

IV-я МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

IVTH INTERNATIONAL
SCIENTIFIC CONFERENCE



Ru

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ

REFERENCE MATERIALS IN MEASUREMENT AND TECHNOLOGY

Тезисы докладов
конференции
Conference
abstracts

1–3 декабря
december

2020

Санкт-Петербург, Россия
Saint Petersburg, Russia



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ – филиал
ФГУП «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ им. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»
НАУЧНЫЙ МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР ГОСУДАРСТВЕННОЙ СЛУЖБЫ
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

IV МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ

Тезисы докладов

Российская Федерация
г. Санкт-Петербург
1-3 декабря 2020 г.

УДК 006.9:53.089.68

ISBN 978-5-9907104-4-3

IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: Сборник трудов. Часть «Ru». С.Петербург, Россия: УНИИМ – ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», 2020.

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!

От имени Программного и Организационного комитета IV Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» хотим поприветствовать вас и выразить благодарность за участие.

2020 год внес серьезные коррективы в работу большинства компаний во всем мире. Не стала исключением и наша конференция. Но мы смогли адаптировать формат нашего мероприятия к текущим реалиям. Обещаем приложить все усилия, чтобы опыт использования возможностей онлайн-платформ в работе конференции оказался успешным, и искренне желаем всем участникам извлечь из него максимум пользы для своей научно-исследовательской деятельности.

Точность измерений получает критическое значение во всех отраслях промышленности и жизнеобеспечивающих сферах. Контроль качества и безопасности продукции особенно важен в области медицины и клинико-диагностических исследований, в инновационных высокотехнологичных секторах. Институты-разработчики и изготовители стандартных образцов получают растущий в объемах и сложности запрос, на который метрологическое сообщество научилось находить совместный эффективный ответ.

Мы рады, что наша конференция смогла стать авторитетной площадкой, объединяющей ведущих специалистов в различных областях измерений, успешных разработчиков стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов из России, стран СНГ и дальнего зарубежья.

Программа конференции 2020 года включает обсуждение следующих тем:

- теория и практика создания, производства, распространения и применения стандартных образцов;
- метрологическое обеспечение измерений с применением стандартных образцов в различных областях экономики;
- первичные референтные методики измерений и референтные методики измерений;
- метрологическая прослеживаемость измерений;
- межлабораторные сличительные испытания;
- международное сотрудничество в области стандартных образцов;
- стандартных образцов в законодательной метрологии.

Перед участниками стоит задача в короткие сроки разрабатывать и выпускать на рынок конкурентоспособные технологические решения, обеспечивать их применение стандартами и методиками, нормативной базой. Обсуждение и уточнение дорожных карт развития «сквозных» цифровых технологий, подготовленных российским экспертным сообществом, станет важной частью конференции.

Организаторы конференции желают всем участникам конференции
хорошего настроения, успешной и плодотворной работы!

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Кепиро I.E., Ryadnov M.G. Metrology for life sciences and healthcare: the need and progress in developing SI-traceable reference materials for high resolution microscopy measurements	8
2.	Kuselman I. Correlation of test results of a chemical composition and human errors	9
3.	Rueck A., Hellriegel C., Breitruck K., Obkircher M. Recent Developments in the Certification of Organic Reference Materials by ^1H , ^{31}P and ^{19}F Quantitative Nuclear Magnetic Resonance (qNMR)	10
4.	Агафонов О.С., Прудников С.М. Градуировка ЯМР-анализаторов АМВ-1006М с использованием натуральных образцов и образцов-имитаторов	11
5.	Анчутина Е.А. Несоответствия положений действующих нормативных документов в области стандартных образцов.....	14
6.	Аронов И.П., Собина Е.П. Разработка стандартных образцов газопроницаемости	16
7.	Аронов П.М., Аронов И.П., Собина Е.П. Разработка нового алгоритма обработки данных при измерении коэффициента абсолютной газопроницаемости	20
8.	Белов А.В. Реализация потребностей предприятия в межлабораторных сличительных испытаниях посредством аккредитованных провайдеров. Политика федеральной службы по аккредитации в отношении проверки квалификации путем проведения межлабораторных сличительных испытаний. Платформа проверки квалификации лабораторий.....	24
9.	Будко А.Г., Михеева А.Ю., Ткаченко И.Ю., Крылов А.И. Метрологическое обеспечение измерений содержания фталатов. Стандартный образец состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле.....	26
10.	Васильева И.Е., Шабанова Е.В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений.....	28
11.	Васина Е.В., Фрицлер Е.Ю. Автоматизация процесса обработка результатов участия в программах проверки квалификации.....	30
12.	Вонский М.С., Рунов А.Л., Кустиков Ю.А. Метрологическое обеспечение измерений нуклеиновых кислот.....	33
13.	Демьянов А.А., Неклюдова А.А. О новых стандартных образцах плотности и вязкости.....	36
14.	Горяева Л.И., Щукина Е.П. Разработка стандартных образцов для метрологического обеспечения измерений цветности воды.....	37
15.	Грязских Н.Ю., Зябликова И.Н., Иванов А.В., Шобина А.Н. Обеспечение единства измерений в области лабораторной медицины. Разработка стандартного образца глюкозы в сыворотке крови	40

16.	Ермакова Я.И., Зябликов Д.Н., Иванов А.В., Шобина А.Н. Разработка мультикомпонентного стандартного образца для поверки и калибровки масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой	42
17.	Жанжора А.П., Коваленко О.И., Громов А.А. Применение стандартных образцов поглощённой дозы при валидации процессов радиационной стерилизации медицинских изделий и обработки пищевой продукции.....	44
18.	Зябликова И.Н., Иванов А.В., Чугунова М.М., Шобина А.Н. Обеспечение единства измерений в области люминесценции. Стандартный образец состава водного раствора аденозинтрифосфата натрия.....	45
19.	Зыскин В.М., Мигаль П.В., Собина А.В., Шимолин А.Ю. Результаты участия УНИИМ в ключевом сличении калибровочных растворов меди, приготовленных национальными метрологическими институтами	47
20.	Игнатъев Р.А., Заводской М.В. Организация выпуска стандартных образцов состава водных растворов этанола (НН-ВРЭ) в ФБУ «НИЖЕГОРОДСКИЙ ЦСМ».....	50
21.	Казанцев В.В., Васильев А.С. Разработка нового поколения стандартных образцов для метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности и толщины покрытий	52
22.	Козлова О.В. Верификация закупленной продукции, в том числе стандартные образцы, в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019.....	54
23.	Козлова С.А., Зеленкова А.В., Прокопьева С.В. Разработка стандартных образцов состава в АО «ИРГИРЕДМЕТ».....	56
24.	Корчагина Е.Н., Мишина К.А., Заречнова А.А. Итоги 20-летней практики проведения МСИ на образцах углей и мазутов	59
25.	Кремлева О.Н., Медведевских С.В., Собина Е.П. Обзор нормативной правовой базы в части деятельности по стандартным образцам.....	62
26.	Кутвицкий В.А., Борисова В.В., Миронова Е.В., Романова И.А. Оценка однородности висмутсодержащих стекловидных образцов сравнения...	64
27.	Лебедева М.И., Кит А.Ю. Обзор и анализ отраслевой базы стандартных образцов, включенных в Отраслевой реестр стандартных образцов, допущенных (рекомендованных) к применению при лабораторно-аналитическом обеспечении геологоразведочных работ на твердые полезные ископаемые.....	66
28.	Малов А.М., Щеголихин Д.К., Сибиряков В.К. Неординарное использование стандартного образца состава крови, содержащей ртуть (ГСО 9653-2010).....	71
29.	Медведевских М.Ю., Вострикова Н.Л., Сергеева А.С., Студенок В.В. Применение системы лиофильной сушки для подготовки материала стандартных образцов состава пищевых продуктов.....	73
30.	Медведевских М.Ю., Касилюнас А.В. Цеолиты – перспективный материал-кандидат для создания эталонов сравнения с восстанавливаемыми свойствами.....	76

31.	Медведевских М. Ю., Карпов К. А., Марков В. Ф. Аппаратурное и метрологическое обеспечение систем контроля сбросов загрязняющих веществ.....	79
32.	Милокумов В.С., Арбенина Е.Е. Обеспечение целостности и достоверности результатов измерений массы с весами CUBIS 2.....	82
33.	Мишина К.А., Корчагина Е.Н., Казарцев Я.В., Колобова А.Н. О метрологическом обеспечении газовых калориметров и анализаторов числа Воббе.....	84
34.	Непомилуев А.М., Казанцев В.В., Шипицын А.П. Разработка новых типов СО термодинамических свойств для метрологического обеспечения измерений в области термического анализа и калориметрии в Российской Федерации	88
35.	Оганян Н.Г. Требования к стандартным образцам в соответствии с ISO/IEC 17025.....	89
36.	Прокунин С.В., Щипунов А.Н., Добровольский В.И. Совершенствование метрологического обеспечения методов и средств определения водородного показателя в водных растворах	90
37.	Рунов А.Л., Курчакова Е.В., Вонский М.С. Стандартные образцы ДНК как средство обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений нуклеиновых кислот.....	92
38.	Рунов А.Л., Шевченко Н.Н., Горячая Т.С., Курчакова Е.В., Вонский М.С. Актуальные проблемы разработки стандартного образца для клеточного анализа.....	94
39.	Сергеева А.С., Вострикова Н.Л., Медведевских М.Ю. Разработка комплекса метрологического обеспечения пищевой промышленности.....	96
40.	Смирнов В.В., Крылов А.И., Беляков М.В. Разработка стандартных образцов для измерения приоритетных оловоорганических соединений в материалах и объектах окружающей среды ...	99
41.	Собина А.В., Собина Е.П., Шимолин А.Ю. Оценка чистоты йодата калия методом кулонометрического титрования и на основе анализа примесей.....	101
42.	Собина Е.П. Перспективы совершенствования государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости	104
43.	Собина Е.П., Медведевских С.В., Кремлева О.Н. Состояние дел в области испытаний стандартных образцов. Эталонная база унииим для обеспечения метрологической прослеживаемости.....	106
44.	Столбоушкина Т.П., Стахеев А.А. Разработка и испытания многоэлементного стандартного образца для методов с индуктивно связанной плазмы.....	108
45.	Студенок В.В., Медведевских М.Ю., Сергеева А.С. Метрологическое обеспечение иммуноферментного анализа. Состояние и перспективы развития	110

46.	Толмачев В.В., Матвеева И.Н. Разработка стандартных образцов механических свойств сталей.....	112
47.	Фалкин Д.В. Требования к стандартным образцам, применяемых в лаборатории в соответствии с ФЗ-102 ОТ 26.06.2008, ГОСТ ISO/IEC 17025-2019, методиками испытаний и критериями аккредитации. Риски для лабораторий в связи с различиями в требованиях.....	115
48.	Чубченко Я. К., Колобова А. В. Метрология стабильных изотопов.....	117
49.	Чухланцева Е.В., Тадевосян Ю.А., Старовойтова О.В., Степанова О.В., Семенов М.А., Плеханов В.В., Максимова И.М. Разработка стандартного образца утвержденного типа на основе диоксида плутония на содержание плутония общего.....	120
50.	Шабанова Е.В., Васильева И.Е., Зак А.А., Таусенев Д.С., Scherbarth S., Piegau U., Хомутова М.Ю. Характерные свойства кластера «Растения» в коллекции стандартных образцов ИГХ СО РАН.....	122
51.	Шушунова С.Н. Работы по производству стандартных образцов, выполненные АО «Западно-Сибирский Испытательный Центр» в 2019-2020 гг.	124
52.	Эпштейн С.А., Голынец О.С., Гущина Т.О., Медведевских М.Ю. К вопросу разработки метрологического обеспечения контроля безопасности отходов сжигания углей.....	126
53.	Юшина А.А., Аленичев М. К. Разработка стандартных образцов для оптических наносенсорных систем.....	128

METROLOGY FOR LIFE SCIENCES AND HEALTHCARE: THE NEED AND PROGRESS IN DEVELOPING SI-TRACEABLE REFERENCE MATERIALS FOR HIGH RESOLUTION MICROSCOPY MEASUREMENTS

Ibolya E. Kepiro, Maxim G. Ryadnov

Biometrology, National Physical Laboratory (NPL), UK
ORCID: 0000-0002-8934-3389, e-mail: Ibolya.kepiro@npl.co.uk

In developing advanced medicines, a critical challenge remains to provide reproducible and quantitative measurements with traceability to the SI. High resolution microscopy, such as electron and atomic force microscopies, are routinely used these days to validate performance attributes of therapeutic and diagnostic products and technologies. However, progress towards commercialisation is hampered by the unmet need for reference calibrants that can accurately assess instrument performance and imaging results. This is of particular significance for those diagnostic measurements that rely on obtaining subcellular level details of biological specimens.

Here we present progress in the development of SI-traceable reference biomaterials, including design, characterisation, application and international inter-laboratory studies. We discuss protein paracrystalline materials, which are being used as internal calibration standards to aid differential intracellular measurements of clinical samples, and highlight the role and necessity of intercomparison studies in ensuring the repeatability and reproducibility of measurement results to support the quality, effectivity and safety of modern therapies and diagnostics.

CORRELATION OF TEST RESULTS OF A CHEMICAL COMPOSITION AND HUMAN ERRORS

Ilya Kuselman

Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel
e-mail: ilya.kuselman@gmail.com

One of the problems in testing chemical composition of a multicomponent substance, material or object is a correlation of test results. A number of chemical analytical techniques are used to overcome possible correlations between measured values. These techniques include extraction of analytes from a sample and chromatographic separation of an analyte from other components of the sample. Chemometrics software is applied for separation of spectral signals. Sample digestion and standard additions of an analyte to a sample are used for calibration of a measurement system overcoming multiplicative matrix effects of a sample, and so on. Therefore, correlations arisen in the measurement process should be in general negligible and test results for two or more components metrologically-independent.

However, human activity is never free from errors. In chemical analysis human errors may lead as to correlation of test results, as to incorrect evaluation of the tested properties. Therefore, study and reducing human errors is necessary in analytical chemistry at validation of standard operation procedures, and required from the laboratories seeking accreditation.

At the same time, test results of a chemical composition are inevitably correlated when their actual ('true') values are correlated. Correlations of contents of different sample components may be caused, for example, by stoichiometry of native compounds (in geological, environmental and other samples) and technological reasons in the production of some artificial materials (alloys, drugs, food, etc.).

When components of a substance or material are subject to a mass balance constraint (sum of their mass fractions, mole fractions or any other positive quantity ratios is 100 % or 1), test results of the components' contents are termed "compositional data". These data are correlated because of the constraint, and the relevant correlations are referred to as "spurious".

Any correlation of test results should be taken into account as able to influence understanding a chemical composition and evaluation of risks in conformity assessment of a substance, material or object.

RECENT DEVELOPMENTS IN THE CERTIFICATION OF ORGANIC REFERENCE MATERIALS BY ^1H , ^{31}P AND ^{19}F QUANTITATIVE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE (qNMR)

Alex Rueck, Christine Hellriegel, Kathrin Breitruck, Markus Obkircher

Merck KGaA /Sigma-Aldrich Production GmbH, 9471 Buchs, Switzerland
e-mail: Kathrin.breitruck@merckgroup.com

Over the last decades quantitative NMR (qNMR) spectroscopy has become an important tool for the content determination of organic substances and the quantitative evaluation of impurities. Since the signal intensity is directly proportional to the number of protons contributing to the resonance, qNMR is considered as a relative primary method [1-3]. Quantitative NMR in combination with metrological weighing was optimized to show the power of the measurement method [4]. The implementation of qNMR in new fields of application (e.g. metabolomics, biomarker discovery, physiological pathways) brings along complex molecules and systems, thus making the usage of ^1H -qNMR more challenging. The use of other NMR active nuclei provides an elegant solution for which new qNMR standards are required. Therefore, we developed two additional classes of qNMR Certified Reference Materials (CRM) based on different NMR active nuclei, namely ^{31}P and ^{19}F [5,6]. Traceability to the SI was achieved using primary Reference Materials from the National Institute of Standards and Technology (NIST) [7] and the National Metrology Institute of Japan (NMIJ). In addition to the neat material CRM, we also present the development of new CRM for qNMR, which are ready-to-use in deuterated solvents.

REFERENCES

1. Malz F., Jancke H. Validation of quantitative NMR. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2005;38(5):813-823. doi:10.1016/j.jpba.2005.01.043.
2. Saito T., Ihara T., Koike M. et al. A new traceability scheme for the development of international system-traceable persistent organic pollutant reference materials by quantitative nuclear magnetic resonance. *Accred Qual Assur*. 2009;14(2):79–86. doi:10.1007/s00769-008-0461-z.
3. De Bievre P., Dybkaer R., Fajgelj A., Hibbert B.D. Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2011;83(10):1873-1935. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-07-09-39>.
4. Weber M., Hellriegel C., Rueck A., Sauer Moser R, Wuethrich J, *Accreditation and Quality Assurance*, 18(2), 91–98, 2013.
5. Weber M., Hellriegel C., Rück A. et al. Using high-performance quantitative NMR (HP-qNMR®) for certifying traceable and highly accurate purity values of organic reference materials with uncertainties <0.1 %. *Accred Qual Assur* 2013;18(2):91–98. doi:10.1007/s00769-012-0944-9.
6. Rigger R., Hellriegel C., Rueck A. et al. *Journal of AOAC International*, 2017;100(5):1365-1375.
7. Nelson M. A., Waters J. F., Toman B. et al. A New Realization of SI for Organic Chemical Measurement: NIST PS1 Primary Standard for Quantitative NMR (Benzoic Acid). *Analytical Chemistry*. 2018;90(17):10510-10517. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02575>.

ГРАДУИРОВКА ЯМР-АНАЛИЗАТОРОВ АМВ-1006М С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАТУРАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И ОБРАЗЦОВ-ИМИТАТОРОВ

Агафонов О.С., Прудников С.М.

ФГБНУ «Федеральный научный центр «Всероссийский научно-исследовательский институт масличных культур имени В.С. Пустовойта» (ФГБНУ ФНЦ ВНИИМК), г. Краснодар, Россия
ORCID 0000-0002-0209-5432, e-mail: sacred_jktu@bk.ru

Ключевые слова: семена подсолнечника, массовая доля олеиновой кислоты, ядерно-магнитная релаксация, стандартные образцы-имитаторы, экспресс-способ

Появление новых видов сырья, в частности семян высокоолеинового подсолнечника [1], поставило перед предприятиями масложировой отрасли актуальную задачу контроля содержания олеиновой кислоты в масле семян. В настоящее время данный показатель не регламентируется государственными стандартами, а устанавливается предприятиями самостоятельно в виде минимального базисного значения (обычно 78 – 85%).

На жирнокислотный состав масла семян подсолнечника оказывают влияние различные факторы: видовые особенности, агроклиматические условия, а также технологии возделывания семян [2,3]. Возможен также вариант преднамеренной фальсификации партий высокоолеиновых семян подсолнечника (в виду более высокой стоимости такого сырья).

Нами был разработан инструментальный способ определения массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника [4] с использованием импульсного метода ЯМР. Предложенный способ выгодно отличается от существующих: оперативностью (время анализа одной пробы менее 1 минуты), отсутствием сложной пробоподготовки, высокой представительностью, а также возможность одновременного определения нескольких показателей.

Для эффективного внедрения данного способа на предприятиях масложировой отрасли необходимо разработать эффективную систему градуировки и проверки ЯМР-анализаторов АМВ-1006М. Для решения данной проблемы нами был разработан специальный комплект СО-имитаторов различной массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника на основе химически инертных веществ [5].

Целью данной работы является изучение влияния используемых образцов на результаты градуировки ЯМР-анализаторов при определении массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника. Исходя из поставленной задачи были подготовлены натуральные образцы семян подсолнечника с массовой долей олеиновой кислоты в масле семян в диапазоне от 31% до 86%, а также комплект СО-имитаторов, с аттестованными значениями массовой доли олеиновой кислоты в диапазоне от 31 до 93%.

При проведении измерений образцы выдерживали при необходимой температуре в течение 2 часов, а их ЯМ-релаксационные характеристики измеряли на ЯМР-анализаторе АМВ-1006М.

В таблице 1 представлены результаты измерений СО-имитаторов и семян подсолнечника с различными аттестованными значениями массовой доли олеиновой кислоты, выполненные в 12 повторностях на ЯМР-анализаторе АМВ-1006М.

Данные таблицы 1 показывают, что относительные среднеквадратические отклонения результатов измерений ($S_{\bar{x}}$) и границы доверительной случайной погрешности результатов измерений (ϵ) при использовании СО-имитаторов в 3 раза ниже по сравнению с результатами измерений, полученных с использованием натуральных семян подсолнечника.

Таблица 1. Оценка метрологических характеристик при градуировке ЯМР анализатора АМВ-1006М

Измерение	Измеренное значение массовой доли олеиновой кислоты, %			
	СО-имитаторы		семена	
	31	81	31	79
1	30	80	30	77
2	30	80	29	75
3	31	80	31	78
4	30	82	34	79
5	30	80	28	77
6	32	81	32	76
7	31	82	32	79
8	30	80	30	76
9	31	82	35	82
10	32	81	36	81
11	31	81	35	78
12	32	80	34	83
\bar{x}	30,83	80,75	32,17	78,42
S_x	0,25	0,26	0,79	0,75
ϵ	0,57	0,59	1,79	1,71

Для проверки воспроизводимости результатов градуировок с использованием СО-имитаторов и образцов семян подсолнечника были использованы четыре ЯМР-анализатора АМВ-1006М, находящихся в одинаковых условиях эксплуатации для исключения влияния температуры на результаты градуировок (таблицы 2 и 3).

Таблица 2. Результаты измерений при градуировке ЯМР-анализаторов с использованием СО-имитаторов массовой доли олеиновой кислоты

Образец	Аттестованное значение, %	Результаты измерений м. д. олеиновой к-ты, полученные на приборе, %				S_x	ϵ
		1	2	3	4		
1	31	30	31	31	32	0,41	1,30
2	52	52	53	53	51	0,48	1,52
3	62	62	63	62	61	0,41	1,30
4	73	72	74	73	73	0,41	1,30
5	81	82	80	80	81	0,48	1,52
6	93	94	93	92	94	0,48	1,52

Таблица 3. Результаты измерений полученные при градуировке ЯМР-анализаторов с использованием натуральных семян подсолнечника

Образец	Аттестованное значение, %	Результаты измерений м. д. олеиновой к-ты, полученные на приборе, %				S_x	ϵ
		1	2	3	4		
1	31	28	32	32	33	1,11	3,53
2	48	46	45	46	47	0,41	1,30
3	69	70	65	72	71	1,55	4,94
4	72	76	73	73	70	1,22	3,89
5	79	76	82	80	80	1,26	4,00
6	86	83	85	83	86	0,75	2,39

Из данных таблиц 2 и 3 следует, что результаты воспроизводимости градуировки ЯМР-анализаторов с использованием СО-имитаторов массовой доли олеиновой кислоты лучше, чем при использовании семян подсолнечника. Это объясняется тем, что СО-имитаторы имеют достаточно однородную структуру, которая формируется в процессе их изготовления. Семена подсолнечника являются сложной гетерогенной системой, с неоднородной структурой в анализируемом объёме.

