделений уточнялись и в 1937г. была организована Лаборатория стандартных образцов – ЛСО. Именно в Уральском институте металлов в ЛСО была продолжена начатая С.В. Сырокомским систематическая работа по созданию «нормалей» и организовано производство стандартных образцов и спектральных эталонов (теперь СО) материалов черной металлургии для всей страны.

Большие заслуги в разработке отечественных СО принадлежат В.В. Степину, Е.В. Силаевой, А.Б. Шаевичу, Ю.М. Буравлеву и многим другим сотрудникам ЛСО. Следует указать, что А.Б. Шаевич и Ю.М. Буравлев с успехом занимались созданием СО (тогда они назывались эталонами) для спектрального анализа.

За период с 1934 по 1962 гг. Институтом черных металлов было выпущено около 850 типов СО для химического и спектрального анализа (аттестовано свыше 5450 характеристик) [2].

Масштабы и высокий уровень работ по созданию СО привели к тому, что в 1963 году ЛСО УИМ была преобразована в самостоятельный институт стандартных образцов (ИСО, первый директор – Ю.Л. Плинер, сейчас – В.В. Степановских).

*) Из приказа директора Института черных металлов [2]:

«При ознакомлении с обстоятельствами, повлекшими выдачу неверных результатов химанализов магнетитовой руды, мною установлено:

Рук. Группы..., зная о существовании стандартных образцов – нормалей, не использовала их как надежное средство проверки и не рекомендовала применять работникам хим. группы.

Приказываю: Рук. Лабораторий при всех случаях химанализа пользоваться нормальями.»

В 1963 г. Ю.Л. Плинер возглавил вновь созданный Институт стандартных образцов (ИСО), в котором работал до конца жизни. Здесь он явился организатором научной школы в области метрологии аналитического контроля состава материалов черной металлургии. За короткое время ИСО превратился в ведущую организацию по метрологическому обеспечению аналитического контроля, научные разработки ИСО широко используются не только в аналитических службах предприятий черной металлургии, но и во многих других отраслях народного хозяйства страны.

Однако и после образования Института стандартных образцов (ИСО) направление аналитических работ по созданию стандартных образцов в УИМ сохранилось.

Уральский институт металлов являлся в течение 30 лет с 1969 г. до последнего времени первым и единственным на территории России и СНГ разработчиком Государственных стандартных образцов для определения газов (кислорода, водорода, азота) в черных металлах. Эта работа была начата в 1969 г. и выполнялась по инициативе института (С.Б. Шубина, М.Е. Трофимова) при активном участии квалифицированных предприятий и научно-исследовательских институтов и ВУЗов страны.

К настоящему времени ОАО «УИМ» разработана и действует система ГСО для определения газов методами восстановительного плавления, включающая 19 типов [3], в том числе ГСО для определения кислорода в меди и ГСО для фазового (оксидного) анализа рельсовой стали методом восстановительного плавления.

Внедрение ГСО в практику определения газов позволило существенно (в 2 раза) повысить точность анализа [4] и обеспечить единство измерений по всей стране. При разработке ГСО был накоплен уникальный архив результатов определения газов в черных металлах, что позволило сформулировать нормы точности анализа и нормативы ее контроля, которые внесены в действующий Государственный стандарт. Кроме СО для определения газов Институтом разработаны и являются действующими ГСО состава эмалей (2 типа, аналогов нет), ГСО свойств эмалей (растекаемость, 2 типа, аналогов нет).

К сожалению, в связи с экономическими проблемами дальнейшие работы по созданию СО пока не ведутся, однако действующие СО поддерживаются в требуемом статусе. Работа по аттестации СО для определения газов ведется в настоящее время ЗАО «ИСО».