Исследования влияние температуры на результаты градуировки ЯМР-анализаторов с использованием СО-имитаторов и натуральных образцов семян, так же показали превосходство по метрологическим характеристикам первых. Полученные данные показывают, что семена в большей степени, чем СО-имитаторы массовой доли олеиновой кислоты подвержены влиянию температуры. Так среднеквадратическое отклонение для СО-имитаторов не превышает 0,8 %, в то время как для семян были получены значения 2,5 %. Такой характер воздействия температуры можно объяснить тем, что температура в меньшей степени влияет на подвижность протонов, содержащиеся в веществах-имитаторах, чем в натуральных семенах.

Результаты проведенных исследований показали целесообразность использования для градуировки ЯМР-анализаторов АМВ-1006М специальных СО-имитаторов по сравнению с натуральными образцами семян. Использование СО-имитаторов массовой доли олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника позволяет улучшить показатели повторяемости и воспроизводимости результатов градуировок практически в два раза. Разработанные СО-имитаторы меньше подвержены влиянию температуры, обладают более высокой стабильностью своих физико-химических показателей, а следовательно, и аттестованных значений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Four Types of Sunflower Oil // National Sunflower ASSOCIATION [сайт] URL: <https://sunflowernsa.com/oil/Four-Types-of-Sunflower-Oil>.
2. Onemli F. Changes in oil fatty acid composition during seed development of sunflower. *Asian Journal of Plant Sciences*. 2012. №11. P. 241-245. [HTTPS://DOI.ORG/10.3923/ajps.2012.241.245](https://doi.org/10.3923/ajps.2012.241.245).
3. Van der Merwe, R., Labuschagne M. (2014). Effects of temperature on oleic acid percentage during grain-filling in sunflowers and other oil crops. // ResearchGate [сайт] URL: https://www.researchgate.net/publication/293071400_Effects_of_temperature_on_oleic_acid_percentage_during_grain-filling_in_sunflowers_and_other_oil_crops.
4. Применение метода ЯМР для определения содержания олеиновой кислоты в масле семян подсолнечника / О. С. Агафонов [и др.] // Развитие биологических и постгеномных технологий для оценки качества сельскохозяйственного сырья и создания продуктов здорового питания: 18 междунар. науч.-практич. конф., посвященная памяти В. М. Горбачева: материалы конф. М, 2015. С. 24–27.
5. Имитатор сигналов свободной прецессии ядерного магнитного резонанса и спинового эхо протонов масла с различной массовой долей олеиновой кислоты в семенах подсолнечника: пат. 2677644 РФ; заявл. 18. 01.2019.

НЕСООТВЕТСТВИЯ ПОЛОЖЕНИЙ ДЕЙСТВУЮЩИХ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ В ОБЛАСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Анчутина Е.А.

АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов»

г. Верхняя Пышма, Россия

e-mail: lanchut@yandex.ru

Ключевые слова: стандарт ИСО, руководство ИСО, стандартный образец, референтный материал, аттестация стандартного образца, сертифицированный стандартный образец, производство стандартного образца

В настоящее время существует только один международный стандарт в области стандартных образцов (СО) – ISO 17034:2016 [1], устанавливающий требования к компетентности изготовителей СО. Несмотря на то, что период перехода на данный стандарт закончился в ноябре 2019 года, в России так и не появилась русскоязычная версия этого стандарта. Более того, в России все еще действует стандарт ГОСТ ISO Guide 34-2014 [2], идентичный руководству ISO Guide 34, который отменен в связи выходом стандарта ISO 17034:2016.

Существует два перевода стандарта ISO 17034:2016 на русский язык – один из них выполнен ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» и зарегистрирован в издательстве ФГУП «Стандартинформ» [3], другой – органом по аккредитации Ассоциации аналитических центров «Аналитика» [4] и размещен на сайте данного органа по аккредитации. Но очевидно, что перевод не является нормативным документом, он не проходит того рассмотрения и утверждения, которым подвергают проекты стандартов, и может быть использован только в качестве справочного материала.

Тем не менее, в России внедрена линейка межгосударственных (ГОСТ) и национальных (ГОСТ Р) стандартов [2, 5-11], разработанных на основе международных документов в области стандартных образцов или гармонизированных с ними. В докладе рассмотрены несоответствия некоторых положений этих стандартов требованиям нормативно-правовых актов, других российских стандартов и международных нормативных документов, а также представлены пути их устранения.

Устранение несоответствий поможет внедрить требования международных документов в российскую систему метрологического обеспечения измерений и корректно их применять.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 17034:2016 General requirements for the competence of reference material producers ISO. URL: <https://www.iso.org/standard/29357.html>, (дата обращения 30.05.2020).
2. ГОСТ ISO Guide 34-2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов (ISO Guide:2009). М.: Стандартинформ. 2015. 33 с.
3. ISO 17034:2016 на русском языке. Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ. 2018. 25 с.
4. ISO 17034 Общие требования к компетентности производителей стандартных образцов. URL: http://aac-analitica.ru/Files/ISO17034_2018Analitica.pdf. (дата обращения 30.05.2020).
5. ГОСТ ISO Guide 30-2019 Стандартные образцы. Некоторые термины и определения (ISO Guide 30:2015). М.: Стандартинформ. 2019. 14 с.
6. ГОСТ ISO Guide 31-2019 Стандартные образцы. Содержание сертификатов, этикеток и сопроводительной документации (ISO Guide 31:2015). М.: Стандартинформ. 2019. 16 с.
7. ГОСТ ISO Guide 33-2019 Стандартные образцы. Надлежащая практика применения стандартных образцов (ISO Guide 33:2015). М.: Стандартинформ. 2019. 34 с.
8. ГОСТ 8.315-2019 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные понятия. М.: Стандартинформ. 2019. 33 с.
9. ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) (ISO Guide 35:2006). М.: Стандартинформ. 2016. 58 с.
10. ГОСТ Р 8.691-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток (ISO Guide 31:2000). М.: Стандартинформ. 2011. 16 с.

11. ГОСТ Р 8.753-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения. М.: Стандартинформ. 2013. 13 с.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

Аронов И.П., Собина Е.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
e-mail: ilusa090695@mail.ru

Ключевые слова: нефтедобывающая промышленность, стандартный образец, коэффициент газопроницаемости, коэффициент абсолютной газопроницаемости, метод стационарной фильтрации, закон Дарси, эффект Клинкенберга

Метрологическое обеспечение измерений в области добывающей промышленности в России является одним из главных направлений, обеспечивающих получение достоверных результатов измерений при проведении нефте- и газодобычи. Важнейшей измеряемой физической величиной данных отраслей является проницаемость горных пород. Проницаемость изучается практически всеми лабораториями по исследованию керна, и ее измерения входят в перечень обязательных [1]. Проницаемостью называется свойство пород пропускать жидкости, газы и их смеси при наличии градиента давления [2]. Данный параметр позволяет оценить как извлекаемые запасы углеводородного сырья, так и технологии добычи нефти и газа, а также дебиты и продуктивность скважин. Различают абсолютную, эффективную и относительную проницаемость. Для общей характеристики физических свойств горных пород используется абсолютная проницаемость, под которой принято понимать проницаемость пористой среды, которая определена при наличии в ней одной фазы, химически инертной по отношению к породе. Для оценки абсолютной проницаемости часто используется воздух или газ (как правило, гелий и азот). Вследствие этого существует такая измеряемая величина, как газопроницаемость (также ее называют коэффициент газопроницаемости) - свойство породы пропускать газы при наличии перепада давления за счёт сообщаемости пустот (пор, каналов, трещин). Измерение газопроницаемости производится согласно ГОСТ 26450.2-85 [3], на приборах, реализующих метод стационарной и нестационарной фильтрации. В данной работе используется метод стационарной фильтрации, так как он напрямую реализует закон фильтрации Дарси. Единицей величины коэффициента газопроницаемости является [м²].

Проведенный перед началом данной работы анализ Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений показал, что все существующие в России стандартные образцы (далее СО) газопроницаемости горных пород аттестованы путем межлабораторного эксперимента, который не обеспечивает прямую прослеживаемость до Государственных первичных эталонов, а только до калиброванных анализаторов газопроницаемости горных пород, которые при этом калибруются с использованием тех же самых СО. Как следствие, в метрологической практике для СО газопроницаемости горных пород отсутствует стабильная во времени основа для сравнения. Этот факт обосновывает актуальность данной работы, в результате которой был разработан набор СО газопроницаемости горных пород, аттестованные значения которых были получены непосредственно с помощью ГЭТ 210-2019 – Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объёма пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов.

В качестве исходного материала для СО были выбраны керамические цилиндры (материал – формованный корундовый спеченный огнеупор, содержание Al₂O₃ более 90%), диаметром 30 мм и высотой 30 мм (рисунок 1). Данный материал в достаточной мере имитирует реальный керн, обладая при этом большей прочностью и стабильностью.



Немаловажным фактором выбора стало еще и то, что производитель данного материала обладает технологической возможностью регулировать при производстве пористость и проницаемость конечного продукта, что позволило создать СО, покрывающие весь необходимый диапазон измерений ($0,1 \cdot 10^{-3} - 5 \text{ мкм}^2$).

Рис. 1. Внешний вид СО газопроницаемости

Аттестуемые характеристики СО – коэффициенты газопроницаемости при заданных обратных поровых давлениях ($2, 3 \dots 8 \text{ МПа}^{-1}$) по гелию и по азоту, а также коэффициент абсолютной газопроницаемости.

Обратное поровое давление рассчитывается по формуле:

$$\frac{1}{p_{por}} = \frac{2}{(p_1 + p_2)}, \quad (1)$$

где p_1 – давление под образцом, МПа; p_2 – давление над образцом, МПа.

Аттестованное значение коэффициента газопроницаемости (в 10^{-3} мкм^2) при заданном обратном поровом давлении рассчитывается согласно уравнению измерений, полученному из закона Дарси:

$$K = \frac{4000}{3} \cdot \frac{Q \cdot C \cdot l \cdot \mu \cdot p_0}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)} \cdot \frac{T}{T_0}, \quad (2)$$

где Q – объёмный расход газа, приведенный к нормальным условиям ($p_0=1,01325 \text{ бар}$ и $T_0=273,15 \text{ К}$), $\text{дм}^3/\text{мин}$; C – коэффициент для поправки на теплопроводность газа, l – длина образца, мм; μ – вязкость газа, $\text{мкПа}\cdot\text{с}$; p_0 – нормальное давление, $1,01325 \text{ бар}$; d – диаметр образца, мм; p_2 – давление над образцом, бар; p_1 – давление под образцом, бар; T – температура газа при измерении, К; T_0 – нормальная температура, $273,15 \text{ К}$.

Аттестованное значение коэффициента абсолютной газопроницаемости рассчитывается по формуле:

$$K_{abs} = \frac{K_{abs_{He}} + K_{abs_{N_2}}}{2}, \quad (3)$$

где $K_{abs_{N_2}}$ и $K_{abs_{He}}$ – коэффициенты абсолютной газопроницаемости по азоту и гелию соответственно, 10^{-3} мкм^2 , каждый из которых рассчитывается отдельно с учетом эффекта Клинкенберга (4) путем построения линейной регрессионной зависимости коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/P_{por})$ и экстраполяции данной зависимости в точку $1/P_{por} = 0$. Значение коэффициента газопроницаемости в данной точке равно значению коэффициента абсолютной газопроницаемости по азоту или по гелию (рисунок 2).

$$K = K_{abs} \cdot \left(\frac{b}{P_{por}} + 1 \right), \quad (4)$$

где K – коэффициент газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении по гелию или азоту, 10^{-3} мкм^2 , K_{abs} – коэффициент абсолютной газопроницаемости по гелию или

азоту,
 10^{-3} мкм², b – константа Клинкенберга, бар.

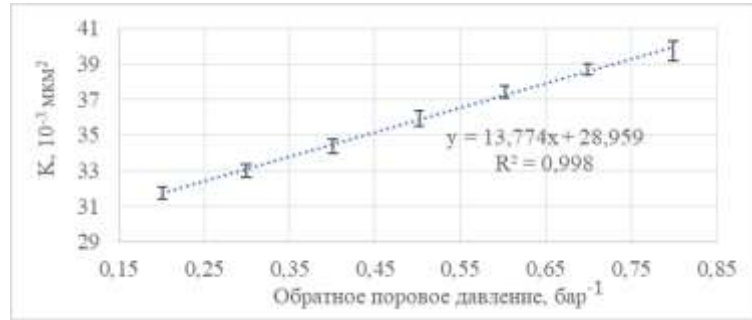


Рис. 2. Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления.

Используемый газ – гелий. В данном примере $K_{abs} = 28,959 \cdot 10^{-3}$ мкм².

Стандартные неопределенности аттестованных значений коэффициентов газопроницаемости при заданных обратных поровых давлениях были рассчитаны по формуле:

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_{stab}^2}, \tag{5}$$

где u_{char} – стандартная неопределенность характеристики коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении, 10^{-3} мкм²;

u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности в течение 2 лет, 10^{-3} мкм²;

Стандартная неопределенность аттестованного значения коэффициента абсолютной газопроницаемости была рассчитана по формуле:

$$u_c = \sqrt{\frac{1}{4}(u_{N_2}^2 + u_{He}^2) + u_{stab}^2 + \frac{\Delta^2}{12}}, \tag{6}$$

где u_{N_2} и u_{He} – стандартные неопределенности коэффициентов абсолютной газопроницаемости по азоту и гелию соответственно, 10^{-3} мкм²;

u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности в течение 2 лет, 10^{-3} мкм²;

Δ – разность между значениями коэффициентов абсолютной газопроницаемости по азоту и гелию, 10^{-3} мкм².

Метрологические характеристики набора СО газопроницаемости горных пород представлены в таблице 1, обозначения N_2 и He в таблице означают аттестованные значения коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении ($1/P_{por}$) по азоту и гелию соответственно, 10^{-3} мкм²; K_{abs} – аттестованное значение коэффициента абсолютной газопроницаемости 10^{-3} мкм²; U_o – относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО при $k=2$ и $P=0,95\%$, %.

Таблица 1. Метрологические характеристики СО газопроницаемости

Номер ГСО	ГСО 11546-2020			ГСО 11547-2020			ГСО 11548-2020			ГСО 11549-2020			ГСО 11550-2020		
	$1/P_{por}, \text{Мпа}^{-1}$	N_2	He	K_{abs}	N_2	He	K_{abs}	N_2	He^2	K_{abs}	N_2	He	K_{abs}	N_2	He
2	0,6833	0,7474	0,6517	8,310	9,666	7,752	32,05	34,55	30,57	221,1	227,6	219,0	3334	3405	3348
3	0,6963	0,7912		8,621	10,657		32,73	36,96		224,3	232,6		3392	3429	
4	0,7153	0,8449		8,958	11,598		33,44	39,07		225,8	237,7		3413	3454	
5	0,7279	0,8944		9,279	12,550		34,26	41,57		227,4	243,7		3435	3471	
6	0,7376	0,9378		9,617	13,466		34,95	43,87		229,3	248,8		3451	3493	
7	0,7605	0,9038		9,931	14,396		35,58	45,93		231,0	254,0		3463	3514	
8	0,7738	0,8592		10,224	15,283		35,75	48,31		233,0	265,3		3471	3553	
$U_o, \%$	3	3		3	3		3	3		3	3		3	3	

В результате проделанной работы был утвержден набор стандартных образцов газопроницаемости ГСО 11546-2020/ГСО 11550-2020, аттестованный с помощью Государственного первичного эталона ГЭТ 210, что обеспечит метрологическую прослеживаемость и достоверность результатов измерений коэффициентов газопроницаемости. СО предназначены для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении по гелию и азоту и коэффициента абсолютной газопроницаемости горных пород. Также СО могут применяться для калибровки средств измерений, испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа при условии соответствия СО установленным требованиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Собина Е.П. Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторов) // Стандартные образцы. 2016. № 2. С. 36–43. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2016-0-2-36-43>.
2. Кобранова В.Н. Петрофизика. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.:Недра, 1986. 392 с.
3. ГОСТ 26450.2-85 Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. Москва: Издательство стандартов, 1985. 17с.

РАЗРАБОТКА НОВОГО АЛГОРИТМА ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ КОЭФФИЦИЕНТА АБСОЛЮТНОЙ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

Аронов П.М., Аронов И.П., Собина Е.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева») г. Екатеринбург, Россия
e-mail: aronovpm@uniim.ru

Ключевые слова: нефтедобывающая промышленность, стандартный образец, коэффициент газопроницаемости, коэффициент абсолютной газопроницаемости, метод стационарной фильтрации, закон Дарси, эффект Клинкенберга

Проницаемостью горной породы называется свойство пород пропускать жидкости, газы и их смеси при наличии градиента давления [1]. Данная величина очень важна для нефтедобывающей промышленности, так как позволяет оценить запасы нефти и газа, а также технологии разработки и продуктивность скважин. В качестве общей характеристики физических свойств горных пород используется абсолютная проницаемость - проницаемость пористой среды, определенная при наличии в ней одной фазы, химически инертной по отношению к породе. Для оценки абсолютной проницаемости часто используется воздух или газ (как правило, гелий и азот). Абсолютная проницаемость, оцененная с помощью газа называется коэффициентом абсолютной газопроницаемости (единицей величины является [м²]).

Для создания метрологического обеспечения измерений коэффициента абсолютной газопроницаемости УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» был разработан набор стандартных образцов газопроницаемости горных пород ГСО 11546-2020/ ГСО 11550-2020, аттестованных с помощью ГЭТ 210-2019 – Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов. Методика измерений, примененная при установлении метрологических характеристик стандартных образцов (далее – методика измерений) основана на методе, регламентированном в ГОСТ 26450.2 [2] – а именно на методе стационарной фильтрации. Суть данного метода заключается в определении постоянной (стационарной) скорости фильтрации газа через образец горной породы в линейном направлении под действием разности давлений. Скорость определяется известным объемом газа, прошедшим через образец за фиксированный отрезок времени при постоянной разности давлений.

В общем случае, как для газов, так и для жидкостей, процесс фильтрации описывается уравнением фильтрации Дарси:

$$Q = \frac{K \cdot S \cdot (p_2 - p_1)}{\mu \cdot l}, \quad (1)$$

где Q – объёмный расход флюида; S - площадь поперечного сечения образца; K - коэффициент проницаемости; p_2 и p_1 – давления на входе и выходе из образца соответственно; μ – вязкость флюида; l – длина образца.

С учетом технической реализации измерений на ГЭТ 210, уравнение (1) при выражении K , приняло вид:

$$K = \frac{4000}{3} \cdot \frac{Q \cdot C \cdot l \cdot \mu \cdot p_0}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)} \cdot \frac{T}{T_0}, \quad (2)$$

где Q – объёмный расход газа, приведенный к нормальным условиям ($p_0=1,01325$ бар и $T_0=273,15$ К), дм³/мин; C – коэффициент для поправки на теплопроводность газа, l – длина образца, мм; μ – вязкость газа, мкПа·с; p_0 – нормальное давление, 1,01325 бар; d – диаметр

образца, мм; p_2 – давление на входе в образец, бар; p_1 – давление на выходе из образца, бар; T – температура газа при измерении, К; T_0 – нормальная температура, 273,15 К.

При измерении газопроницаемости возникает отклонение от закона Дарси. Причиной отклонения является эффект скольжения газа – эффект Клинкаберга [3]. Этот эффект проявляется в наличии зависимости измеренной и вычисленной по закону Дарси величины проницаемости от порового давления $p_{por} = \frac{(p_2 + p_1)}{2}$ в образце. Величина проницаемости, измеренной при поровом давлении, приближающемся к пластовому $p_{por} \rightarrow p_{res}$, является абсолютной (K_{abs}) и близка к величине проницаемости по жидкости, не реагирующей с породой. Величина абсолютной газопроницаемости K_{abs} связана с величиной проницаемости, измеренной при заданном поровом давлении, соотношением

$$K_{abs} = \frac{K}{1 + b / P_{por}}, \quad (3)$$

где K_{abs} – коэффициент абсолютной газопроницаемости; K – коэффициент газопроницаемости при заданном поровом давлении; b – коэффициент Клинкаберга, зависящий от типа породы и фильтруемого газа.

Согласно методике измерений на ГЭТ 210, а также ГОСТ 26450.2, K_{abs} определяется путем измерения и расчета по формуле (2) коэффициентов газопроницаемости при нескольких значениях порового давления и построения линейной регрессионной зависимости коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/p_{por})$, и экстраполяции данной зависимости в точку $1/p_{por} = 0$.

В большинстве случаев, алгоритм вычисления K_{abs} , применяемый в методике измерений на ГЭТ 210, эффективен и позволяет определить K_{abs} с необходимой точностью (рис. 1). Однако, в практике измерений этой величины на различных образцах встречаются случаи невозможности определения K_{abs} с необходимой точностью, вследствие низкого значения величины достоверности аппроксимации R^2 (далее R^2) зависимости коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления (3). Пример – рисунок 2. В соответствии с ГОСТ 26450.2 необходимо выбрать точки для аппроксимации, которые подчиняются линейной модели. Однако, если посмотреть на экспериментальные данные (рисунок 2), выбор этих точек затруднен, и может носить не однозначный характер, и в зависимости от человеческого фактора может приводить к существенно различным результатам измерений. Следует отметить, что строгого математического критерия для выбора точек при построении линейной модели в координатах уравнения Клинкаберга в ГОСТ 26450.2 не представлено.

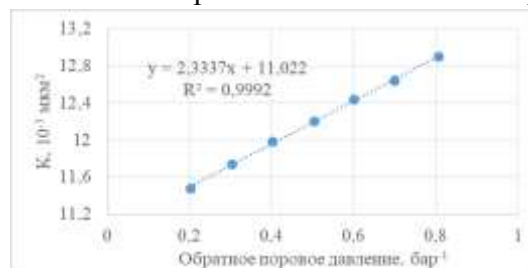


Рис. 1. Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления

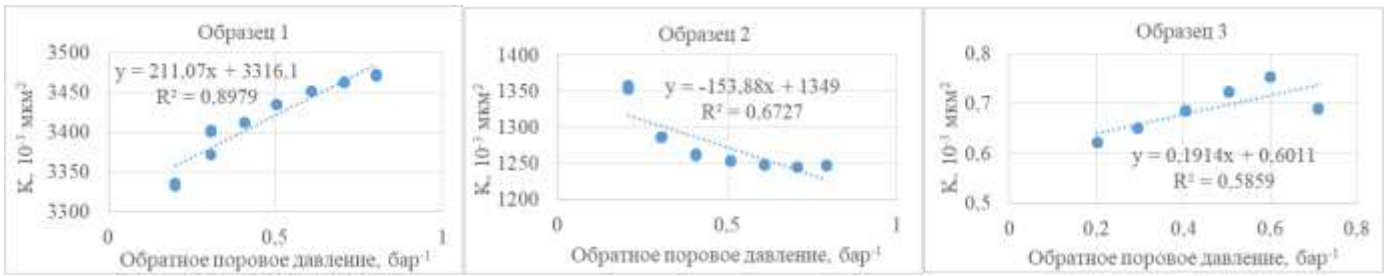


Рис. 2 Зависимости коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления, имеющие низкие значения R^2

График для образца 2 на рисунке 2 особенно ярко демонстрирует отсутствие линейной зависимости коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления.

Для решения этой проблемы УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» был предложен новый алгоритм обработки данных при измерении коэффициента абсолютной газопроницаемости, основанный на тех же самых законах – закон Дарси (2) и эффект Клинкенберга (3), что и алгоритм, используемый в методике измерений на ГЭТ 210 и ГОСТ 26450.2.

Рассмотрим уравнение измерений коэффициента газопроницаемости при заданном значении порового давления (2). В этом уравнении для удобства введем $Z = \frac{4000 \cdot C \cdot l \cdot \mu \cdot p_0}{3 \cdot \pi \cdot d^2} \cdot \frac{T}{T_0}$, тогда:

$$Q = \frac{K \cdot (p_2^2 - p_1^2)}{Z} \quad (4)$$

Разделив обе части уравнения (4) на $2 \cdot (p_2 - p_1)$ и умножив на Z получаем:

$$\frac{Q \cdot Z}{2 \cdot (p_2 - p_1)} = K \cdot \frac{(p_2 + p_1)}{2}, \quad (5)$$

где $p_{por} = \frac{(p_2 + p_1)}{2}$ - поровое давление. Подставив в уравнение (5) уравнение (3) получаем:

$$\frac{Q \cdot Z}{2 \cdot (p_2 - p_1)} = K_{abs} \cdot (b + p_{por}) \quad (6)$$

Если обозначить за $F = \frac{Q \cdot Z}{2 \cdot (p_2 - p_1)}$ и провести анализ размерности этого выражения, то приходим к тому, что F имеет единицу величины силы [Н]:

$$F = \frac{Q \cdot Z}{2(p_2 - p_1)} = \frac{\frac{[\text{дм}^3]}{[\text{с}]} \cdot [\text{мм}] \cdot [\text{мкПа}] \cdot [\text{с}] \cdot [\text{бар}] \cdot [\text{К}]}{[\text{бар}] \cdot [\text{мм}^2] \cdot [\text{К}]} = 10^{-6} [\text{м}^2] \cdot [\text{Па}] = 10^{-6} [\text{Н}] \quad (7)$$

Данная сила является линейной функцией порового давления:

$$F = K_{abs} \cdot (b + P_{por}) \quad (8)$$

Построим графики зависимости F от порового давления $F = f(p_{por})$ по тем же входным данным, что и графики на рисунке 2, и сравним их (рис.3).

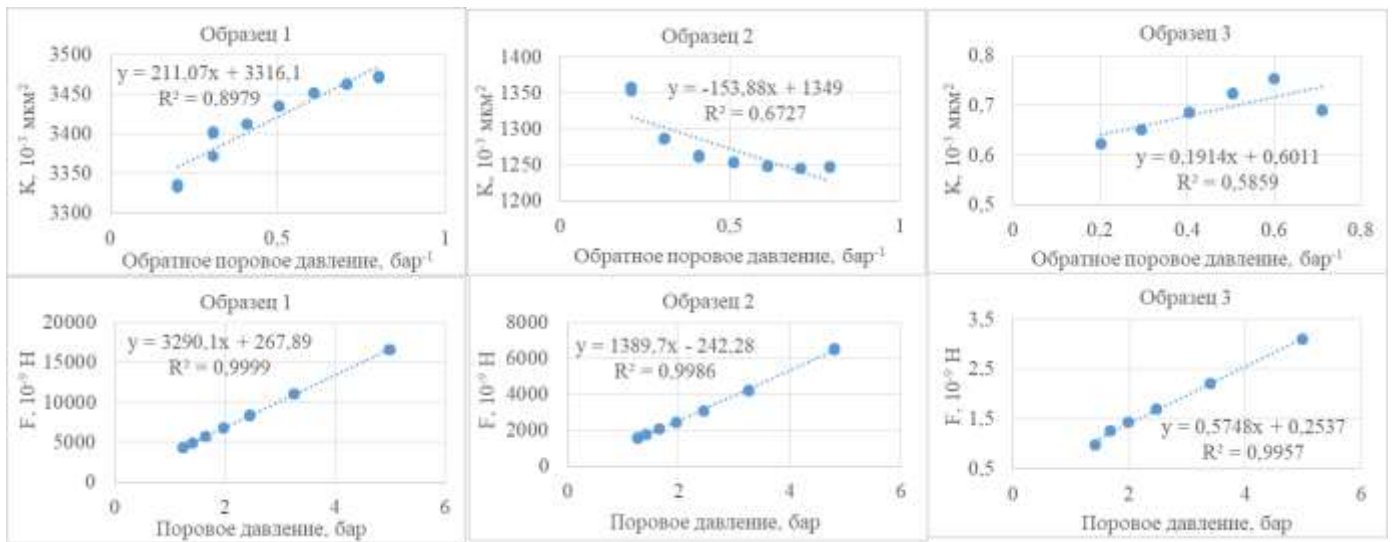


Рис. 3. Результаты измерений коэффициента абсолютной газопроницаемости, полученные по методике измерений на ГЭТ 210 (на основе ГОСТ 26540.2-85) – верхний ряд; с помощью нового алгоритма, предложенного в данной работе – нижний ряд.

Согласно данным на рисунке 3 получаем:

- для образца 1: $K_{abs}=3316 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$, $R^2=0,8979$ по методике измерений на ГЭТ 210 (на основе ГОСТ 26540.2-85) и $K_{abs}=3290 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$, $R^2=0,9999$ по новому алгоритму;
- для образца 2: $K_{abs}=1349 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$, $R^2=0,6727$ по методике измерений на ГЭТ 210 (на основе ГОСТ 26540.2-85) и $K_{abs}=1390 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$, $R^2=0,9986$ по новому алгоритму;
- для образца 3: $K_{abs}=0,6011 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$, $R^2=0,5859$ по методике измерений на ГЭТ 210 (на основе ГОСТ 26540.2-85) и $K_{abs}=0,5748 \cdot 10^{-3} \text{ мкм}^2$, $R^2=0,9957$ по новому алгоритму.

Видно, что для всех образцов R^2 выше при использовании нового алгоритма.

В результате проделанной работы был разработан новый алгоритм обработки данных при измерении коэффициента абсолютной проницаемости, позволяющий рассчитать коэффициент абсолютной газопроницаемости даже в том случае, при котором наблюдаются низкие значения коэффициента корреляции в уравнении Клинкенберга в традиционной модели на основе ГОСТ 26450.2. В разработанном алгоритме отсутствует необходимость произвольного выбора точек в уравнении Клинкенберга, т.к. при измерении коэффициента газопроницаемости по новому уравнению (8) все точки хорошо подчиняются линейной модели. Отдельно хочется подчеркнуть, что в разработанной модели (8) отсутствуют квадратичные члены давления, все входные величины входят в первой степени, что и обеспечивает, на наш взгляд, более высокую адекватность предлагаемого уравнения измерений (8). Алгоритм, предлагаемый в данной работе требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований и набора представительной выборки результатов в различных точках диапазона измерений коэффициента газопроницаемости, однако уже в этой работе, очевидно, продемонстрирована перспективность внедрения в практику нового алгоритма обработки измерительной информации для определения абсолютного коэффициента газопроницаемости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобранова В.Н. Петрофизика. Учеб. для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.:Недра, 1986. 392.
2. ГОСТ 26450.2-85 Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. М.: Издательство стандартов, 1985. 17 с.
3. Klinkenberg L.J. The permeability of porous media to liquids and gases // Am. Petroleum Inst. Drilling and production practice, 1941. Pp. 200–211. DOI:10.5510/OGP20120200114.

РЕАЛИЗАЦИЯ ПОТРЕБНОСТЕЙ ПРЕДПРИЯТИЯ В МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЯХ ПОСРЕДСТВОМ АККРЕДИТОВАННЫХ ПРОВАЙДЕРОВ. ПОЛИТИКА ФЕДЕРАЛЬНОЙ СЛУЖБЫ ПО АККРЕДИТАЦИИ В ОТНОШЕНИИ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ ПУТЕМ ПРОВЕДЕНИЯ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ. ПЛАТФОРМА ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАТОРИЙ

Белов А.В.

ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Ростовской области»
(ФБУ «Ростовский ЦСМ»), г. Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: belov85@inbox.ru

Ключевые слова: межлабораторные сличительные испытания, оценка компетентности, метрология, обеспечение единства измерений, количественный химический анализ, провайдер, федеральная служба по аккредитации, платформа проверки квалификации лабораторий, стандартный образец

Межлабораторные сличительные испытания (МСИ) представляют собой организацию, проведение и оценивание испытаний (измерений, исследований) одинаковых или схожих элементов двумя или более лабораториями в соответствии с заранее установленными критериями.

Более десяти лет ФБУ «Ростовский ЦСМ» является Провайдером межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) в области пищевых продуктов, продовольственного сырья, объектов окружающей среды, металлов и сплавов, нанообъектов и наноматериалов. В 2015 году стал первым Провайдером межлабораторных сличительных испытаний [1], успешно прошедшим процедуру аккредитации в национальной системе аккредитации, в соответствии с требованиями Критериев аккредитации (Приказ Минэкономразвития РФ от 30.05.2014 г. № 326) и получившим аттестат аккредитации № RA.RU.10PD01 от 04.09.2015 г., позволяющий организовывать и проводить межлабораторные сличения как в области количественного химического анализа (КХА), так и в области обеспечения единства измерений (поверка/калибровка СИ).

Межлабораторные сличительные испытания организуются с целью:

- оптимизации процедур аккредитации или подтверждения компетентности аккредитованных (аккредитуемых) лабораторий путем использования результатов, получаемых при проведении МСИ;
- оценки характеристик метода испытаний, а также межлабораторной аттестации методики испытаний (измерений);
- оценки характеристики стандартного образца, а также межлабораторной аттестации образца для контроля;
- соответствия политики федеральной службы по аккредитации в отношении проверки квалификации путем проведения МСИ.

В качестве образца для контроля (ОК) при проведении сличений по обеспечению единства измерений является средство измерения (СИ), которое должно иметь действующее свидетельство о поверке (сертификат калибровки), быть стабильным (сохранять свои метрологические характеристики на протяжении всего периода испытаний). При проведении сличений по количественному химическому анализу, в качестве ОК выступают образцы, имеющие ранг ГСО (государственный стандартный образец), СОП (стандартный образец предприятия), а также образцы, специально создаваемые для проведения межлабораторных сличений, которые должны быть стабильными и однородными

В соответствии с «Политикой Росаккредитации в отношении проверки квалификации путем проведения межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний» [2] участие

аккредитованных лабораторий в МСИ является обязательным. Лаборатория должна не реже одного раза в год принимать участие в программах МСИ. Аккредитованная лаборатория в течение пяти лет с момента принятия решения об аккредитации, должна принять участие в МСИ по всем методам испытаний, включенным в область аккредитации.

На сегодняшний день, Федеральной службой по аккредитации и Национальным институтом аккредитации создана платформа программ проверки квалификации лаборатории, которая позволяет лаборатории (организации) указать необходимую информацию о сличениях (образцах) и получить данные об аккредитованных провайдерах, готовых провести интересующие МСИ.

В постоянной актуализации информации на данной платформе заинтересованы как провайдеры, так и лаборатории. На данный момент существует несколько областей в испытаниях, потребность в которых у лабораторий увеличивается, а провайдеров, готовых организовать такие сличения нет. Это связано со спецификой деятельности лабораторий (радиационная, ядерная, медицинская, пищевая), а как следствие, с трудностью изготовления (приобретения) образца для контроля (ОК) или с невозможностью обеспечения его однородности и стабильности.

Участие в межлабораторных сличительных испытаниях – это серьезная и ответственная процедура, по результатам которой выдается заключение о качестве выполненных испытаний (измерений). От ошибок никто не застрахован, и участник может иногда получить неудовлетворительный результат внешнего контроля. Только лишь проведя грамотную работу над ошибками, выявив причины неудовлетворительного результата можно понять, что необходимо сделать для улучшения качества услуг, тем самым соответствовать высоким требованиям как российских, так и международных стандартов.

Чтобы оставаться конкурентоспособным и вести успешную экономическую деятельность – необходимо регулярно подтверждать качество оказываемых услуг. С практической точки зрения, участие в межлабораторных сличительных испытаниях является универсальным способом продемонстрировать техническую компетентность организации. Организации, регулярно принимающие участие в межлабораторных сличениях, показывающие высокое качество выполнения работ вызывают доверие у потребителя, который, как известно, всегда выбирает проверенных, надежных и качественно оказывающих услуги поставщиков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов А.В. Межлабораторные сличения – путь к доверию качества услуг // Национальные приоритеты. 2016. № 1-2 (108-109). С. 52-54.
2. Политика Росаккредитации в отношении проверки квалификации путем проведения межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний: Федеральная служба по аккредитации, утв. 28 октября 2016 г.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ФТАЛАТОВ. СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ СОСТАВА РАСТВОРА ШЕСТИ ПРИОРИТЕТНЫХ ФТАЛАТОВ В МЕТАНОЛЕ

Будко А.Г., Михеева А.Ю., Ткаченко И.Ю., Крылов А.И.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(«ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
ORCID 0000-0002-4288-2916, e-mail: a.g.budko@vniim.ru

Ключевые слова: стандартный образец, фталаты, аттестованное значение, неопределённость, метрологическая прослеживаемость, метод массового баланса, однородность, стабильность, метрологическое обеспечение

В настоящее время в России выпускается широкая номенклатура стандартных образцов утвержденного типа (далее – СО), которые являются важной составляющей системы обеспечения единства измерений. Тем не менее, на текущий момент отсутствуют СО для целых групп органических соединений, например, для эфиров орто-фталевой кислоты (фталатов).

Фталаты являются крупнотоннажными продуктам химической промышленности. Самое широкое применение фталаты нашли как пластификаторы в изделиях из поливинилхлорида (ПВХ) при производстве различных полимерных материалов промышленного, бытового, пищевого и медицинского назначения.

Из группы фталатов шесть соединений отнесены к приоритетным органическим загрязнителям.

Методы измерений содержания фталатов в различных типах матриц прописаны в российских нормативных документах и Технических регламентах Таможенного союза.

Как было сказано выше, стандартные образцы утвержденного типа фталатов отечественного производства отсутствуют и на настоящий момент в качестве средств измерений фталатов, обеспеченных метрологической прослеживаемостью (в статусе CRM – Certified Reference Materials), доступны СО, производимые Национальным метрологическим институтом Китая (NIM), Национальным метрологическим институтом Японии (NMIJ) и Национальным институтом стандартов и технологий (NIST), США.

Согласно международным подходам [1], основой обеспечения прослеживаемости в органическом анализе являются полностью охарактеризованные чистые органические вещества (CRM). Таким образом, первым необходимым этапом для создания прослеживаемого СО (ССО) и формирования цепочки прослеживаемости является детальное исследование чистого органического вещества (далее – ЧОВ) с целью его аттестации/сертификации.

Все измерения были выполнены на Государственном первичном эталоне 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.

Перед определением чистоты индивидуальных фталатов была проведена идентификация приобретенных ЧОВ. Определение чистоты исходных веществ проводили методом массового баланса, который предполагает измерение в чистом органическом веществе четырех вероятных групп примесей (родственные соединения (РС), вода, летучие органические соединения (ЛОС) и нелетучие соединения (НС)) и последующий расчет массовой доли основного компонента по формуле «100 % минус сумма примесей». [2]. Поскольку фталаты могут быть отнесены к органическим веществам, пригодным к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении, определение примесей РС и ЛОС проводили одновременно внутри одного измерения.

Во всех исследованных ЧОВ фталатов зарегистрированы характерные примеси, наличие которых обусловлено технологией производства (спирты, эфиры бензойной кислоты, фталевый ангидрид, изомерные фталаты).

Массовая доля ЛОС и РС в чистых веществах составила от 0,17 % до 1,12 %.

Массовая доля нелетучих соединений составила менее чем 0,0005 %.

Массовая доля воды находится в диапазоне от 0,027 % до 0,105 %.

Материал СО был приготовлен в научно-исследовательском отделе государственных эталонов в области органического и неорганического анализа ВНИИМ весовым и объемно-весовым методом.

Значение массовой концентрации и массовой доли индивидуальных фталатов в приготовленном растворе устанавливали по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления.

Полученный таким образом образец был исследован на однородность и стабильность в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35—2015 [3]. Метрологические характеристики СО состава раствора эфиров орто-фталевой кислоты (фталатов) в метаноле представлены в таблице 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики СО состава раствора фталатов в метаноле

Наименование вещества (компонента)	Интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации компонента, мг/см ³	Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли компонента, мг/г	Относительная расширенная неопределенность U при $k=2^*$, %
Диметилфталат	1,90 ÷ 2,10	2,40-2,65	2
Диэтилфталат	1,90 ÷ 2,10	2,40-2,65	
Ди(н-бутил)фталат	1,90 ÷ 2,10	2,40-2,65	
Бензилбутилфталат	1,90 ÷ 2,10	2,40-2,65	
Ди(2-этилгексил)фталат	1,90 ÷ 2,10	2,40-2,65	
Ди(н-октил)фталат	1,90 ÷ 2,10	2,40-2,65	

* Соответствует границам допускаемой относительной суммарной погрешности ($\pm\delta$, %) при $P=0,95$.

СО зарегистрирован в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (ФИФОЕИ), регистрационный номер ГСО 11366-2019.

СО состава фталатов в метаноле был использован в качестве средства измерений для калибровки (градуировки) аналитического оборудования при разработке референтной методики измерений массовой доли шести приоритетных фталатов в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии с изотопным разбавлением» РМИ ВНИИМ-243-02-2019 [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Consultative Committee on Amount of Substance; CCQM // International Bureau of Weights and Measures; BIPM [сайт]. URL: <https://www.bipm.org/en/committees/cc/ccqm/strategy.html>.
2. Duewer D.L., Parris R.M., White E., May W.E. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. NIST SP Special Publication 1012. N Elbaum. 2004.
3. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 61 с.
4. РМИ ВНИИМ 243-02-2019 Референтная методика измерений массовой доли шести приоритетных фталатов (диметилфталата, диэтилфталата, ди(н-бутил)фталата, бензилбутилфталата, ди(2-этилгексил)фталата и ди(н-октил)фталата) в объектах на основе поливинилхлорида методом газовой хроматографии / масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, [сайт] URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/8/items/1257184>.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ – ИНСТРУМЕНТ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Васильева И.Е., Шабанова Е.В.

ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН), г. Иркутск, Россия
ORCID:0000-0001-6315-083X, e-mail: vasira@igc.irk.ru

Ключевые слова: растительные сертифицированные стандартные образцы и референтные материалы, элементный состав, методы химического анализа, обеспечение единства измерений, производители растительных стандартных образцов

Растения содержат практически все химические элементы Периодической системы Д.И. Менделеева, отражают взаимосвязь живой и неживой природы и участвуют в биогеохимическом круговороте веществ на Земле [1]. Для изучения закономерностей изменения природной среды актуально получение достоверной химической информации о растительном мире [2]. Традиционно растения рассматривают с двух позиций: потребление человеком (использование растений для питания, обеспечения одеждой и техническими тканями; строительство; энергетика; медицина и химия) и влияние жизнедеятельности человека на окружающую среду (экологический аспект).

В докладе обсуждается роль сертифицированных стандартных образцов (ССО), референтных материалов (РМ), образцов для контроля качества (КК) растительных материалов как инструмента, обеспечивающего единство измерений и достоверность результатов при выполнении экологических исследований, производстве пищевых продуктов и лекарственного растительного сырья и продуктов из него [3, 4]. Особенности состава растений как объектов химического анализа и требования к методам его определения рассмотрены с точки зрения обеспеченности стандартными образцами традиционных сельскохозяйственных задач, геохимических, экологических и медико-биологических проектов. Представлены международные и российские нормативные документы по разработке СО растений и нормируемым содержаниям токсичных элементов. Дана краткая история создания СО культивируемых и природных растительных материалов ведущими производителями. Количество и типы матричных растительных СО, разработанных организациями-производителями СО из разных стран, представлены по данным на 01.03.2020 г. Отмечено различное наполнение классов существующих ССО, РМ и для контроля качества стандартных растительных материалов разных производителей. Обсуждается информационное обеспечение аналитических исследований данными об элементных составах СО растительных материалов на примере использования электронных баз «Аршин», COMAR и GeoREM. Показана необходимость и перспективы расширения списка матричных стандартных образцов для обеспечения надежности и сопоставимости результатов химического анализа растений, пищевых продуктов, лекарственного растительного сырья и продуктов из него (БАДы, порошки, таблетки, настойки, отвары и др.).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. 4th ed. Taylor and Francis Group. LLC, NY, 2011. 505 p.
2. Eggen O.A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: Deja vu all over again // The Science of the total environment. 2019;670:138–148. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.03.185.
3. Pohl P., Bielawska-Pohl A., Dzimitrowicz A., Greda K., Jamroz P., Lesniewicz A., Szymczycha-Madeja A., Welna M. Understanding element composition of medicinal plants used in herbalism – A case study by analytical atomic spectrometry // Journal of pharmaceutical and biomedical analysis. 2018;159(10):262–271. doi:10.1016/j.jpba.2018.06.017.

4. Olivares I.R.B., Souza G.B., Nogueira A.R.A., Toledo G.T.K., Marcki D.C. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – focus on food, water, soil, and sediment matrices // Trends Anal Chem. 2018;100:53– 64. doi:10.1016/j.trac.2017.12.013.

АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ УЧАСТИЯ В ПРОГРАММАХ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ

Васина Е.В., Фрицлер Е.Ю.

ООО «ЦМКТ «КОМПЕТЕНТНОСТЬ»
г. Самара, Россия, e-mail: 2312387@mail.ru

Ключевые слова: проверка квалификации, МСИ, робастные методы, провайдер проверки квалификации, программное обеспечение, программы проверки квалификации, координатор

В своей деятельности провайдеры проверок квалификации работают с большим количеством информации, получаемой от участников МСИ. Координаторы программ проверок квалификации осуществляют сложные статистические расчеты руководствуясь ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015), ГОСТ ИСО/МЭК 17043-2013, ГОСТ Р ИСО 5725-2002 часть 1-6. При небольшом количестве участников МСИ обработку информации возможно вести в MS Office Excel. При этом сохраняется риск технических ошибок, связанных с переносом формул.

При увеличении количества участников МСИ, а также в связи с возникшей потребностью проведения расчетов с использованием робастных методов, у Провайдера проверок квалификации ООО «ЦМКТ «КОМПЕТЕНТНОСТЬ» возникла потребность жестко запрограммировать формулы и механизмы, описанные в ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015) и ГОСТ ISO/IEC 17043-2013.