Здесь следует заметить, что и ЗАО «ИСО», и зарубежные организации используют в настоящее время при аттестации массовых долей современные приборы фирм «Леко», «Элтра» и др., которые обладают новыми возможностями проведения анализа, в частности – ступенчатым нагревом пробы, что до сих пор при аттестации массовой доли кислорода практически полностью не использовано. Хорошо известно, что на поверхности анализируемых проб при любой ее обработке в случае последующего контакта с атмосферой неизбежно образуется адсорбированный слой, в основном содержащий кислород (O_2 , CO_2 , H_2O). при ступенчатом нагреве возможно реализовать очистку поверхности от адсорбированного кислорода (способ SP – Sample Preparation) путем предварительного нагрева пробы до определенной температуры (ниже температуры плавления) при отсутствии контакта с воздушной средой перед анализом. Полученный при анализе результат представляет собой «объемное» содержание кислорода C_V в отличие от ранее используемого значения массовой доли $C_{общ}$ – общее содержание [5].

Таблица 1. Результаты подобной «аттестации» приведены в таблице:

ГСО	С общ	С _v
82-71 (СГ-1)	0,0030±0,0003	0,0024±0,0002
790-75 (СГ-4)	0,0033±0,0002	0,0026±0,0002
2813-83 (СГ-9)	0,0031±0,0002	0,0028±0,0002
8725-2005 (СГ-18)	0,00167±0,000016	0,0014±0,0002

Заметим, что и нормы содержания кислорода в ряде металлов и сплавов установлены на основании обобщения накопленных данных по С общ и, на наш взгляд, нуждаются в уточнении и регламентировании С_v (например, сталь ШХ-15, рельсовые стали и др.).

Считаем, что в будущем следует выполнять аттестацию массовой доли кислорода в СО с использованием SP, что, кстати, позволяет снизить погрешность (неопределенность) аттестованного значения, тем более, что участники аттестационного анализа имеют, как правило, современные приборы. Здесь уместно указать на существенный источник возможной погрешности анализа, связанной со средствами градуирования приборов – использование стандартных образцов и поправочного фактора пересчета. Считаем неоспоримым лучший способ градуировки приборов по газовой дозе [6]. Это гарантирует правильность измерений в заключительной части анализа и обеспечивает прослеживаемость измерений непосредственно к единицам СИ. Стандартные образцы применяются в данном случае для контроля точности анализа.

Следует заметить, что в настоящее время получила развитие и система контроля качества производимых разработчиками стандартных образцов. Это заслуга проф. А.Б. Шаевича. Во многом благодаря его инициативе и энергии Уральский НИИ Метрологии стал головным предприятием по проблеме стандартных образцов. Заметим, что надзорные функции существенно расширились и, к сожалению, на наш взгляд, по ряду вопросов предъявляемые требования избыточны, однако это проблема специального обсуждения в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Неудачина Л.К. Витольд Сигизмундович Сырокомский. Аналитика и контроль, 1998. №1(3). С.92.
- [2] Шубина С.Б., Бальчугов А.А. Заводская лаборатория, 2000. Т. 66, №12. С.62
- [3] Шубина С.Б., Покидышев В.В., Трофимова М.Е. Заводская лаборатория, 1991. Т. 57, №12. С. 16
- [4] Шубина С.Б., Трофимова М.Е., Трунина Г.П. Сб. Стандартные образцы в черной металлургии. М.: Металлургия, 1973. №2. С. 73.
- [5] Шубина С.Б., Трофимова М.Е. Аналитика и контроль, 2010. Т. 14, №3. С. 172.
- [6] Шубина С.Б., Трофимова М.Е. Стандартные образцы, 2008. №4. С. 23.

Сборник трудов
II-ой Международной
научной конференции

**СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ
В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ**

Российская Федерация
Екатеринбург
14 -18 сентября 2015 г.

Доклады публикуются в авторском
варианте без редактирования

Ответственные за выпуск:
Н.С. Тараева, Е.В. Дубинина, Д.В. Сторожкова

Отпечатано в ЗАО «АТ-групп» г. Екатеринбург, ул. Сибрский тракт д.12, корп.3, оф. 102
Тел./факс: + 7 343 379-36-73
Подписано в печать 31.08.2015 г. Формат бумаги А4.
Бумага ВХИ 80 гр/м².
Тираж 300 шт.

ул. Красноармейская, 4, г. Екатеринбург, ГСП-824, 620000
ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