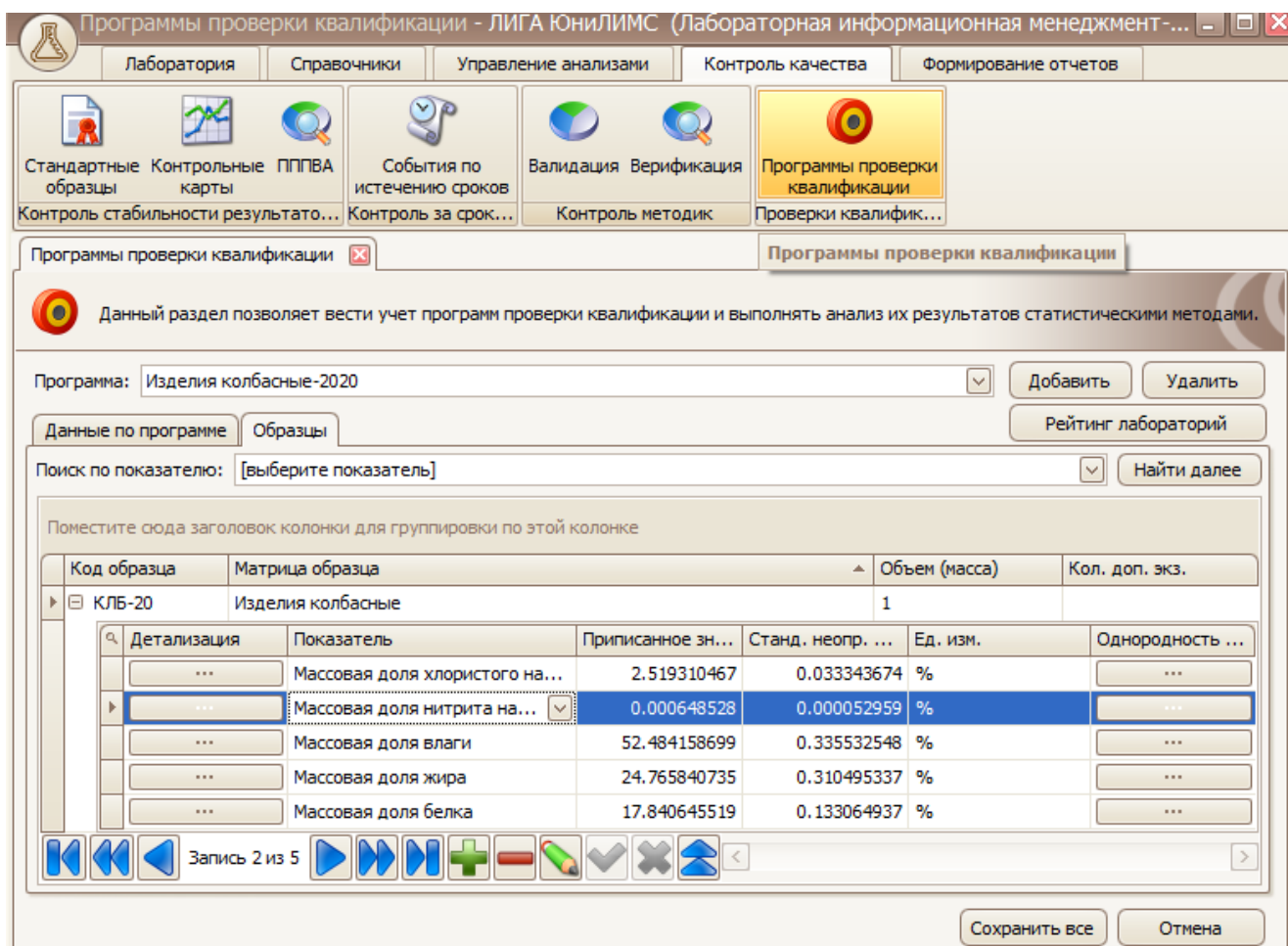


Рис. 1. Пример из «ЮниЛИМС»

С этой целью в 2017 г. было сформировано техническое задание, которое было передано для реализации в жизнь нашим партнерам ОАО «Лига». Сотрудники ОАО «Лига» добавили блок «программы проверки квалификации» в уже существующую лабораторную информационную менеджмент систему «ЮниЛИМС». В связи с вступлением в силу новой версии ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015) в декабре 2018 г. блок был доработан.

Использование блока «программы проверки квалификации» ПО «ЮниЛИМС» позволило:

- исключить технические ошибки, связанные с переносом формул;
- проводить сложные статистические расчеты с использованием робастных методов (всеми способами описанными в ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015)), рассчитывать и выявлять выбросы по критерию Граббса;
- автоматизировать расчеты однородности/стабильности образцов для проверки квалификации;
- проводить расчеты индексов функционирования всеми способами, описанными в ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015);
- осуществлять графический анализ данных (гистограммы результатов, график ядерной плотности);
- минимизировать трудозатраты координаторов программ проверки квалификации (далее ППК);

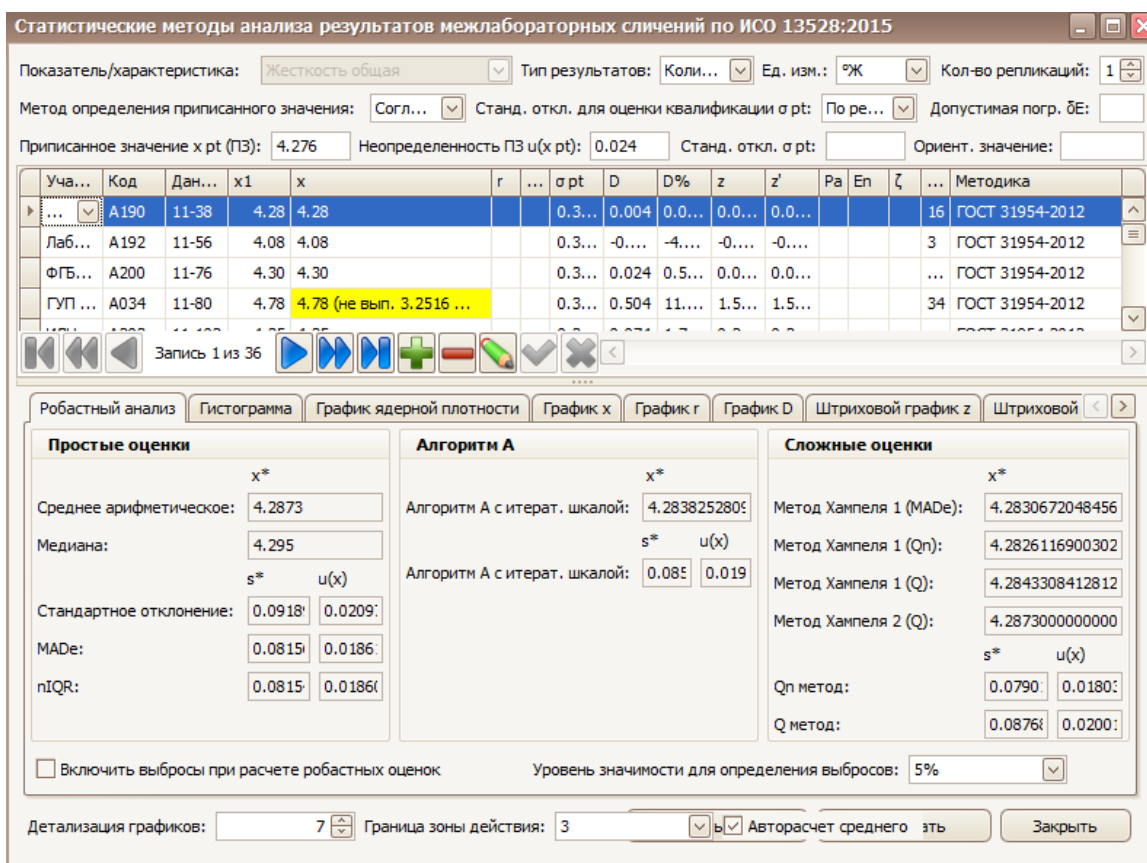


Рис. 2. Пример из «ЮниЛИМС»

- автоматически выгружать отчетные документы (свидетельства, заключения, штриховые графики);
- вести базу данных ППК с указанием полной информации о турах (раундах), лабораториях участниках, образцах, показателях, методик измерений;
- вести базу учета и движения образцов для проверки квалификации.

В соответствии с действующим СМК Провайдера, ответственный сотрудник ежеквартально проводит проверку корректности проводимых расчетов и работоспособности данного ПО.

При всем своем преимуществе, ни одно ПО не может заменить координатора программ проверки квалификации, т.к. именно координатор ППК:

- формирует справочники образцов, показателей, методик, единиц измерений, участников МСИ (наименование, аттестат, адрес);
- наполняет в системе ППК (участники МСИ, показатели, объект, единицы измерения, результаты испытаний от участников и т.п.);
- проводит анализ полученных данных от участников МСИ, на основании которого:
- принимает решение о наиболее приемлемом способе расчета приписанного значения и стандартной неопределенности образцов для проверки квалификации;
- о включении (при необходимости) стандартного отклонения образца в стандартное отклонение для оценки квалификации;
- выбирает критерий оценки работы лаборатории и способ вычисления статистик функционирования лабораторий.
- осуществляет взаимодействие с участниками МСИ при наличии вопросов и т.п.

Именно при эффективном взаимодействии сотрудников Провайдера с автоматизированными информационными системами удается поддерживать на высоком уровне качество предоставляемых услуг по проведению проверки квалификации и реализовать политику Провайдера в области качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ ISO/IEC 17043-2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации. М.: Стандартиформ, 2016. 44 с.
2. ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015) Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний. М.: Стандартиформ, 2017. 83 с.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Вонский М.С., Рунов А.Л., Кустиков Ю.А.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
ORCID ID 0000-0003-4061-7411, e-mail: m.s.vonsky@vniim.ru

Ключевые слова: нуклеиновые кислоты; последовательность нуклеотидов; число копий; стандартный образец; амплификация ДНК; целевая последовательность; цифровая полимеразная цепная реакция

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) представляет собой линейный двуцепочечный полимер, в состав которых входят 4 нуклеотида - аденин (А), гуанин (G), тимин (Т) и цитозин (С). Двойная цепочка стабилизирована водородными связями по принципу комплиментарности – связи формируются между находящимися на разных цепочках нуклеотидами А и Т или С и G. Расположение нуклеотидов в цепочке ДНК, их последовательность, или сиквенс, представляет собой качественное свойство, материальным носителем которого является фрагмент ДНК, имеющий определенную последовательность нуклеотидов. Именно сиквенс является уникальным признаком, специфическим биомаркером, выявление которого позволяет однозначно определить присутствие целевой ДНК. Наиболее хорошо охарактеризованные сиквенсы геномов различных организмов составляют базу данных референтных последовательностей RefSeq (<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/refseq/>). В настоящее время RefSeq выступает как высший уровень метрологической прослеживаемости при анализе последовательностей нуклеотидов: результаты секвенирования принято публиковать со ссылкой на референтную последовательность с указанием выявленных отличий. Уникальность сиквенсов, доступность информации о референтных последовательностях обуславливает широкое применение методов анализа нуклеиновых кислот в лабораторной медицине, судебной медицине, биофармацевтических производствах, ветеринарных исследованиях, контроле продуктов питания и кормов. Исследование качественных свойств ДНК, т.е. выявление целевых последовательностей, практически реализуют с применением методов полимеразной цепной реакции (ПЦР) с детекцией по конечной точке.

Измерения содержания целевых последовательностей нуклеиновых кислот, в свою очередь, могут быть выполнены методом ПЦР в реальном времени, или количественной ПЦР (кПЦР). Данный метод является относительным, содержание целевых фрагментов определяют по отношению к калибратору/стандартному образцу. При этом содержание ДНК в стандартных образцах выражают как массовую долю (г/кг) или в процентах, а в ряде случаев – например, в стандартных образцах ВОЗ, – в международных единицах (МЕ).

Измерения, выполняемые с использованием кПЦР, очень чувствительны к чистоте ДНК и различиям в составе ДНК-матрицы. Присутствие ингибиторов фермента - термостабильной ДНК-полимеразы, как и высокое GC-содержание матричной ДНК меняют эффективность амплификации, что приводит к значительным систематическим ошибкам результатов измерений, выполняемых с применением кПЦР.

Прямое измерение содержания целевых последовательностей ДНК, без использования калибраторов, стало возможно после разработки и внедрения метода цифровой ПЦР (цПЦР). Реализация данного метода предусматривает прямой пересчет числа тысяч микрореакционных объемов, уровень флуоресцентного сигнала в которых зависит от прохождения реакции ПЦР. Дальнейшие расчеты числа молекул целевой ДНК проводят с использованием распределения Пуассона. Отличительной особенностью этого метода является его пониженная чувствительность к различиям в эффективности амплификации и присутствию примесей ингибиторов в образце, а также более высокая, по сравнению с кПЦР, чувствительность. Метод цПЦР является абсолютным и не требует для своей реализации применения каких-либо

стандартных образцов или калибраторов, при этом результаты измерений числа целевых фрагментов ДНК, т.е. фрагментов ДНК, сформированных определенной последовательностью нуклеотидов (имеющих определенный сиквенс), выражают в единицах «число копий на микролитр» (cp/mkl). В соответствии с 9-й редакцией брошюры «Международная система единиц SI» (BIPM), число копий определенной последовательности нуклеиновой кислоты относится к величинам, которые не могут быть выражены через семь основных единиц SI, но при этом исчисляются, как, например, число молекул, число клеточных или биомолекулярных объектов. Исчисляемые величины также являются величинами с единицей «один». Единица «один» является нейтральным элементом любой системы единиц – она необходима и входит в состав любой системы единиц автоматически. Таким образом, формальная прослеживаемость числа копий к SI устанавливается с помощью соответствующих проверенных методик измерения. [1].

Ряд международных пилотных и ключевых сличений на высшем уровне точности, проведенных Рабочей группой по анализу нуклеиновых кислот под эгидой Консультативного Комитета по Количеству Вещества (аналитическая химия и биология) (CCQM) показал, что применение метода цПЦР позволяет получать сопоставимые результаты измерений содержания целевых последовательностей в диапазоне, близком к пределу количественных измерений ДНК – порядка 10 копий/мкл и в отношениях числа копий целевых последовательностей до 1:1000 (0,1 %).

По результатам успешного участия в ключевых международных сличениях CCQM-K86с [2], в 2019 году в Базе данных калибровочных и измерительных возможностей BIPM была зарегистрирована первая для Российской Федерации позиция в области измерений ДНК. Признание этой измерительной возможности позволяет обеспечивать прослеживаемость результатов измерений нуклеиновых кислот к числу копий как внесистемной единице SI. Схема передачи единиц содержания ДНК от ГНМИ может быть реализована через аттестацию стандартных образцов предприятий – производителей наборов для кПЦР используемому ими оборудованию и далее - через передачу единицы калибраторам, входящим в наборы, используемые конечными пользователями. Кроме того, возможна непосредственная передача единиц от метрологического института лабораториям конечных пользователей через соответствующие стандартные образцы состава ДНК утвержденного типа.

В настоящее время лидерами в производстве СО ДНК, аттестованных по числу копий, выступают NIST (США), NIBSC (Великобритания), JRC (ЕС) и NIM (Китай). Большое количество СО ДНК, предназначенных для использования в лабораторной медицине, производится под эгидой ВОЗ, однако аттестованные значения содержания ДНК в данных СО выражены в международных единицах. В Российской Федерации сегодня доступен единственный СО утвержденного типа состава ДНК сои ГСО 9866-2011 (комплект ГМ-соя-ВНИИМ), предназначенный для поверки оборудования для ПЦР в реальном времени. Завершается разработка и утверждение типа стандартного образца состава ДНК человека: аттестованные значения данного ГСО в части массовой (молярной) доли содержания целевых последовательностей метрологически прослеживаются к ГЭТ 208, а в части содержания числа копий – к SRM 2372a NIST. На последующие годы запланирована разработка целого ряда СО ДНК – биомаркеров инфекционных агентов, в том числе матричных ГСО, позволяющих учесть влияние матрицы биологического материала на процедуру пробоподготовки, а также создание ГСО для нужд биофармацевтической промышленности и лабораторной медицины, что позволит говорить о формировании системы метрологического обеспечения измерений нуклеиновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Международная система единиц (SI). Издание 9-е. 2019 // Международное бюро мер и весов [сайт]. URL: <https://www.vniim.ru/files/SI-2019.pdf>.
2. Final report of CCQM-K86.c. Relative quantification of genomic DNA fragments extracted from a biological tissue / Mester Z. et al. // Metrologia. 2020. Vol.57, № 1A. P. 0804. doi:10.1088/0026-1394/57/1A/08004.

О НОВЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ПЛОТНОСТИ И ВЯЗКОСТИ

Демьянов А.А., Неклюдова А.А.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
Researcher ID O-3983-2018, e-mail: A.A.Demyanov@vniim.ru
Researcher ID O-3887-2018, e-mail: A.A.Tsurko@vniim.ru

Ключевые слова: стандартные образцы, динамическая вязкость, кинематическая вязкость, плотность, рабочие эталоны

Работа посвящена разработке и исследованию стандартных образцов динамической, кинематической вязкости и плотности жидкости на основе чистых минеральных и синтетических масел. Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых средств поверки для средств измерений вязкости и плотности, применяемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений Российской Федерации.

В целях создания основы для разработки и исследования новых стандартных образцов вязкости проведено совершенствование рабочего эталона единицы кинематической вязкости жидкости первого разряда и рабочего эталона единиц динамической и кинематической вязкости жидкости второго разряда, в соответствии с актуализированным документом «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений вязкости жидкостей», утвержденным приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) от 05.11.2019 г. № 2622 [1].

В целях создания основы для разработки и исследования новых стандартных образцов плотности разработан вторичный эталон единицы плотности, в соответствии с актуализированным документом «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений плотности», утвержденным приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) от 01.11.2019 г. № 2603 [2].

Проведенные исследования позволили разработать шесть новых типов стандартных образцов вязкости жидкости, аттестованных в диапазоне температуры от минус 40°C до 150°C, аттестованные значения которых установлены с относительной расширенной неопределенностью от 0,2 % до 0,4 % при коэффициенте охвата $k=2$, а также три типа новых стандартных образцов плотности жидкости, аттестованные значения которых установлены с расширенной неопределенностью 0,02 кг/м³ при коэффициенте охвата $k=2$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений вязкости жидкостей: приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 05.11.2019 г. № 2622 .
2. Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений плотности: приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 01.11.2019 г. № 2603.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ЦВЕТНОСТИ ВОДЫ

Горяева Л.И., Щукина Е.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
e-mail: shchukinaep@uniim.ru

Ключевые слова: цветность воды, хром-кобальтовая шкала цветности, методика измерений, стандартный образец, метрологическая прослеживаемость

Цветностью называют условно принятую количественную характеристику для описания цвета природных вод, питьевой воды и водных растворов, имеющих незначительную окраску. Цветность природных вод и питьевой воды обычно обусловлена присутствием в них окрашенных веществ – железа и других металлов, гуминовых и фульвовых кислот, связанных с гумусом почвы, а также различными техногенными загрязнениями. Измерение цветности природных вод необходимо для правильного выбора технологии подготовки питьевой воды.

Цветность воды определяют визуальным или фотометрическим методом путем сравнения с растворами специально приготовленной шкалы цветности и выражают в градусах цветности этой шкалы. В настоящее время как в России, так и за рубежом применяют две эмпирические шкалы цветности воды и водных растворов: платино-кобальтовую (шкалу Ханзена) и хром-кобальтовую [1-5]. Хром-кобальтовая шкала была разработана как более доступный аналог платино-кобальтовой шкалы цветности, приготовление которой предусматривает применение дорогостоящего гексахлорплатината калия. Как платино-кобальтовую, так и хром-кобальтовую шкалу цветности получают путем разведения соответствующего основного стандартного раствора, которому условно приписана определенная цветность и который готовят по установленному рецепту.

Большинством применяемых в России стандартизованных методик измерений цветности природной, питьевой и сточной воды и водных растворов предусмотрено применение хром-кобальтовой шкалы [1-3]. Метрологические характеристики наиболее распространенных в России методик измерений цветности приведены в таблице 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики методик измерений цветности питьевых, природных и очищенных сточных вод по хром-кобальтовой шкале фотометрическим методом

Документ на методику измерений	Диапазон измерений, градусы цветности (Ст-Со)	Придел повторяемости σ	Предел воспроизводимости R	Границы погрешности результата измерений при $P=0,95$
РД 52.24.497-2019	От 5 до 20 вкл.	$1+0,006X$	$1+0,01X$	2
	св. 20 до 500 вкл.	$1+0,006X$	$1+0,01X$	$\pm (3+0,03X)$
ПНД Ф 14.1:2:4307-04	От 1 до 10 вкл.	15 %	20 %	$\pm 40 \%$
	св. 10 до 50 вкл.	7,5 %	10 %	$\pm 20 \%$
	св. 50 до 500 вкл.	3 %	5 %	$\pm 10 \%$
ГОСТ 31868-2012	От 1 до 10 вкл.	28 %	40 %	$\pm 30 \%$
	св. 10 до 50 вкл.	17 %	24 %	$\pm 20 \%$

X – результат измерений.

Поскольку цветность является эмпирической величиной, сравнивать между собой результаты измерений цветности, полученные в различных лабораториях, возможно только

при использовании этими лабораториями одной и той же процедуры измерений, в частности, проведение измерений при одной и той же длине волны.

Точность результатов измерений цветности проб водных объектов зависит от целого ряда факторов: точности установки длины волны, чистоты кюветы, температуры пробы и, прежде всего, от качества основного стандартного раствора.

В 2019 году УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» разработал набор из двух стандартных образцов, предназначенных для метрологического обеспечения измерений цветности воды по хром-кобальтовой шкале.

Стандартный образец цветности воды по хром-кобальтовой шкале (Цв Cr-Co) предназначен для приготовления хром-кобальтовой шкалы цветности, градуировки, поверки и калибровки средств измерений цветности. Материал СО представляет собой водный раствор калия двуххромовокислого и кобальта сернокислого с добавлением серной кислоты. Для приготовления материала СО используют кобальт сернокислый 7-водный и калий двуххромовокислый с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %, воду I степени очистки по ГОСТ Р 57164-2016 и серную кислоту по ГОСТ 4204-77. Массовые доли основного вещества в калии двуххромовокислом и кобальте сернокислом устанавливаются титриметрическим методом по аттестованным методикам измерений с применением стандартных образцов состава исходных химических веществ. Материал СО фасуют не менее чем по 10 см³ в ампулы из темного стекла. Срок годности экземпляра СО – 2 года. Метрологических характеристик СО Цв Cr-Co приведены в таблице 2.

Таблица 2. Метрологические характеристики СО Цв Cr-Co

Аттестуемая характеристика СО, единица величины	Номинальное аттестованное значение СО	Допускаемая относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО при k=2, %
Цветность, градусы цветности (Cr-Co)	500	2,0

Стандартный образец минерального состава воды природной (МСВ Цв) имитирует окрашенную природную воду. Основное назначение этого образца — контроль точности результатов измерений массовой концентрации нитрат-ионов, хлорид-ионов, фторид-ионов, фосфат-ионов, сульфат-ионов, железа общего, хрома, кобальта, а также цветности по хром-кобальтовой шкале в питьевых, природных поверхностных и очищенных сточных водах. Стандартный образец также может быть использован для аттестации методик измерений показателей состава и цветности воды. Материалом СО является однородная механическая смесь неорганических веществ с крупностью частиц не более 0,05 мм. Для приготовления материала СО были использованы промышленно выпускаемые реактивы, при выборе которых принимали во внимание их гигроскопичность, растворимость в воде, температуру плавления, отсутствие взаимодействия между веществами после смешивания в сухом виде и после растворения в воде, устойчивость состава материала СО при нагревании с целью удаления адсорбированной и кристаллизационной воды, значение предельно-допустимой концентрации (ПДК) в питьевой воде и природной водах для ионов, возникающих при диссоциации каждого исходного вещества в воде, и цветности. В каждом из реактивов, используемых в качестве исходных веществ для приготовления материала СО, перед процедурой смешивания измеряют массовую долю основного вещества по аттестованным методикам измерений, основанным на методе визуальной титриметрии с использованием стандартных образцов исходных химических веществ. Индикатором однородности материала СО является железо. Стандартная неопределенность от возможной неоднородности материала СО не превышает 1 %. Экземпляр СО представляет собой навеску материала СО массой (250 ± 3) мг, которая помещена в пакет

из кальки и запаяна в полиэтиленовую пленку вместе с этикеткой. Срок годности экземпляра СО – 3 года. Нормированные значения метрологических характеристик СО Цв Cr-Co приведены в таблице 3.

Таблица 3. Метрологические характеристики СО МСВ Цв

Аттестуемая характеристика СО, единица величины	Интервал допускаяемых аттестованных значений СО	Допускаемая относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО при $k=2$, %
Массовая концентрация нитрат-ионов (NO_3^-), мг/дм ³	1 – 75	3,5
Массовая концентрация хлорид-ионов (Cl^-), мг/дм ³	5 – 75	3,5
Массовая концентрация фторид-ионов (F^-), мг/дм ³	0,1 – 1,5	3,5
Массовая концентрация фосфат-ионов (PO_4^{3-}), мг/дм ³	0,2 – 10	3,5
Массовая концентрация сульфат-ионов (SO_4^{2-}), мг/дм ³	5 – 200	3,5
Массовая концентрация железа общего, мг/дм ³	0,05 – 0,50	3,5
Массовая концентрация хрома, мг/дм ³	0,05 – 0,7	3,5
Массовая концентрация кобальта, мг/дм ³	0,5 – 8,5	3,5
Цветность, градусы цветности (Cr-Co)	1 – 10	7

Аттестованные значения показателей состава стандартных образцов Цв Cr-Co и МСВ Цв устанавливаются по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления в соответствии с РМГ 93-2015 [6].

Аттестованные значения стандартных образцов Цв Cr-Co и МСВ Цв прослеживаются к аттестованным значениям стандартных образцов состава калия двуххромовокислого, натрия хлористого, трилона Б (ГСО 2215-81, ГСО 4391-88, ГСО 2960-84) с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 176 – Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии.

Стандартные образцы Цв Cr-Co и МСВ Цв внесены в Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов под номерами ГСО 11398-2019 и ГСО 11432-2019, соответственно.

В 2019 г. разработанные СО были использованы для проведения межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) среди аккредитованных лабораторий по определению цветности и показателей состава природной, питьевой и очищенной сточной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. РД 52.24.497-2019 Руководящий документ. Цветность природных вод. Методика измерений фотометрическим и визуальным методами. Ростов-на-Дону: Росгидромет, 2019. 26 с.
2. ПНД Ф 14.1:2:4-207-04 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений цветности питьевых, природных и сточных вод фотометрическим методом. М.: ФЦАМ МПР России, 2004. 14 с.
3. ГОСТ 31868-2012 Вода. Методы определения цветности. М.: Стандартинформ, 2019. 12 с.
4. ISO 7887:2011 Water quality – Examination and determination of color. Geneva, ISO, 2011. 15 p.
5. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23-rd Edition. Rice E.W., Baird R.B., Eaton A.D. (editors). Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017. 1796 p.
6. РМГ 93-2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценка метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2014. 34 с.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ ЛАБОРАТОРНОЙ МЕДИЦИНЫ. РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ГЛЮКОЗЫ В СЫВОРОТКЕ КРОВИ

Грязских Н.Ю., Зябликова И.Н., Иванов А.В., Шобина А.Н.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»
(ФГУП «ВНИИОФИ»), г. Москва, Россия e-mail: vniiofi@vniiofi.ru

Ключевые слова: государственный стандартный образец, глюкоза, сыворотка крови

Измерение глюкозы в сыворотке крови является одним из наиболее значимых факторов при диагностике сахарного диабета. В настоящее время измерение глюкозы в крови происходит несколькими методами. При самоконтроле на дому применяются системы для самодиагностики глюкозы в крови (глюкометры), принцип действия которых основан на измерении глюкозы ферментативным методом при помощи тест полосок (глюкозооксидазный, глюкозодигидрогиназный методы). Однако точность данных методов составляет 15-20 %. Требования к системам мониторинга глюкозы в крови для самоконтроля при лечении сахарного диабета описаны в ГОСТ Р ИСО 15197-2015 «Тест-системы для диагностики *in vitro*. Требования к системам мониторинга глюкозы в крови для самоконтроля при лечении сахарного диабета и назначении лечения».

Согласно ГОСТ ISO 17511-2011 «Изделия медицинские для диагностики *in vitro*. Измерение величин в биологических пробах. Метрологическая прослеживаемость значений, приписанных калибраторам и контрольным материалам» идеальной конечной точкой цепочки прослеживаемости является определение соответствующей единицы Международной системы единиц (СИ), однако выбор этапов и уровней, на которых заканчивается прослеживаемость для данного значения, зависит от доступности методик выполнения измерений и эталонов высшего уровня. Во многих случаях в настоящее время прослеживаемость измерений не может быть проведена до уровня более высокого порядка, чем методика, выбранная производителем, или рабочий калибратор производителя. В таких случаях правильность относится к тому уровню иерархии калибровки, на котором становятся доступными международно-признанная референтная методика выполнения измерений и/или стандартный образец (калибратор).

По данным Объединенного комитета по прослеживаемости в лабораторной медицине (JCTLM) основным референтным методом для определения глюкозы в сыворотке крови является метод газовой хромато-масс спектрометрии с изотопным разбавлением, однако, в лабораторной практике чаще применяется фотометрический (УФ-гексокиназный) метод.

В настоящее время в Российской Федерации утверждены стандартные образцы состава раствора глюкозы и лактата: ГСО 9279-2008, ГСО 9280-2008, ГСО 9281-2008 (Аттестуемая характеристика: молярная концентрация глюкозы и лактата, ммоль/дм³), однако данные образцы не предназначены для применения в анализаторах биохимических.

Одним из референтных методов для измерения глюкозы в сыворотке крови по данным JCTLM является гексогеназный метод (JCTLM CDC Hexokinase reference method for glucose human serum Spectrophotometry Neese JW et al., HEW Pub No. (CDC) 77-8330, HEW, USPHS, CDC, 1976).

ФГУП «ВНИИОФИ» были проведены работы по измерению глюкозы в сыворотке крови фотометрическим методом. Проведены исследования влияния температуры на реагенты (проведены измерения глюкозы в сыворотке крови гексогеназным методом при температуре 25 и 37 °С). На основании полученных исследований была проведена испытания стандартного образца глюкозы в сыворотке крови.

В результате полученных исследований проведены испытания государственного стандартного образца глюкозы в сыворотке крови фотометрическим методом измерения концентрации, что позволяет обеспечить метрологическую прослеживаемость анализаторов биохимических при измерении глюкозы в сыворотке крови.

В настоящее время во ФГУП «ВНИИОФИ» ведутся работы по утверждению стандартного образца глюкозы в сыворотке крови фотометрическим методом.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Медицинские лабораторные фотометрические приборы и комплексы [Текст] / А. Н. Алипов [и др.]; под ред. Н. М. Сафьянникова. Санкт-Петербург: Реноме, 2010. 504 с.
2. Меньшиков В.В. Лабораторные методы исследования в клинике. Справочник. М., 1987. 368 с.
3. Database of higher-order reference materials, measurement methods/procedures and services [https // BIPM \[сайт\]. URL://www.bipm.org/jctlm.](https://www.bipm.org/jctlm)

РАЗРАБОТКА МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Ермакова Я.И., Зябликов Д.Н., Иванов А.В., Шобина А.Н.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»
(ФГУП «ВНИИОФИ»), г. Москва, Россия
e-mail: vniiofi@vniiofi.ru

Ключевые слова: стандартный образец, ионы металлов, мультикомпонентный стандартный образец, градуировка.

В современном мире произошло значительное повышение технического уровня промышленности в различных областях. Постоянно появляются новые совершенные материалы и вещества с более сложным составом. Вслед за этим повышаются требования к точности контроля качества данных объектов. Как следствие расширяется номенклатура аналитического оборудования, реализующего физические и физико-химические методы анализа. Но до сих пор большая часть методов остается относительной, то есть требующей проведения градуировки. В соответствии с современными требованиями в целях реализации данных методов контроля качества практически любого объекта используют стандартные образцы.

Кроме точности метод должен быть достаточно быстрым, чувствительным и доступным. Именно поэтому все большую популярность получает масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой. На рынке представлены масс-спектрометры в широком диапазоне цен, различных конфигураций и возможностей.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) — это разновидность масс-спектрометрии, отличающаяся высокой чувствительностью и способностью определять как ионы металлов, так и неметаллов в концентрациях до 10^{-10} %. Метод основан на использовании индуктивно-связанной плазмы в качестве источника ионов и масс-спектрометра для их разделения и детектирования. ИСП-МС также позволяет проводить изотопный анализ выбранного иона.

Однако основным серьезным минусом метода является обязательная настройка данных типов приборов по мультикомпонентному раствору производителя.

Себестоимость данного раствора небольшая, но из-за доставки из-за рубежа и высокого курса доллара в России, стоимость за флакон становится недоступной для многих предприятий.

В таблице 1 приведен пример состава мультикомпонентного раствора для настройки и калибровки масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой импортного производства.

Во ФГУП «ВНИИОФИ» начали разработку мультикомпонентного раствора для проведения поверки и калибровки масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой. По своим метрологическим характеристикам он будет не хуже импортных аналогов, но значительно доступнее по цене. Также разрабатываемый образец будет аттестован в ранге ГСО, что позволит применять данный раствор в качестве средства поверки приборов, находящихся в сфере государственного регулирования. Планируемый состав мультикомпонентного раствора производства ФГУП «ВНИИОФИ» приведен в таблице 2.

Таблица 1. Состав мультикомпонентного раствора Agilent 7500 Series PA Tuning 1

Элемент	С, мкг/мл	Исходный материал	Чистота исходного материала	Элемент	С, мкг/мл	Исходный материал	Чистота исходного материала
As	20,0	As	99,99+	In	5,00	In	99,99+
Be	20,0	Be ₄ O(CH ₃ COO) ₆	99,99+	Li ⁶	5,00	⁶ Li ₂ CO ₃	99,99+
Cd	20,0	Cd	99,99+	Lu	5,00	Lu ₂ O ₃	99,99+
Zn	20,0	Zn	99,99+	Mn	5,00	Mn	99,99+
Mg	10,0	Mg	99,99+	Na	5,00	NaHCO ₃	99,99+
Ni	10,0	Ni	99,99+	Sc	5,00	Sc ₂ O ₃	99,99+
Pb	10,0	PbO	99,99+	Sr	5,00	Sr(NO ₃) ₂	99,99+
Al	5,00	Al	99,99+	Th	5,00	Th(NO ₃) ₄ ·4H ₂ O	99,99+
Ba	5,00	Ba(NO ₃) ₂	99,99+	Tl	5,00	TlNO ₃	99,99+
Bi	5,00	Bi	99,99+	U	5,00	UO ₂ (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	99,99+
Co	5,00	Co	99,99+	V	5,00	NH ₄ VO ₃	99,99+
Cr	5,00	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	99,99+	Y	2,50	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99+
Cu	5,00	Cu	99,99+	Yb	2,50	Yb ₂ O ₃	99,99+

Таблица 2. Планируемый состав мультикомпонентного раствора производства ФГУП «ВНИИОФИ»

Элемент	С, мкг/мл	Исходный материал	Чистота исходного материала	Элемент	С, мкг/мл	Исходный материал	Чистота исходного материала
Be	20,0	Be ₄ O(CH ₃ COO) ₆	99,99+	Cu	5,00	Cu	99,99+
Cd	20,0	Cd	99,99+	In	5,00	In	99,99+
Zn	20,0	Zn	99,99+	Li ⁶	5,00	⁶ Li ₂ CO ₃	99,99+
Mg	10,0	Mg	99,99+	Mn	5,00	Mn	99,99+
Ni	10,0	Ni	99,99+	Na	5,00	NaHCO ₃	99,99+
Pb	10,0	PbO	99,99+	Sc	5,00	Sc ₂ O ₃	99,99+
Al	5,00	Al	99,99+	Sr	5,00	Sr(NO ₃) ₂	99,99+
Ba	5,00	Ba(NO ₃) ₂	99,99+	Tl	5,00	TlNO ₃	99,99+
Bi	5,00	Bi	99,99+	V	5,00	NH ₄ VO ₃	99,99+
Co	5,00	Co	99,99+	Y	2,50	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	99,99+
Cr	5,00	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	99,99+				

ЛИТЕРАТУРА

1. Agilent. www.agilent.com (дата обращения: 02.11.2020).
2. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины: пер. с англ. и фр./ Всерос. науч. - исслед. ин-т метрологии им. Д. И. Менделеева, Белорус. гос. ин-т метрологии. Изд. 2-е, испр. СПб.: НПО «Профессионал», 2010. 84 с.
3. Луценко А.Н., Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н. Проблемные вопросы разработки стандартных образцов состава и свойств материалов авиационного назначения // Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 31-41. doi:10.20915/2077-1177-2016-0-4-31-41.
4. Бабко А. К. Количественный анализ / под. ред. А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. М.: Госхимиздат, 1956.

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОГЛОЩЁННОЙ ДОЗЫ ПРИ ВАЛИДАЦИИ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННОЙ СТЕРИЛИЗАЦИИ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ И ОБРАБОТКИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

Жанжора А.П., Коваленко О.И., Громов А.А.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»), г.п. Менделеево, Московская область, Россия
e-mail: zhanzhora@vniifnri.ru

Ключевые слова: стандартные образцы, поглощенная доза, радиационная обработка, ионизирующее излучение, пищевая продукция

Радиационная стерилизация медицинских изделий, радиационная обработка пищевых и сельскохозяйственной продукции – это промышленные технологические процессы, связанные с обработкой этой продукции ионизирующим излучением. Продукцию обрабатывают на специализированных радиационно-технологических установках в основном с использованием ускорителей электронов. При правильном проведении эти процессы являются безопасными и надёжными.

Поскольку любой радиационно технологический процесс является специальным процессом, результаты которого нельзя в полной степени проверить последующим неразрушающим испытанием продукции, то он подлежит валидации.

Валидация (аттестация) процесса это документированная процедура получения, регистрации и интерпретации результатов, необходимая для подтверждения того, что на выходе процесса будет воспроизводимо, получена продукция, соответствующая заранее определённым техническим требованиям.

При проведении валидации этих процессов большое внимание должно уделяться аттестации установленного оборудования и аттестации радиационно-технологической установки по поглощенной дозе в облучаемых объектах, которую проводят при постановке продукции на производство после отработки технологии обработки этой продукции.

При проведении аттестации установленного оборудования устанавливают что:

- энергия электронов не превышает 10 МэВ;
- неравномерность распределения плотности тока пучка электронов вдоль выводного окна ускорителя не превышает 10%;
- нестабильность перемещения облучаемых объектов в зоне облучения не превышает 5%;

При аттестации радиационно-технологической установки по поглощенной дозе в продукции с ускорителями электронов устанавливают:

- возможность облучения объектов в установленном диапазоне поглощенных доз;
- диапазон поглощённых доз в контрольной точке.
- коэффициенты пропорциональности $k_{мин}$ и $k_{макс}$, обуславливающие связь между дозой в контрольной точке и минимальным и максимальным значениями ПД в продукции при регламентированных условиях облучения;
- минимальную $v_{мин}$ и максимальную $v_{макс}$ скорость перемещения продукции под пучком электронов;

В докладе будут представлены результаты, полученные при аттестации установленного оборудования и аттестации радиационно-технологической установки по поглощенной дозе в продукции с ускорителями электронов. измерения при аттестации были проведены с использованием стандартных образцов поглощенной дозы утвержденных типов СО ПД(Ф)Э-5/50, СО ПД(Ф)Р-5/50, СО ПД(Э)-1/10, разработанных и выпускаемых ВНИИФТРИ.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ. СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА АДЕНОЗИНТРИФОСФАТА НАТРИЯ

Зябликова И.Н., Иванов А.В., Чугунова М.М., Шобина А.Н.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»
(ФГУП «ВНИИОФИ»), г. Москва, Россия, e-mail: vniiofi@vniiofi.ru

Ключевые слова: государственный стандартный образец, аденозинтрифосфат натрия (АТФ), люминесценция

Повышение качества выпускаемой продукции, улучшение ее потребительских свойств и продление сроков хранения – то, к чему стремятся производители пищевой продукции. Необходимое условие для достижения этих целей – высокий уровень санитарии и гигиены на всех производственных участках и объектах предприятия. Согласно требованиям Роспотребнадзора с февраля 2015 г, во всех компаниях и предприятиях, которые занимаются производством или фасовкой пищевой продукции должна быть внедрена система менеджмента качества НАССР (Hazard Analysis and Critical Control Points/анализ рисков и критические контрольные точки). Данное требование прописано в техническом регламенте Таможенного союза ТР ТС 021/2011 «О безопасности пищевой продукции». Данные системы менеджмента качества используются для обеспечения безопасности производственных процессов, а также снижения рисков, которые могут возникнуть в процессе производства и реализации пищевой продукции.

Общепринятые методы определения степени биологического загрязнения производственных поверхностей, воды и рук персонала имеют существенный недостаток – длительный срок получения результатов. Согласно требованиям НАССР после циклов мойки и дезинфекции оборудования на производстве необходимо выполнять не только микробиологический контроль, но и контроль остатков продукции. При таком подходе оптимальным является применение АТФ-люминометрии – метода «быстрой микробиологии». В таблице 1 приведен сравнительный анализ времени получения результатов степени биологического загрязнения различными методами.

Таблица 1

Метод диагностики	Время получения результата
Микробиология в реальном времени	6 – 30 часов
ПЦР в реальном времени	1,5 часа
АТФ-люминометрия	15 секунд

Принцип работы люминометров основан на принципе биолюминесценции. Это способность живых микроорганизмов выделять световую энергию в процессе жизнедеятельности и определенных химических реакций. Во всех объектах животного и растительного происхождения, включая частицы пищевых продуктов, живых и мертвых бактериях, грибах и других микроорганизмов присутствует молекула аденозинтрифосфата (АТФ). В ходе анализа происходит реакция взаимодействия молекулы АТФ и фермента люциферин (люцифераза), в результате которой появляется свечение, пропорциональное имеющемуся количеству АТФ. Измерив силу этого свечения, можно определить степень биологического загрязнения исследуемого участка. Чем больше свечение - тем больше микроорганизмов.

Люминометры измеряют интенсивность выделяемого образцом света и отображают результат тестирования в относительных световых единицах (RLU). Хотя относительные световые единицы не являются реальной физической величиной измерения интенсивности света, тем не менее они позволяют объективно оценивать интенсивность биолюминесценции,

зависящую от концентрации АТФ. Так 1 RLU биолюминесценции, примерно, соответствует 1 фемтомоль (10^{-15} моля) АТФ. Такое количество внутриклеточного АТФ содержится в нескольких микробных клетках, что эквивалентно единичным КОЕ на питательной среде. Однако у различных производителей люминометров при одинаковом уровне загрязненности поверхности микроорганизмами, значение в RLU могут различаться. Поэтому метрологическая прослеживаемость данных приборов устанавливается с помощью градуировочных графиков, в которых значения интенсивности биолюминесценции в RLU привязывается к концентрации раствора АТФ.

В 2020 году ФГУП «ВНИИОФИ» в рамках выполнения задачи облегчения процедуры поверки и обеспечения метрологической прослеживаемости люминометров в единице массовой концентрации разработал стандартный образец раствора аденозинтрифосфата натрия. Стандартный образец представляет собой раствор аденозинтрифосфата натрия в дистиллированной воде, расфасованный в ампулы вместимостью 5 и 10 см³. Аттестуемая характеристика: массовая концентрация аденозинтрифосфата натрия, г/дм³. Интервал допускаемых аттестованных значений СО: 0,09-0,11 г/дм³. Допускаемое значение абсолютной расширенной неопределенности (при коэффициенте охвата $k=2$) 0,015 г/дм³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сеземин И.А. Применение экспресс-метода АТФ-люминометрии при санитарно-гигиенических исследованиях в пищевой промышленности // Пищевая промышленность. 2007. № 3. С.18-19.
2. ТР ТС 021/2011 О безопасности пищевой продукции: Технический регламент Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 880 // Евразийский экономический союз. URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/texnreg/deptexreg/tr/Documents/TR%20TS%20PishevayaProd.pdf>.
3. ГОСТ Р 51705.1-2001 Системы качества. Управление качеством пищевых продуктов на основе принципов ХАССП. Общие требования. М: Стандартинформ, 2009.
4. ГОСТ Р ИСО 13629-1-2014 Материалы текстильные. Определение противогрибковой активности текстильных изделий. Часть 1. Люминесцентный метод.

РЕЗУЛЬТАТЫ УЧАСТИЯ УНИИМ В КЛЮЧЕВОМ СЛИЧЕНИИ КАЛИБРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ МЕДИ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ НАЦИОНАЛЬНЫМИ МЕТРОЛОГИЧЕСКИМИ ИНСТИТУТАМИ

Зыскин В.М., Мигаль П.В., Собина А.В., Шимолин А.Ю.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
e-mail: zyskinvm@uniim.ru

ФГУП «УНИИМ» (в настоящее время УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», далее по тексту – УНИИМ) в 2017-2020 г.г. принимал участие в ключевом сличении ССQM-K143 «Сличение калибровочных растворов меди, приготовленных национальными метрологическими институтами», проводимым Национальным институтом стандартов и технологий (NIST), США, в котором участвовали национальные метрологические институты 19 стран.

Каждый участник сличений, согласно Техническому протоколу, должен был приготовить азотнокислый раствор с заданным значением массовой доли меди в диапазоне от 9,9 г/кг до 10,1 г/кг и массовой долей азотной кислоты от 6 % до 8 % с использованием собственных исходных материалов и представить координатору сличений протокол приготовления раствора. Значения массовой доли меди и соответствующей расширенной неопределенности должны были быть установлены участником по результатам собственных измерений.

Полученный раствор участники должны были разлить в десять бутылок из полиэтилена высокой плотности объемом 60 мл, по $(25,0 \pm 0,3)$ г раствора в каждую, взвесить с дискретностью 0,1 мг и упаковать в полиэфирные алюминизированные пакеты, предоставленные NIST, и направить координатору сличений.

В качестве исходного материала для приготовления калибровочного раствора меди в рамках ключевого сличения ССQM-K143 был использован стандартный образец состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) ГСО 10800-2016, выпускаемый УНИИМ. Метрологические характеристики данного стандартного образца (СО) установлены первичным методом кулонометрии с контролируемым потенциалом с применением государственного первичного эталона ГЭТ 176 (в настоящее время Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019) и приведены в таблице 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики СО состава меди высокой чистоты (Cu СО УНИИМ) ГСО 10800-2016 (партия № 1)

Номер ГСО	Аттестуемая характеристика СО	Аттестованное значение СО, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения $U_{(k=2)}$, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения Δ , % (при $P=0,95$)
10800-2016 (Cu СО УНИИМ)	Массовая доля меди	99,994	0,012	0,012

Измерения массовой доли меди в приготовленном калибровочном растворе были проведены двумя методами: первичным методом кулонометрии с контролируемым

потенциалом (ККП) и методом высокоэффективной оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ВЭ-ИСП-ОЭС) относительно раствора эталона сравнения меди высокой чистоты ЭС-1.3-176-001-2016-Cu. Измерения проводили дважды: из колбы после приготовления и из упакованных бутылок. В обоих случаях наблюдалось повышение результата измерения после упаковки раствора. Значение массовой доли меди в упакованных бутылках, полученное методом ККП, составило 10,0006 г/кг (повышение результата на 0,0042 г/кг) методом ВЭ-ИСП-ОЭС – 9,9812 г/кг (повышение результата на 0,0035 г/кг). Массовая доля меди в калибровочном растворе, рассчитанная по процедуре приготовления, составила 9,9910 г/кг. При составлении бюджета неопределенности массовой доли меди в приготовленном растворе были учтены вклады, обусловленные неопределенностью исходного материала, неоднородностью между бутылками, нестабильностью растворов при хранении, характеризации двумя методами измерений (ККП и ВЭ-ИСП-ОЭС). Относительная расширенная неопределенность составила 0,18 % при коэффициенте охвата $k=2$. Массовая доля азотной кислоты в приготовленном растворе меди по результатам титрования составила 6,9 % с относительной расширенной неопределенностью 0,4 % при $k=2$, что соответствовало требованиям технического протокола сличения. Раствор меди, упакованный в соответствии с требованиями технического протокола сличения, был направлен координатору (NIST).

Калибровочные растворы, приготовленные всеми участниками, были измерены в NIST методом высокоэффективной оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, затем было проведено сравнение результатов в относительной шкале без калибровки. Эти результаты были подтверждены второй серией измерений методом ИСП-ОЭС, выполненной в Национальном метрологическом институте Германии – PTB. Результаты измерений приведены на рисунке 1.

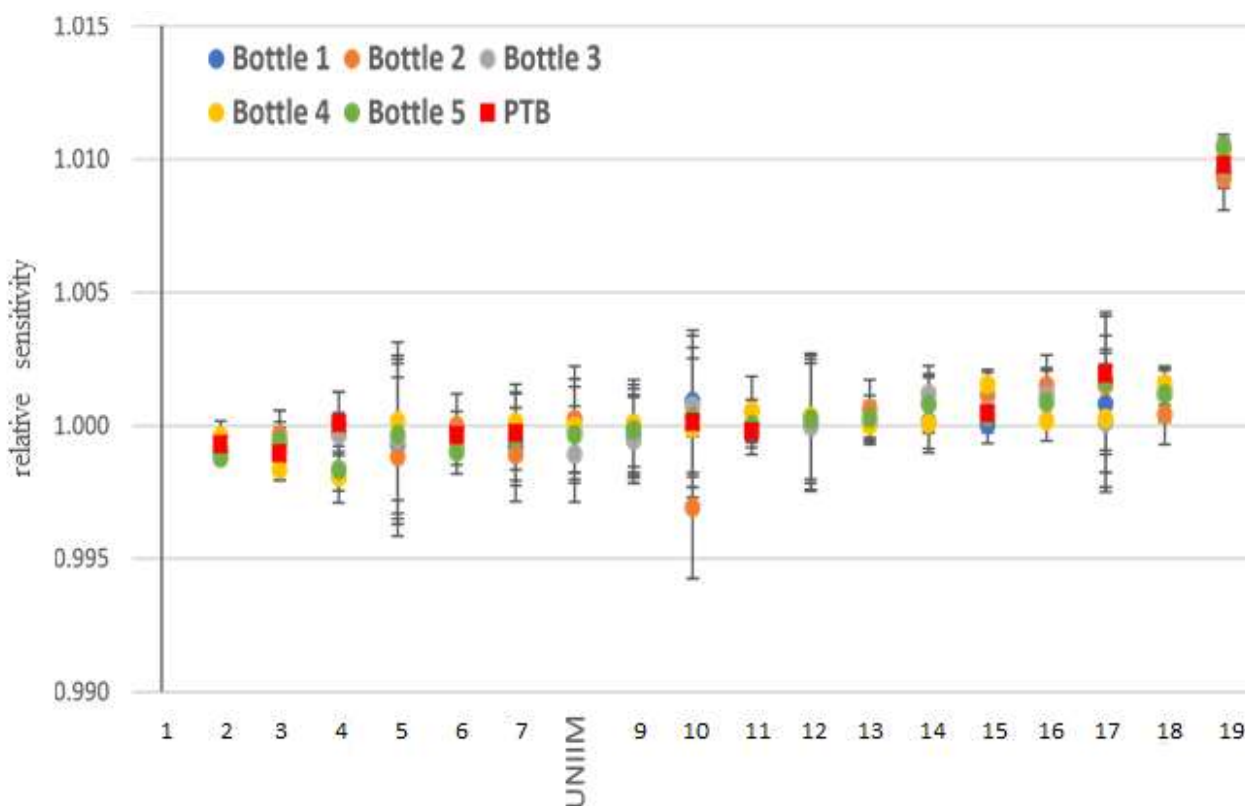


Рис. 1. Результаты измерений NIST в пяти бутылках, предоставленных каждым участником, и результаты измерений PTB в одной бутылке для выборочной подгруппы участников (вертикальные отрезки соответствуют расширенной неопределенности при $k=2$).

Измерения, проведенные в NIST и PTB, продемонстрировали, что большинство участников показали эквивалентные результаты. Значения степени эквивалентности приведены на рисунке 2 (у двух участников было невозможно сравнить результаты из-за ошибок расчета и подготовки).

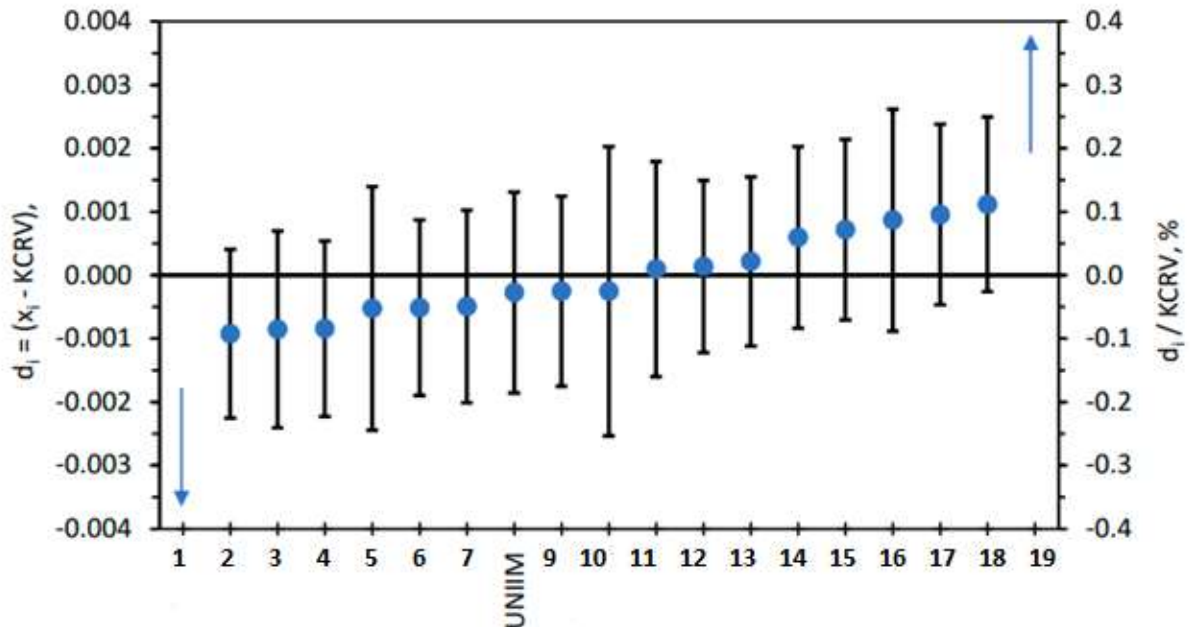


Рис.2. Степени эквивалентности участников
(вертикальные отрезки соответствуют расширенной неопределенности при $k=2$)

Таким образом, успешным участием в ключевом сличении ССQM-K143 УНИИМ подтвердил возможность изготовления стандартных образцов состава растворов ионов меди с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 0,18 % при $k=2$. Согласно отчету о сличении ССQM-K143, успешное участие подтверждает компетентность в приготовлении не только растворов меди, но и других металлов, которые относительно легко могут быть переведены в раствор.

ОРГАНИЗАЦИЯ ВЫПУСКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛА (НН-ВРЭ) В ФБУ «НИЖЕГОРОДСКИЙ ЦСМ»

Игнатьев Р.А., Заводской М.В.

ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Нижегородской области» (ФБУ «Нижегородский ЦСМ»), г. Нижний Новгород, Россия
e-mail: ignatev@nncsm.ru

Ключевые слова: стандартные образцы, ГСО состава, стандартные образцы водных растворов этанола, ВРЭ, рабочий эталон, эталоны сравнения, Государственный первичный эталон

Стандартные образцы состава водных растворов этанола представляют собой водный раствор этанола номинальным объемом 500 см³ или 1000 см³ в герметично закрытой полиэтиленовой бутылки с винтовой крышкой, снабженной этикеткой и защитной наклейкой на крышке.

Назначение стандартного образца:

- поверка, калибровка и градуировка анализаторов и сигнализаторов паров этанола в выдыхаемом воздухе, генераторов газовых смесей паров этанола в воздухе, а также контроль метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа;

- аттестация методик (методов) измерений;

- контроль точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами.

Область промышленности, производства, где преимущественно может применяться стандартный образец: здравоохранение, судебно-медицинская экспертиза, обеспечение безопасности дорожного движения, обеспечение безопасных условий и охраны труда.

В настоящее время ФБУ «Нижегородский ЦСМ» совместно с ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» проводит серию научно-технических работ по созданию рабочего эталона единицы массовой концентрации этанола в водных растворах 1-го разряда в диапазоне значений от 0,10 до 6,0 мг/см³ (далее РЭ).

Цель: Расширение возможностей ФБУ «Нижегородский ЦСМ» в части выпуска нового типа стандартных образцов состава водных растворов этанола, предназначенных для передачи единицы массовой концентрации этанола от генераторов газовых смесей паров этанола в воздухе 1-го разряда анализаторам паров этанола в выдыхаемом воздухе в соответствии с ГОСТ 8.578-2014 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах».

РЭ должен обеспечивать передачу единицы массовой концентрации этанола от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2016 к стандартным образцам состава водных растворов этанола 1-го разряда в соответствии с ГОСТ 8.578-2014.

Метрологические характеристики РЭ определяются требованиями ГОСТ 8.578-2014 к генераторам газовых смесей паров этанола в воздухе 1-го разряда, а также требованиями к стандартным образцам состава водных растворов этанола, которые применяются в комплекте с генераторами, и должны обеспечивать выпуск стандартных образцов с соответствующими метрологическими характеристиками (приведены в Таблице 1).

Таблица 1. Метрологические характеристики рабочего эталона

Определяемые компоненты	Диапазон измерений массовой концентрации этанола, мг/см ³	Расширенная относительная неопределенность при k=2, %
C ₂ H ₅ OH	от 0,10 до 6,0	1

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 8.578-2014 ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах. М.: Стандартинформ, 2014.
2. ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2008. 28 с.
3. ГОСТ 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. М.: Стандартинформ, 2011.
4. Методика измерений массовой концентрации этанола в стандартных образцах состава водных растворов этанола.

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПЛОТНОСТИ И ТОЛЩИНЫ ПОКРЫТИЙ

Казанцев В.В., Васильев А.С.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
e-mail: smk@uniim.ru

Ключевые слова: Многослойные покрытия, поверхностная плотность, толщина, государственный первичный эталон, стандартные образцы, метрологическая прослеживаемость

В 2019 г. институтом были завершены работы по теме ОКР «Многослойные покрытия», цель которых заключалась в разработке комплекса СО многослойных покрытий, востребованных для испытаний, поверки и калибровки рентгенофлуоресцентных толщиномеров и измерителей поверхностной плотности и толщины покрытий [1, 2].

Разработана методика воспроизведения единиц поверхностной плотности двухслойных металлических покрытий с использованием государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015 [3] и алгоритмов обработки результатов измерений согласно Программе обработки результатов измерений для ГЭТ 168-2015, защищенной свидетельством об аттестации [4].

Проведены исследования однородности образцов по химическому составу, которые подтвердили соответствие однородности химического состава и отсутствие примесей в пределах обнаружения рентгенофлуоресцентным методом.

Разработан комплекс из 12 типов СО поверхностной плотности оловянного покрытия с подслоем никеля на меди, которые утверждены и внесены Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений за №№ ГСО 11346-2019/ГСО 11357-2019.

В таблице 1 приведены метрологические характеристики СО.

Т а б л и ц а 1. Метрологические характеристики стандартных образцов двухслойных покрытий

Индекс СО	Поверхностная плотность покрытия, г/м ²		Толщина покрытия, мкм		Доверительные границы отн.погрешности СО, % (P=95%)	
	олово	никель	олово	никель	олово	никель
1	2	3	4	5	6	7
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 1	19,6	19,8	2,70	2,20	2,3	4,5
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 2	14,9	79,9	2,04	9,0	2,1	4,2
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 3	35,8	118	4,90	13,3	2,1	4,4
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 4	56,2	30,3	7,70	3,4	2,0	4,6
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 5	38,0	65,9	5,20	7,4	1,8	4,2
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 6	66,4	125	9,10	14,0	1,8	4,1
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 7	79,6	28,5	10,9	3,2	1,6	4,7
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 8	84,7	64,1	11,6	7,2	1,7	4,4
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 9	91,3	90,8	12,5	10,2	1,6	4,3
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 10	114,0	16,0	15,6	1,8	1,5	4,8
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 11	110,0	44,6	15,1	5,0	1,7	4,5
СО УНИИМ ППТ О/Н/М 12	110,0	89,1	15,0	10,0	1,6	4,3

Разработанные стандартные образцы соответствуют рабочим эталонам, имеющим доверительные границы относительной погрешности от 2,5 до 5,0 %, в соответствии с государственной поверочной схемой [5].

В результате проведенной работы разработанный комплекс стандартных образцов многослойных покрытий включен в состав многофункционального распределенного эталонного комплекса, разработанного ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» и предназначенного для внедрения в систему метрологического обеспечения толщиномеров покрытий, основанных на различных принципах действия, в том числе рентгенофлуоресцентных, вихретоковых и электромагнитных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанцев В.В., Васильев А.С. О многопараметрических стандартных образцах для метрологического обеспечения в области контроля параметров покрытий // Стандартные образцы. 2018. Т. 14, № 3-4. с. 9-15. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-9-15>.
2. Казанцев В.В., Васильев А.С. Состояние и перспективы развития метрологического обеспечения и стандартизации в области НК покрытий радиационными методами // В мире неразрушающего контроля. 2017. Т. 20, № 1. с. 30.
3. Казанцев В.В., Медведевских С.В., Васильев А.С. Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015 // Измерительная техника. 2018. № 9. с. 17-19. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2018-9-17-19>.
4. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017614801 от 27.04.2017 г. «Программа обработки результатов измерений для ГЭТ 168-2015».
5. Государственная поверочная схема для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях: приказ Росстандарта от 28 сентября 2018 № 2089.

ВЕРИФИКАЦИЯ ЗАКУПЛЕННОЙ ПРОДУКЦИИ, В ТОМ ЧИСЛЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ, В СООТВЕТСТВИИ С ГОСТ ISO/IEC 17025-2019

Козлова О.В.

ЧОУ ДПО «Учебный центр «Содействие», г. Самара, Россия
e-mail: olgakozlova3@yandex.ru

Ключевые слова: общие требования к компетентности лабораторий, управление ресурсами лаборатории, оценка рисков, достоверные результаты испытаний, стандартные образцы, прослеживаемость, метрология, верификация продукции и услуг

Невозможно представить себе современную лабораторию, которая не имеет ресурсов, соответствующих ее области деятельности. Чаще всего лаборатории используют продукцию и услуги, которые предназначены только для использования в собственной лабораторной деятельности или для поддержания работы лаборатории. Однако, в некоторых случаях лаборатория является посредником и предоставляет заказчику продукцию или услуги от внешнего поставщика.

В связи с этим перед лабораторией стоит ряд вопросов: каким образом лаборатория должна организовать управление продукцией и услугами, чтобы всегда использовать пригодные для проведения испытаний? как избежать риска применения в лаборатории продукции и услуг, несоответствующих требованиям, которые распространяются на данный вид лабораторной деятельности?

Ответ на эти и другие вопросы помогает найти новая версия межгосударственного стандарта ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 [1], которая была введена в действие в Российской Федерации в сентябре 2019 года.

По сравнению с предыдущей версией стандарта, ГОСТ ISO/IEC 17025-2019[1] кроме требований по определению требований к закупаемым ресурсам и оценки их соответствия до начала использования, вводит дополнительные требования, позволяющие повысить уверенность лаборатории в получении пригодных закупаемых ресурсов:

- информирование поставщиков о своих требованиях, касающихся характеристик продукции и услуг, критериев приемки, компетентности персонала, выполняющего услуги и т.д.;

- использование такого инструмента как оценка рисков в лабораторной деятельности.

С точки зрения оценки рисков отсутствие в лаборатории процедуры оценки пригодности (верификации) продукции и услуг до их использования в лабораторной деятельности с высокой степенью вероятности может привести к самым тяжелым последствиям, в том числе к получению недостоверного результата и, как следствие, к финансовым потерям.

Процедура верификации продукции и услуг, в том числе стандартных образцов, начинается с определения и документирования требований лаборатории к ресурсам. Правила документирования лаборатория разрабатывает самостоятельно исходя из внутреннего и внешнего контекста, в том числе руководствуясь требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025-2019[1]. От того, насколько полно лаборатория определит требования к каждому используемому ресурсу, будут зависеть критерии и результат оценки пригодности продукции и услуг. Так, например, требования к стандартным образцам, их производителям, содержанию паспортов/сертификатов, содержатся в ГОСТ ISO/IEC 17025-2019[1]. В Федеральном законе от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»[2] содержатся требования к стандартным образцам, применяемым при проведении измерений в сфере государственного

регулирования. Требования к метрологическим характеристикам стандартных образцов могут содержаться в методиках измерений.

Дальнейшие действия лаборатории, заключающиеся в проведении верификации и документировании ее результатов, а также идентификация статуса закупленной продукции в лаборатории, должны быть описаны в документах СМ лаборатории, доступны, выполнимы и понятны всем участникам лабораторной деятельности.

Результаты верификации используются в дальнейшем при проведении оценки внешних поставщиков в соответствии с требованиями стандарта.

Таким образом, руководствуясь положениями новой редакции стандарта, для устранения или минимизации риска применения несоответствующей продукции и услуг лаборатория должна актуализировать свою документацию, содержащую требования к конкретным ресурсам лаборатории, процедуры по закупкам и по верификации продукции и услуг.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2019 год.
2. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. // Рос. газета. 2008. 2 июля. ст.3021.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА В АО «ИРГИРЕДМЕТ»Козлова С.А., Зеленкова А.В., Прокопьева С.В.

АО «Иркутский научно-исследовательский институт благородных и редких металлов и алмазов»
(АО «Иргиредмет»), г. Иркутск, Россия
e-mail: kozlova@irgiredmet.ru; av@irgiredmet.ru; analytic@irgiredmet.ru

Ключевые слова: стандартные образцы состава, аттестация, метрологические характеристики, межлабораторный эксперимент, руда, продукты переработки руды, золото, серебро

Требования к точности аналитических работ в сфере поиска, разведки, добычи и переработки руд непрерывно повышаются. Изменение происходит по ряду причин, например, из-за применения недропользователями не только отечественных нормативных документов, но и иностранных Кодексов, рекомендующих особую процедуру контроля качества аналитических работ QA/QC, зачастую одновременно с отечественными. Также с развитием прогресса сменились представления в теории рудообразования, изменились технологии переработки руд и требования к их качеству. Выдвигаются жесткие требования к обеспечению прослеживаемости результатов измерений к аккредитованным в национальной системе лабораториям (п. 6.5 ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 [0] и п. 23.21 Критериев аккредитации [2]).

Вместе с тем цели, задачи и объекты аналитических работ в горнодобывающей отрасли остаются прежними. Таким образом, специфические особенности и требования обусловлены необходимостью определения широкого круга определяемых элементов в разнообразных по составу объектах, а также анализа большого количества (тысячи) рядовых проб за короткий промежуток времени без потери точности результатов измерений. С другой стороны, прогресс в отрасли привел к наличию рыночной конкуренции среди аналитических лабораторий, стремительному развитию приборной базы и оборудования для пробоподготовки, а также появления новых высокочувствительных методов измерений.

В связи с вышеизложенным, объемы использования стандартных образцов (СО) состава для целей обеспечения точности и прослеживаемости результатов измерений в горнодобывающей отрасли с каждым годом увеличиваются. Так с 80-х годов XX века в АО «Иргиредмет» разработано и выпущено более 350 единиц СО различного состава руд и продуктов их переработки, ионообменных золотосодержащих смол и активированных углей, состава ионов благородных металлов в соответствии с требованиями нормативной документации на разработку, производство и выпуск СО и с требованиями разработанной системы менеджмента качества с учетом требований стандарта ГОСТ ISO Guide 34-2014 [3]. Разработанные по состоянию на 01.11.2020 в АО «Иргиредмет» с 2004 по 2020 гг. стандартные образцы утвержденного типа и отраслевые стандартные образцы, приведены в Таблице 1.

Таблица 1. ГСО и ОСО, выпущенные в АО «Иргиредмет» с 2004 по 2020 гг.

№ п/п	Номер в Госреестре СО/ номер в Отраслевом реестре ФГБУ «ВИМС»	Наименование СО	Наименование аттестованной характеристики
1	ГСО 8429–2003 (МСО 0623:2004; СО КООМЕТ 0038-2005-RU)	СО состава раствора ионов золота (ЗлР)	Массовая концентрация ионов золота, мг/см ³
2	ГСО 8430–2003 (МСО 0624:2004; СО КООМЕТ 0039-2005-RU)	СО состава раствора ионов серебра (СрР)	Массовая концентрация ионов серебра, мг/см ³

№ п/п	Номер в Госреестре СО/ номер в Отраслевом реестре ФГБУ «ВИМС»	Наименование СО	Наименование аттестованной характеристики
3	ГСО 8431–2003 (МСО 0625:2004; СО КООМЕТ 0040-2005-RU)	СО состава раствора ионов платины (IV) (ПлР)	Массовая концентрация ионов платины, мг/см ³
4	ГСО 8432–2003 (МСО 0626:2004; СО КООМЕТ 0041-2005-RU)	СО состава раствора ионов палладия (II) (ПдР)	Массовая концентрация ионов палладия, мг/см ³
5	ГСО 8634-2004	СО состава руды золотосодержащей руды (РЗС- 04)	Массовая доля золота, млн ⁻¹ (г/т); массовая доля серебра, млн ⁻¹ (г/т)
6	ГСО 10783 -2016; ГСО 10784-2016	СО массовых долей золота в угле активированном (ЗАУ-1; ЗАУ-2)	Массовая доля золота, %
7	ГСО 10785-2016	СО массовых долей золота в угле активированном (ЗАУ-3)	Массовая доля золота, %; массовая доля серебра, %
8	ГСО 10786-2016; ГСО 10787-2016; ГСО 10788-2016	СО массовой доли золота в смоле (ЗИС-1; ЗИС-2; ЗИС-3)	Массовая доля золота, %
9	ГСО 10888-2017	СО состава концентрата медного руды медно-цинковой (КМ-РМЦ)	Массовая доля меди, % массовая доля золота, млн ⁻¹ (г/т); массовая доля серебра, млн ⁻¹ (г/т)
10	ГСО 11134-2018; ГСО 11135-2018; ГСО 11136-2018	СО состава руды золотосодержащей «Сари-Гунай» (РЗСГ-1; РЗСГ-2; РЗСГ-3)	Массовая доля золота, млн ⁻¹ (г/т); массовая доля серебра, млн ⁻¹ (г/т); массовая доля меди, % массовая доля мышьяка, %; массовая доля ртути, %
11	ГСО 11342-2019; ГСО 11343-2019; ГСО 11344-2019; ГСО 11345-2019	СО состава руды вольфрамовой месторождения «Верхнее Кайратинское» (РВСК-1; РВСК-2; РВСК-3; РВСК-4)	Массовая доля оксида вольфрама (IV), %; массовая доля висмута, % массовая доля молибдена, % массовая доля меди, %
12	ОСО № 911-19; ОСО № 912-19; ОСО № 913-19; ОСО № 914-19; ОСО № 915-19	СО состава руды золотосодержащей (IRG-27-2018; IRG-28-2018; IRG-29-2018; IRG-30-2018; IRG-31-2018)	Массовая доля золота, млн ⁻¹ (г/т); массовая доля мышьяка, %; массовая доля серы общей, % массовая доля серы сульфидной, %; массовая доля углерода общего, % массовая доля углерода органического, %
13	ОСО № 936-19; ОСО № 937-19; ОСО № 938-19; ОСО № 939-19	СО состава руды золото-, серебросодержащей (IRG-41-2019; IRG-42-2019; IRG-43-2019; IRG-44-2019)	Массовая доля золота, млн ⁻¹ (г/т); массовая доля серебра, млн ⁻¹ (г/т)
14	ОСО № 986-20; ОСО № 987-20; ОСО № 988-20; ОСО № 989-20	СО состава технологических продуктов золотоизвлекательных фабрик (IRG-61-2019; IRG-62-2019; IRG-63-2019; IRG-64-2019)	Массовая доля золота, млн ⁻¹ (г/т); массовая доля серебра, млн ⁻¹ (г/т); массовая доля мышьяка, %; массовая доля сурьмы, %; массовая доля железа, %; массовая доля серы общей, % массовая доля серы сульфидной, %; массовая доля углерода общего, % массовая доля углерода органического, %

Наибольший интерес в последние годы со стороны Заказчиков к производству АО «Иргиредмет» СО состава руд полиметаллических и золотосодержащих, состава продуктов их технологической переработки как из материала Заказчика, так и из материала института. По таким заявкам в течение 2018-2020 гг. в АО «Иргиредмет» выполнен объем работ по разработке, аттестации и выпуску СО состава общим весом девять тонн. В образцах

аттестованы массовые доли золота, серебра, меди, железа, свинца, цинка, мышьяка, серы общей и серы сульфидной, углерода общего и углерода органического и некоторых других компонентов в широких диапазонах. Так в разработанных образцах массовая доля золота аттестована в диапазоне от 0,015 до 125 млн⁻¹ (г/т), серебра – от 1,32 до 12 735 млн⁻¹ (г/т), свинца – от 0,0065 до 35,9 %.

В указанный период разработаны, аттестованы и выпущены:

- семь стандартных образцов утвержденного типа (руда золотосодержащая и руда вольфрамовая);
- тринадцать отраслевых стандартных образцов (руда золотосодержащая, руда золото-серебряная, продукты технологические золотоизвлекательных фабрик);
- 63 стандартных образца предприятия (руда золотосодержащая, руда полиметаллическая, продукты их переработки);
- а также несколько десятков партий стандартных образцов утвержденного типа (растворы ионов благородных металлов, общее количество - порядка 12 000 ампул объемом 5 см³).

В настоящее время на договорной основе выполняется разработка пяти отраслевых стандартных образцов состава продуктов переработки руд и около тридцати стандартных образцов предприятия состава руд золотосодержащих и продуктов переработки руд. Кроме того, документация на разработку двух стандартных образцов состава руд золотосодержащих, аттестуемых на золото и серебро и испытанных на эталоне, находится на метрологической экспертизе и в дальнейшем будет направлена в Росстандарт в целях утверждения типа этих образцов. Работы по разработке стандартных образцов состава геологических и технологических объектов в АО «Иргиредмет» будут продолжены.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартиформ, 2019. 25 с.
2. 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 (в ред. от 19.08.2019): приказ Минэкономразвития России от 30 мая 2014 г. № 326 // Росаккредитация [сайт]. URL: <https://fsa.gov.ru/documents/9557/>.
3. ГОСТ ISO Guide 34-2014. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартиформ, 2016, 40 с.

ИТОГИ 20-ЛЕТНЕЙ ПРАКТИКИ ПРОВЕДЕНИЯ МСИ НА ОБРАЗЦАХ УГЛЕЙ И МАЗУТОВ

Корчагина Е.Н., Мишина К.А., Заречнова А.А.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
e-mail: E.N.Korchagina@vniim.ru

Ключевые слова: государственный первичный эталон, calorиметрия сгорания, удельная энергия сгорания, уголь, мазут, межлабораторные сравнительные испытания (МСИ)

В 2017 г. в рамках реализации приоритетного проекта «Системные меры развития международной кооперации и экспорта» было завершено приведение российской системы аккредитации к требованиям международных стандартов с целью вступления Росаккредитации как полноправного члена в Международную организацию по аккредитации лабораторий (ILAC) и подписания договорённости о взаимном признании в области испытаний и калибровки (ISO/IEC 17025). Статус участника Договоренности ILAC MRA открыл новые возможности для отечественных экспортеров при выходе российской продукции на зарубежные рынки, так как наличие знака ILAC MRA на протоколах испытаний продукции является обязательным условием для возможности признания за рубежом результатов испытаний, проведенных в России.

Для испытательных лабораторий международные требования системы качества обязывают испытательные и калибровочные лаборатории периодически проводить внутренние проверки своей деятельности, чтобы контролировать достоверность проведенных испытаний и калибровок. В частности, по ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» (п. 7.7 Обеспечение достоверности результатов), «Лаборатория должна осуществлять мониторинг своей деятельности путем сравнения с результатами других лабораторий, если это возможно и применимо... Он должен включать (но не ограничиваться) следующие мероприятия или одно из них:

- a) участие в проверках квалификации;
- b) участие в межлабораторных сличениях, отличных от проверок квалификации».

Кроме того, в соответствии с Приказом Минэкономразвития N 326 от 30 мая 2014 г., утверждающим критерии аккредитации, предусмотрено проведение межлабораторных сличительных испытаний, использование аттестованных стандартных образцов и (или) внутренний контроль качества с использованием стандартных образцов, проведение повторных испытаний. В соответствии с Политикой Росаккредитации лаборатории должны подтвердить компетентность методом МСИ в течение 5 лет по всей действующей области аккредитации.

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» имеет аттестат аккредитации провайдеров проверок квалификации № ААС.РТР.0029, выданный 25.10.2019 органом по аккредитации лабораторий ААЦ «Аналитика» (ассоциированный член ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation), член APLAC (Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation)).

ВНИИМ является признанным координатором МСИ в различных областях, а лаборатория calorиметрии в существенном объеме взяла на себя координацию ежегодных МСИ в области контроля параметров качества углей и нефтепродуктов, и более чем за двадцатилетнюю практику провела 20 раундов МСИ на образцах углей (измерения по пяти и более параметрам: высшая энергия сгорания, массовая доля общей серы, зольность, выход летучих веществ, массовая доля водорода) и 15 раундов на образцах мазута (измерения по семи и более параметрам: высшая энергия сгорания, температура вспышки, плотность, кинематическая вязкость, массовая доля серы, температура застывания, зольность).

Участие в МСИ целесообразно для лабораторий, выполняющих испытания качественных параметров топлив, используемых в коммерческом учете, с целью оценки достоверности и правильности результатов измерений.

Приведены результаты двадцатилетней практики проведения межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) на образцах углей и нефтепродуктов (мазута).

В вышеназванных раундах МСИ традиционно принимают участие ИЛ топливно-энергетического комплекса (ТЭК), угольных шахт, разрезов, нефтеперерабатывающих заводов и нефтехимической отрасли, научно-исследовательские институты и испытательные центры России, а также зарубежные лаборатории Латвии, Эстонии, Украины, Белоруссии, Киргизии, Казахстана.

Лаборатория калориметрии, как координатор МСИ, подготавливает образцы для контроля (далее по тексту – ОК) таким образом, чтобы варьировать характеристики углей и нефтепродуктов от раунда к раунду. Приписанное значение высшей энергии сгорания прослеживается к Государственному первичному эталону единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания ГЭТ 16-2018, находящемуся в референтной лаборатории – лаборатории калориметрии ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Неопределенность приписанного значения характеризуется неопределенностью измерений на эталонном оборудовании из состава ГЭТ 16.

Приписанные значения остальных параметров определяют в ходе проведения статистического анализа результатов МСИ и получают в соответствии с п. 7.7 ГОСТ Р 50779.60 (аналогично п. 6.2 ГОСТ Р ИСО 5725-5), как робастные средние значения результатов измерений, представленных участниками МСИ.

Статистическая обработка результатов МСИ проводится в соответствии с требованиями НД: РМГ 103, ГОСТ Р 50779.60, ГОСТ Р ИСО 5725-5 и ГОСТ Р ИСО 5725-6.

Экспертиза данных, представленных лабораториями-участницами МСИ, включает оценку качества результатов испытаний в ИЛ-участницах МСИ (с использованием z-индексов).

Анализ результатов всех раундов МСИ, проведенных за 20 лет, показал растущий интерес лабораторий к данному виду деятельности (рис.1), проявляющийся как в многолетнем участии одних и тех же лабораторий, так и в появлении новых участников. Также было отмечено повышение качества измерений, продемонстрированное при проведении измерений всех параметров качества угля и мазута (таблица 1).



Рис. 1. Лаборатории-участники МСИ на образцах углей и мазута

Таблица 1. Обобщенные результаты измерений участников МСИ на образцах углей и мазута

Параметр	Число лабораторий с недостоверными результатами измерений качественных параметров образцов угля (в % от общего числа лабораторий-участниц МСИ)																			
	МСИ на образцах углей																			
№ раунда	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Высшая энергия сгорания	33	21	31	25	29	21	8	12	16	4	7	3	7	6	0	0	1	7	1	0
Зольность	5	0	0	0	1	0	0	0	4	0	2	1	0	0	2	0	0	0	0	1
Массовая доля общей серы	11	0	0	0	0	0	0	14	0	4	0	5	3	4	2	0	7	7	0	1
Выход летучих веществ	44	21	38	5	14	28	3	6	13	0	24	0	4	5	13	13	7	5	3	2
МСИ на образцах мазута																				
№ раунда	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					
Высшая энергия сгорания	12	0	5	22	0	0	3	0	0	3	0	0	5	0	0					
Массовая доля серы	6	5	9	3	0	3	3	0	3	2	9	8	5	5	6					
Плотность	44	22	36	28	12	19	12	18	15	24	15	8	14	10	17					
Температура вспышки	0	11	0	8	4	6	—	6	5	5	21	4	6	—	—					
Кинематическая вязкость	0	17	10	0	0	6	0	0	19	4	6	0	0	0	0					

Как видно по таблице при измерении качественных параметров топлива число лабораторий с недостоверными результатами с каждым годом сокращается (на примере измерений высшей энергии сгорания: с ~30 % в первых раундах на образце угля до <10 % в последних раундах). При этом важно отметить, что неприемлемые результаты, в основном, представляют новые участники, которых, как правило, от 5 до 10 % в каждом новом раунде от общего числа участников.

ЛИТЕРАТУРА

1. РМГ 103 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сравнительных испытаний.
2. ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015) Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний. М.: Госстандарт России.
3. ГОСТ ИСО/МЭК 17025-2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2012. 29 с.

ОБЗОР НОРМАТИВНОЙ ПРАВОВОЙ БАЗЫ В ЧАСТИ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПО СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ

Кремлева О.Н., Медведевских С.В., Собина Е.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
ORCID: 0000-0001-8489-2437, e-mail: 251@uniim.ru
ORCID: 0000-0002-6003-040X, e-mail: kremleva@uniim.ru
ORCID iD: 0000-0003-3084-1612, e-mail: uniim@uniim.ru

В 2020 году вступили в силу изменения в основной закон Российской Федерации по обеспечению единства измерений (Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»). Изменения повлекли за собой ряд новых подзаконных актов, в том числе в части деятельности по стандартным образцам. Одновременно с этим существует ряд международных документов с требованиями и рекомендациями к созданию и применению стандартных образцов.

Настоящий доклад представляет обзор основных положений нормативных правовых актов в области обеспечения единства измерений. Представлены краткие сведения об изменениях, касаемых деятельности по созданию, утверждению типа и применению стандартных образцов в сфере государственного регулирования.

Рассмотрены положения следующих нормативных правовых актов:

- Федеральный закон от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (в ред. Федерального закона от 27.12.2019 № 496-ФЗ);

- Постановление Правительства РФ от 23.09.2010 г. № 734 «Об эталонах единиц величин, используемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений» (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.10.2019 № 1355);

- Приказ Минпромторга России от 11.02.2020 г. № 456 «Об утверждении требований к содержанию и построению государственных поверочных схем и локальных поверочных схем, в том числе к их разработке, утверждению и изменению, требований к оформлению материалов первичной аттестации и периодической аттестации эталонов единиц величин, используемых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, формы свидетельства об аттестации эталона единицы величины, требований к оформлению правил содержания и применения эталона единицы величины, формы извещения о непригодности эталона единицы величины к его применению»;

- Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2906 «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нём документов и сведений»;

- Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2907 «Об утверждении порядка установления и изменения интервала между поверками средств измерений, порядка установления, отмены методик поверки и внесения изменений в них, требований к методикам поверки средств измерений»;

- Приказ Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии от 17.08.2020 г. № 1404 «О внесении изменений в Административный регламент по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств

измерений, утверждённый приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 ноября 2018 г. № 2346»

- и другие.

Для информации участников представлен краткий обзор деятельности Государственной службы стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

ОЦЕНКА ОДНОРОДНОСТИ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОВИДНЫХ ОБРАЗЦОВ СРАВНЕНИЯ

Кутвицкий В.А., Борисова В.В., Миронова Е.В., Романова И.А.

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА), г. Москва, Россия

ORCID 0000-0003-4701-5288, e-mail: vv_borisova@mail.ru

Ключевые слова: висмутсодержащие стекловидные образцы, однородность состава и свойств, рентгеноспектральный микроанализа, микротвердость

Для анализа огромного числа оксидных материалов используются современные экспрессные методы аналитического контроля, возможности которых ограничиваются отсутствием универсальных гомогенных, однородных образцов сравнения. Наиболее эффективным способом приготовления таких образцов сравнения является метод стеклования.

Стекловидные образцы получали с использованием висмутатно-боратной матрицы путем ее плавления при $T=1273-1373\text{K}$ и послезакалочного отжига при температуре 673K в течение 12 час. Определяемые элементы вводили в состав образцов в виде оксидов или оксидных материалов. Были получены стекловидные образцы, содержавшие 70 % масс. Bi_2O_3 , (30-X-Y) % масс. B_2O_3 , X (0–3) % масс. MoO_3 , Y (0–24)% масс. GeO_2 .

Чтобы использовать синтезированные висмутсодержащие образцы в качестве образцов сравнения в спектральных методах анализа, необходимо было оценить их качество, т.е. совокупность физических характеристик, которые могут повлиять на метрологические параметры измерений, выполненных с их использованием.

Для этого необходимо было установить, являются ли синтезированные образцы стеклами, являются ли образцы структурно однородными и является ли распределение компонентов в объеме образца однородным.

Стеклообразное состояние висмутсодержащих образцов было установлено визуальным анализом излома и кристаллооптическим методом анализа. Окончательный вывод был сделан по результатам рентгенофазового анализа, т.к. на полученных дифрактограммах отсутствовали какие-либо рефлексы, свидетельствующие о наличии дальнего порядка в структуре образца. Кроме того, изотропность образцов и отсутствие выраженных пиков на дифрактограмме позволили говорить об отсутствии микрокристаллитов в объеме образца [1]. Однако это косвенные доказательства однородности.

О структурной и компонентной однородности распределения в объеме судили по результатам рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) путем статистической обработки результатов измерения интенсивности вторичного рентгеновского излучения определяемых элементов либо в различных точках образца, либо путем сканирования электронного пучка по поверхности образца при одновременном измерении интенсивности вторичного излучения одного из элементов. Исследования проводили на двухканальном рентгеновском спектрометре JXA-3A: электронная пушка прибора с вольфрамовым катодом, ускоряющее напряжение – 35 кэВ, ток анода – 20 мА, диаметр электронного зонда не превышал 3 мкм, кристалл-анализатор LiF. Обработку результатов измерений при оценивании характеристики однородности провели согласно алгоритму, установленному в [2].

Так как качество стекол оценивают часто по механическим показателям, то для определения однородности висмутсодержащих стекловидных образцов применили способ определения микротвердости. О микротвердости образцов судили по размерам отпечатка при вдавливании в стекло квадратной алмазной пирамиды с углом между гранями 136° и нагрузкой 200 г [3]. Ее величина составляла 450-490 Н/мм². Предварительно были определены метрологические характеристики методики по результатам измерения значений

микротвердости кристаллов NaCl по [4]. Были проведены испытания 18 образцов в 7 областях для каждого образца и 7 измерений в каждой области.

Обработку результатов измерений при оценивании внутриэкземплярной и межэкземплярной однородности провели согласно алгоритму, установленному в [2,5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутвицкий В.А. Борисова В.В., Миронова Е.В. и др. Многоцелевые висмутсодержащие стандартные образцы состава для инструментальных методов анализа. М.: Издательство МИТХТ, 2014. 324 с.
2. ГОСТ 8.531–2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2008.
3. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. М.: ИПК Издательство стандартов, 1993. 35 с.
4. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартиформ, 2012.
5. ГОСТ ISO Guide 35 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартиформ, 2017. 65 с.

ОБЗОР И АНАЛИЗ ОТРАСЛЕВОЙ БАЗЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ВКЛЮЧЕННЫХ В ОТРАСЛЕВОЙ РЕЕСТР СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ДОПУЩЕННЫХ (РЕКОМЕНДОВАННЫХ) К ПРИМЕНЕНИЮ ПРИ ЛАБОРАТОРНО-АНАЛИТИЧЕСКОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ ГЕОЛОГОРАЗВЕДОЧНЫХ РАБОТ НА ТВЕРДЫЕ ПОЛЕЗНЫЕ ИСКОПАЕМЫЕ

Лебедева М.И., Кит А.Ю.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского»
(ФГУП «ВИМС»), г. Москва, Россия
e-mail: LebedevaMI@vims-geo.ru

Обеспечение качества лабораторных исследований минерального сырья, под которым в настоящее время понимается соответствие результатов минералого-аналитических работ предъявляемым (установленным) требованиям к их полноте и достоверности [1], является одной из первостепенных и приоритетных задач на всех этапах геологоразведочных работ.

Для контроля стадий процесса получения данных применяется система, получившая за рубежом название «QA/QC (Quality Assurance Quality Control of assay data) — «гарантия качества и контроль качества анализа данных». Эта система контролирует стадии отбора, подготовки, анализа проб и ведения баз данных, включая:

- отбор дубликатов и формирование групповых проб;
- передачу проб в лабораторию и организацию пробоподготовки;
- методику измерений и качество выполненных исследований;
- работу с базами данных [2].

Анализ зарубежной практики показывает, что в проектах с высоким уровнем достоверности объем QA/QC проб варьируется в диапазоне от 15% до 25% от общего объема проанализированных проб, из них 6 % приходится на стандартные образцы.

В геологической отрасли нашей страны в течение многих лет действует отраслевая Система управления качеством аналитических работ - УКАР (аналог зарубежной QA/QC [2]), которая охватывает все этапы проведения лабораторных исследований от отбора проб до контроля качества выполнения анализа, включая требования к методикам анализа и стандартным образцам состава.

На протяжении многих лет значимый вклад в реализацию перечисленных аспектов обеспечения достоверности и сопоставимости лабораторных исследований вносит ФГБУ «ВИМС», выполняющий функции Федерального научно-методического центра лабораторных исследований и сертификации минерального сырья МПР России.

Институт является метрологической службой в сфере ответственности Роснедр по обеспечению единства измерений, компетентность которой подтверждена аккредитацией в Федеральной службе по аккредитации (Росаккредитация) на право проведения работ в области обеспечения единства измерений, в части аттестации методик (методов) анализа и метрологической экспертизы документации (аттестат аккредитации № 01.00115-2013).

В рамках метрологического обеспечения отрасли проводятся работы по изготовлению стандартных образцов (СО) различных видов ТПИ, а также предусмотрена процедура продления срока действия СО в категории ОСО и СОП по результатам оценки стабильности метрологических характеристик СО [3-5]. ФГБУ «ВИМС» аккредитован в соответствии с требованиями Международного стандарта Руководство ИСО 34:2009 (ISO Guide 34), что подтверждает техническую компетентность и функционирование системы менеджмента качества производителя стандартных образцов в части производства СО (аттестат аккредитации № ААС.РМ.00190). Институт располагает всеми необходимыми ресурсами для выполнения полного комплекса работ по изготовлению СО, включая научный потенциал,

накопленный за многие десятилетия существования института, современное техническое оснащение и успешное сотрудничество с ведущими аналитическими лабораториями отрасли (рисунок 1).



Рис. 1. Стандартные образцы ФГБУ «ВИМС»

С целью осуществления единой научно-технической политики и оказания методической помощи лабораториям и недропользователям геологической отрасли [6,7] создан и ведется Отраслевой реестр стандартных образцов, допущенных (рекомендованных) к применению при лабораторно-аналитическом обеспечении геологоразведочных работ на твердые полезные ископаемые (Реестр СО).

Включение в Отраслевой реестр осуществляется на основании положительного заключения о соответствии отраслевым требованиям по результатам метрологической экспертизы.

Реестр СО содержит следующие разделы:

- ГСО (стандартные образцы утвержденных типов). Раздел I: «Государственные стандартные образцы»;
- ОСО. Раздел II: «Отраслевые стандартные образцы»;
- СОП. Раздел III: «Стандартные образцы предприятий»;
- МСО. Раздел IV: «Межгосударственные стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов государств-участников соглашения».
- Информационные данные по СО с истекшим сроком годности.

В категориях ОСО и СОП в 2019 году было утверждено 130 стандартных образцов, из которых 48 разработаны ФГБУ «ВИМС». Информация по СО, утвержденным в категории ОСО и СОП в 2019 году, представлена в таблице 1.

Таблица 1

Разработчик	Тип СО	Количество разработанных СО	Категория СО
ФГБУ «ВИМС»	руды черных металлов и продукты их переработки	1	ОСО
		25	СОП
	руды цветных металлов и продукты их переработки	1	ОСО
		8	ОСО
	руды полиметаллические	3	СОП
руды благородных металлов	10	СОП	
ORE Research & Exploration Pty Ltd (Австралия)	руды благородных металлов и продукты их переработки	20	ОСО
РОКЛАБС ЛТД (Австралия)	руды благородных металлов и продукты их переработки	13	ОСО
АО «Красцветмет»	руды благородных металлов и продукты их переработки	4	СОП
	сплавы благородных металлов (в т.ч. технические изделия)	12	
ООО «НТЦ «Минстандарт»	руды благородных металлов	13	ОСО
АО «Иргиредмет»	руды благородных металлов	9	ОСО
		4	СОП

Разработчик	Тип СО	Количество разработанных СО	Категория СО
ООО «Светлое»	руды благородных металлов	4	ОСО
ОАО «КГИЛЦ»	горные породы	3	ОСО

По состоянию на конец III квартала 2020 года Реестр СО представлен 997 стандартными образцами, допущенными (рекомендованными) к применению при лабораторно-аналитическом обеспечении ГРП на ТПИ (рис. 2), из которых 98 СО – образцы зарубежного производства (ROCKLABS LTD (Австралия), ORE Research & Exploration Pty Ltd (Австралия)).

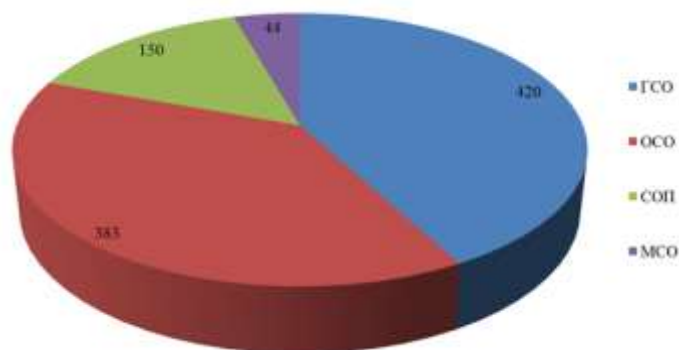


Рис. 2. Диаграмма распределения СО по категориям в Реестре СО

Сравнительная диаграмма состояния Реестра СО за 2017-2020 год, представлена на рисунке 3.

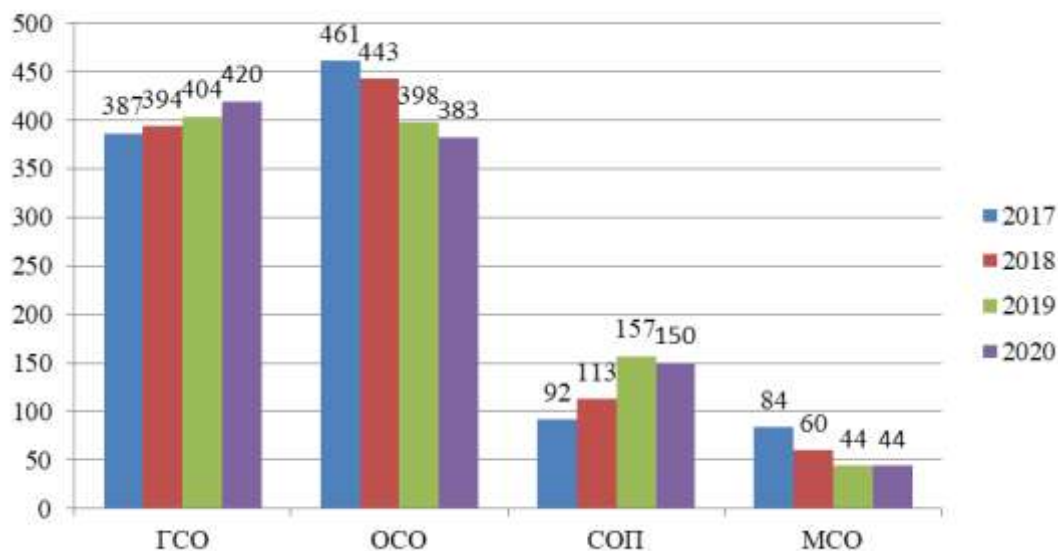


Рис. 3. Состояние Реестра СО в период 2017-2020 г.

Имеется тенденция в сокращении номенклатуры СО категории ОСО и увеличение количества образцов категории СОП. Данное обстоятельство вызвано тем, что заказчики разработки СО (ими в настоящее время в большей степени являются подразделения организаций - лаборатории, геологические службы, фабрики, выполняющих поиски, разработку и переработку руд, содержащих благородные металлы) стараются снизить затраты на оказываемые им услуги и заказывают разработку СОП.

Информация по составу (типу) СО каждой категории представлена в виде диаграммы (рисунок 4). Из представленных данных видно, что:

- образцы категории ГСО преимущественно СО состава сплавов благородных металлов (50,5%), горными породами (15,8%), рудами благородных металлов и продуктов их переработки (9,9%), рудами черных металлов и продуктов их переработки (7,9%);

- образцы категории ОСО преимущественно представлены СО состава руд благородных металлов и продуктов их переработки (66,8%), а также горными породами (18,6%);

- образцы категории СОП преимущественно представлены СО состава руд благородных металлов и продуктов их переработки (64,4%), а также продуктами переработки руд черных металлов (15,9%);

- образцы категории МСО (44 СО) преимущественно представлены СО состава руд цветных металлов и продуктов их переработки (34,2%), руд черных металлов и продуктов их переработки (31,9%), руд благородных металлов и продуктов их переработки (15,7%), горных пород (9,0%).

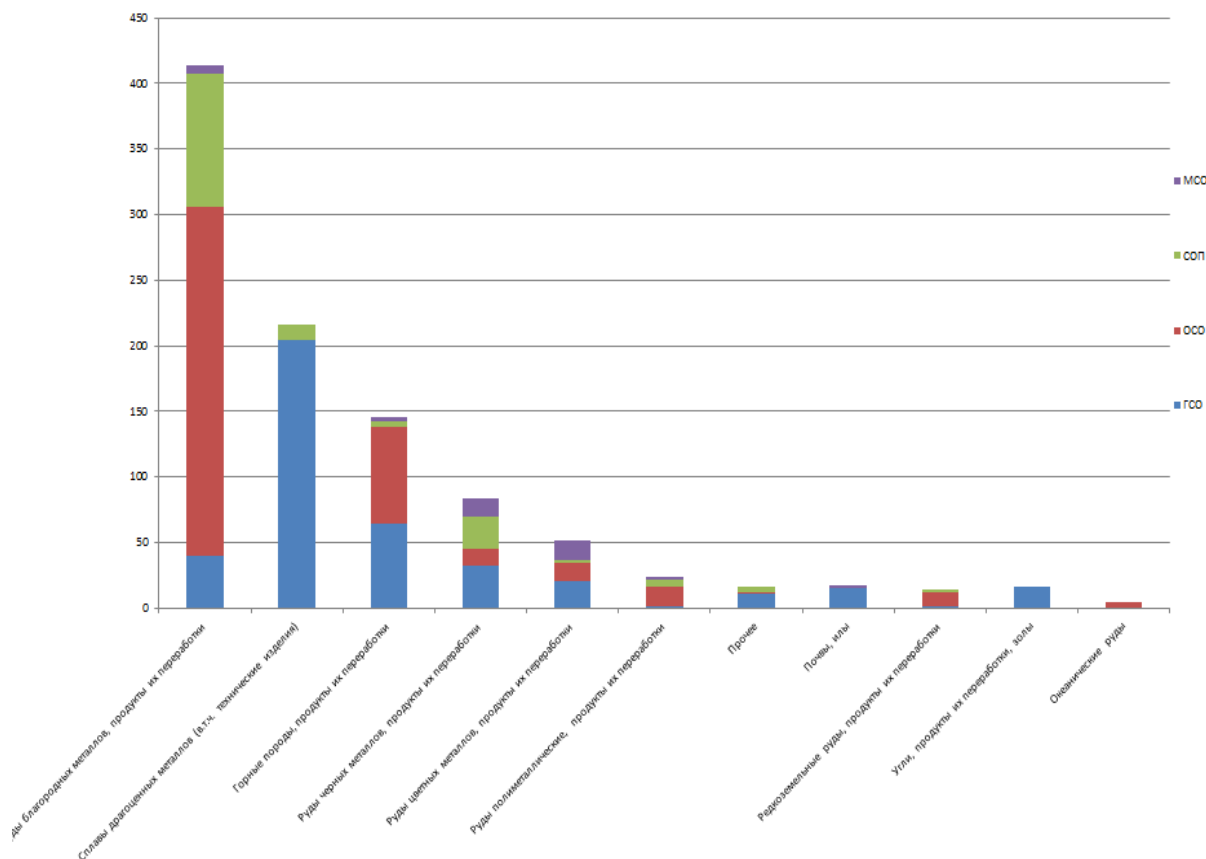


Рис. 4. Номенклатура Реестра СО по типам и категориям

С целью продления сроков годности СО в метрологическую службу ФГБУ «ВИМС» поступили заявки-обоснования, а также документы, содержащие информацию об оценке стабильности значений метрологических характеристик 17 СО. После проведения метрологической экспертизы срок годности образцов был продлен.

Актуальная информация представлена на сайте ФГБУ «ВИМС» (vims-geo.ru) в разделе «Отраслевой реестр стандартных образцов состава»

ЛИТЕРАТУРА

1. Рекомендации по управлению и контролю качества рядового опробования месторождений твёрдых полезных ископаемых (кроме углей и горючих сланцев). М. ФБУ «ГКЗ», 2015.
2. Рогожин А.А., Лебедева М.И. Обеспечение качества лабораторно-аналитических исследований при геологоразведочных работах на твердые полезные ископаемые: проблемы и пути решения // Разведка и охрана недр. 2016. № 9. С.142-149.
3. ГОСТ 8.315-2019 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения». Стандартиформ, 2020.
4. Р 50.2.031-2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.7с.
5. ГОСТ Р 8.871-2014 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования». Стандартиформ, 2015.
6. Лебедева М.И., Ларионова И.И. Состояние и задачи методического и метрологического обеспечения в сфере недропользования //Золото и технологии. 2015. № 3. С.76-79.
7. Лебедева М.И., Ларионова И.И. ФГУП «ВИМС»: высокие стандарты //Глобус. 2015. № 4. С.60-64.

НЕОРДИНАРНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА КРОВИ, СОДЕРЖАЩЕЙ РТУТЬ (ГСО 9653-2010)

Малов А.М., Щеголихин Д.К., Сибиряков В.К.

ФГБУН «Институт токсикологии Федерального медико-биологического агентства» (ФГБУН ИТ ФМБА России)
г. Санкт-Петербург, Россия
ORCID: 0000-2192-3042, e-mail: malexmish@rambler.ru

Ключевые слова: стандартные образцы, ГСО 9653-2010, ртуть, кровь, лиофилизат, пиролиз

Увеличение чувствительности методов анализа и их точности – извечно актуальные тенденции развития аналитики. В полной мере это относится к определению металлов, особенно токсичных, в биосредах и прежде всего в крови, как интегрирующей среде организма. Именно данные о содержании ртути в крови пациентов являются диагностическим признаком соответствующей патологии.

Одним из наиболее эффективных путей решения этой задачи является применение прямых методов анализа, т.е. не предполагающих пробоподготовку материала – физическое воздействие, добавление различных реактивов и т.д. Такая подготовка особенно необходима для биологических сред, обладающих сложной матрицей, в которую инкорпорирован аналит, например, для крови, состоящей из жидкой плазматической части и форменных элементов сложного органо-минерального состава.

В последние годы разработан и применяется метод пиролитической атомизации ртути. Содержащаяся в биологической пробе связанная ртуть переводится в атомарное состояние методом пиролиза в атомизаторе (пиролитической приставке). Затем атомарная ртуть переносится из атомизатора в аналитическую кювету газом-носителем (воздухом). Настоящее исследование выполнено на отечественных анализаторах ртути РА-915 и Юлия 5К с соответствующими пироприставками.

Развитием этого метода стало использование для пиролиза лиофилизата крови, полученного низкотемпературной вакуумной сушкой (менее -50°C , и ниже 0.035 mBar), вместо жидкой крови, содержащей только около 20% сухого вещества. Этот прием позволил избавиться от водной фазы и увеличить количество биоматериала, вносимого в печь для пиролиза [1].

Исключительно важную роль для результатов анализа имеет применение адекватного стандартного образца СО, позволяющего относить значения, получаемые на анализаторе, перевести в абсолютные концентрации аналита в биоматериале. Во ФГБУН ИТ ФМБА России разработаны СО состава крови, содержащая такие металлы как свинец, ртуть, кадмий, бериллий, таллий - ГСО 9104-2008, ГСО 9653-2010, ГСО 10128-2012, ГСО 10129-2012, ГСО 10236, представляющие собой лиофилизаты крови с известным содержанием в них аналита [2].

Ртуть занимает особое место в ряду этих металлов, и как токсикант и как предмет анализа; исследованию этого аналита уделяется особое внимание. В предлагаемом способе анализа ртути в крови в качестве стандартного материала предлагается использовать СО состава крови, содержащей ртуть (ГСО 9653-2010) не в жидком, растворенном виде, как предусматривает Инструкция на тип СО, а в виде его лиофилизата. Таким образом, сопоставляются продукты одинакового агрегатного состояния и физико-химического состава, отличающиеся содержанием аналита. На основе навесок лиофилизата ГСО 9653-2010 строится калибровочная зависимость. Весовое, более точное по сравнению с объемным, дозирование материала, также способствовало повышению надежности результатов анализа [3].

В результате предложенных новаций удалось достичь чувствительности способа определения ртути в крови 0.1 мкг/дм^3 при СКО 0.1 мкг/дм^3 , что отвечает самым высоким потребностям современной медико-биологической аналитики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ определения ртути в биологических материалах: пат. 2696958. РФ; заявл. 10.12.2018; опубл. 07.08.2019.
2. Малов А.М. Стандартные образцы в медико-биологических исследованиях. Стандартные образцы. 2016. №. 3. С. 38-46. doi 10.20915/2077-1177-2016-0-3-38-46.
3. К вопросу о создании стандартного образца состава ртути в крови для медико-биологических исследований / Г.В. Рутковский [и др.] // Микроэлементы в медицине. 2008. Т. 9, № 12. С. 74-75.

ПРИМЕНЕНИЕ СИСТЕМЫ ЛИОФИЛЬНОЙ СУШКИ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ МАТЕРИАЛА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ

Медведевских М.Ю.¹, Вострикова Н.Л.², Сергеева А.С.¹, Студенок В.В.¹

¹ Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
Researcher ID: G-6171-2017, e-mail: lab241@uniim.ru

² ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М.Горбатова» Российской Академии Наук
(ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН), г. Москва, Россия

Ключевые слова: пищевые продукты, стандартные образцы, эталоны, первичные референтные методики измерений, лиофильная сушка, сублимационная сушка, показатели пищевой ценности

В соответствии с Руководством ISO Guide 35 [1] вода является основной мешающей примесью при разработке стандартных образцов (далее – СО). Повышенное содержание воды приводит к увеличению неоднородности материала СО и снижает срок его годности. Поэтому при создании СО необходимо минимизировать содержание воды. Это особенно актуально при разработке СО состава пищевых продуктов, поскольку массовая доля воды в исходных материалах может достигать 80 % и более. При этом важно не только удалить избыточную воду, но и сохранить структурную целостность продукта, его белковый состав, содержание микро- и макроэлементов. Среди различных способов сушки, применяемых в пищевой промышленности, лиофильная (синоним – сублимационная) сушка является популярным и стремительно развивающимся технологическим процессом. Лيوфильная сушка – способ сушки веществ, при котором перед высушиванием вещество в жидком или твердом агрегатном состоянии подвергается глубокой заморозке (температура от -30 °С до -105 °С), а потом помещается в камеру, в которой под действием вакуума и низкой температуры происходит удаление замороженного растворителя (возгонка), т.е. растворитель переходит в газообразное состояние из твердого, минуя жидкое. Это позволяет получать сухие ткани, препараты, продукты и т. п. без потери их структурной целостности и биологической активности [2]. Преимуществами лиофильной сушки являются сохранение важнейших нативных свойств (пищевой и биологической ценности), высокая однородность, длительные сроки хранения высушиваемого продукта. Данный метод пригоден для высушивания термостабильных и окисляющихся веществ и материалов растительного/животного происхождения благодаря либо сочетанию сушки в вакууме и невысоких температур, либо полному отсутствию нагрева.

Леофильную сушку широко используют для производства импортных СО состава пищевого сырья и продуктов питания. При этом решаются две задачи [3]. Во-первых, повышение стабильности и увеличение сроков годности СО, например, при производстве СО состава сока [4], мясных продуктов [5]. Во-вторых, применение лиофильной сушки позволяет вводить в процессе приготовления в состав СО дополнительные компоненты: витамины, тяжелые металлы, микотоксины, полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), пестициды, антибиотики и т.д. [6]. В связи с этим, актуальным является разработка методик лиофильной сушки для производства однородных и стабильных СО пищевых продуктов. Настоящая работа посвящена применению системы лиофильной сушки для подготовки материала СО состава пищевых продуктов на примере СО состава мяса куриного.

В качестве исходного материала использовали мясо птицы: белое (грудка, образец 1) и красное (бедро, образец 2). Для проведения лиофилизации использовали морозильную камеру LCexv 4010-23B-001 производства фирмы «Liebherr» (Австрия) и сублимационную сушилку Scientz-10ND производства фирмы Scientz (Китай). Сушилка имеет три полки для сушки (1 – верхняя, 2 – средняя, 3 – нижняя) на разном расстоянии от основного устройства, условия высушивания которых могут варьироваться. В лоток с исследуемым материалом помещается

термопара, которая позволяет отслеживать его температуру. Измерения массовой доли воды в высушенном материале осуществляли с применением эталонной установки воздушно-тепловой сушилки из состава Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017. Измерения массовой доли азота (белка) выполняли методом Кьельдаля 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. Измерения массовой доли жира проводили в соответствии с Государственной первичной референтной методикой (ПРМИ) массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье (ФР.ПР1.31.2019.00001).

Перед проведением процедуры лиофилизации образцы мяса отваривали в течение 1 часа, освобождали от костей, разрезали на кусочки размером сторон не более 5 мм. Измельченное мясо распределяли тонким слоем в три лотка из комплекта сублимационной сушилки Scientz-10ND и помещали в морозильную камеру LCexv 4010-23B-001 при температуре минус 25 °С. На каждой стадии подготовки проводили взвешивание получаемого материала. Процесс лиофильной сушки проводили в несколько этапов. После первого этапа проводили измельчение материала на лабораторной мельнице. На каждом этапе фиксировали изменение температуры материала. Поскольку особенностью анализа является размещение охлажденного образца (из морозильной камеры) на лотках из комплекта сублимационной сушилки Scientz-10ND, имеющих комнатную температуру, то датчик термометра размещается в слое образца, размещенного непосредственно на поверхности лотка (на границе материала образца и лотка в начале эксперимента максимальный градиент температур, в течение анализа температуры лотка и образца выравниваются). Далее по тексту эта температура идентифицирует температуру образца. На рисунке 1 представлено изменение температуры образца № 2 (бедро куриное) на каждом этапе лиофильной сушки.

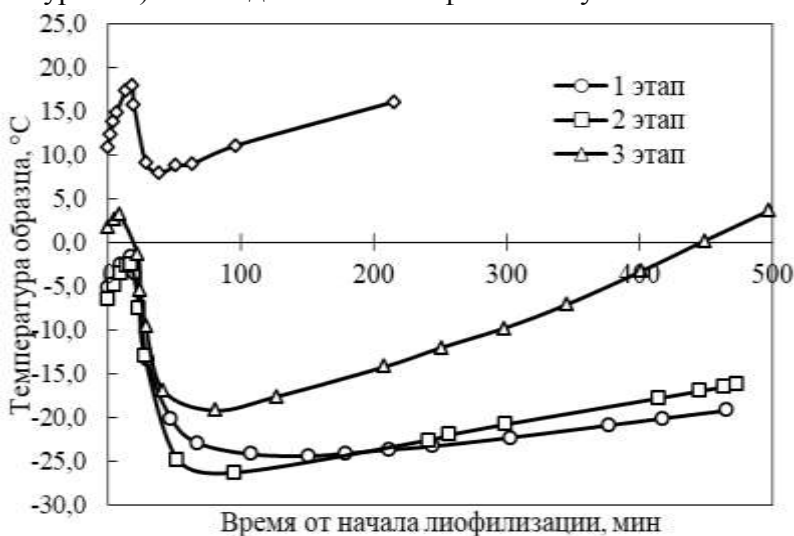


Рис. 1. Изменение температуры образца №2 (бедро куриное)

За окончание процесса лиофильной сушки принято время достижения образцом температуры около 20 °С. Дальнейшее повышение температуры будет приводить к разрушению материала и выходу отличных от воды компонентов. Общее время лиофильной сушки для образцов № 1 и № 2 составило соответственно 19 и 28 часов. Общая потеря массы образца № 1 – около 63 %, образца № 2 – около 65 %.

Далее проводили оценивание однородности материала, высушенного на разных полках, по показателю массовая доля влаги с применением ГЭТ 173, отбирая по 4 навески материала,

высушенного на каждой из трех полок. Обработку полученных результатов проводили по алгоритму [7]. С использованием критерия Фишера получено, что разница в значениях массовой доли влаги материала, высушенного на разных полках, является статистически значимой, т.е. материал является неоднородным. В связи с этим проводили дополнительную процедуру гомогенизации, включающую измельчение на лабораторной мельнице, тщательное перемешивание и кондиционирование. В полученном лиофилизированном и гомогенизированном материале проводили измерения массовых долей влаги, азота (белка) и жира. Результаты измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1 Результаты измерений массовых долей влаги, азота (белка) в мясе птицы варенном сублимационной сушки

Показатель	Значение показателя	
	Образец 1	Образец 2
Массовая доля влаги, %	4,48	6,25
Массовая доля азота*, %	14,74	12,21
Массовая доля белка*, %	92,12	76,34
Массовая доля жира*, %	7,9	23,8

* — в пересчете на абсолютно-сухое вещество

Неоднородность и стабильность полученного материала была исследована в рамках испытаний в целях утверждения типа по алгоритмам, изложенным в руководстве ISO Guide 35 [1]. СО состава мяса птицы вареного сублимационной сушки внесен в реестр утвержденных типов под номером ГСО 11276-2019. Применение системы лиофильной сушки позволило обеспечить срок годности СО, равный 6 месяцам при температуре окружающего воздуха (7 ± 3) °С и относительной влажности не более 60 %.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы – Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 61 с.
- Панфилов В.А. Теоретические основы пищевых технологий. В 2-х книгах. Кн. 2. М.: Колос, 2009. 800 с.
- Medvedevskikh M.Yu., Sergeeva A.S., Krasheninina M.P., Vostrikova N.L., Semenova A.A., Kuznetsova O.A. About the development of reference materials of meat and meat product composition // Journal of Physics: Conference Series 1420. 2019. 012030. doi:10.1088/1742-6596/1420/1/012030.
- Ooghe W., Kramer G.N., Schimmel H., Pauwels J. Comparison of some additives used in the preparation of freeze-dried lemon juice candidate reference materials // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1998. V. 360. No. 3-4. P. 445-448.
- Ihnat M., Cloutier D.W. Reference materials for agricultural and food analysis: preparation and physical characterization of a bovine muscle powder candidate reference material // Fresenius Z Analytical Chemistry. 1987. V. 326. P. 627-633.
- Bertolín J.R., Joy M., Rufino-Moya P.J., Lobón S., Blanco M. Simultaneous determination of carotenoids, tocopherols, retinol and cholesterol in ovine lyophilised samples of milk, meat, and liver and in unprocessed raw samples of fat // Food Chemistry. 2018. V. 257. P. 182-188.
- Иванов В.П., Медведевских С.В. Обработка результатов измерений содержаний воды в твердых веществах. Методические рекомендации. Свердловск: Уро АН СССР, 1988. 200 с.

ЦЕОЛИТЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ-КАНДИДАТ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭТАЛОНОВ СРАВНЕНИЯ С ВОССТАНАВЛИВАЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ

Медведевских М.Ю., Касилюнас А.В.

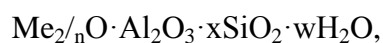
Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
ORCID 0000-0003-3798-9556, e-mail: kasilyunasav@uniim.ru

Ключевые слова: цеолиты, молекулярные сита, влагометрия, массовая доля воды, влажность, содержание воды, эталоны сравнения, термогравиметрический метод

Одним из надежных способов получения достоверных результатов измерений, отвечающих требованиям прослеживаемости, является применение эталонов сравнения (далее – ЭС). В области влагометрии в условиях широкого круга анализируемых веществ, различного агрегатного состояния, однородности и стабильности, практическое использование ЭС, разработанных на основе чистых веществ, позволяет унифицировать процедуры контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении поверок, калибровок, градуировок и испытаний в целях утверждения типа.

Массовая доля воды в одном и том же материале может изменяться в значительных пределах в зависимости от температуры и влажности окружающей среды, условий хранения и транспортирования, характеризуется необходимостью выбора методов (методик) измерений содержания воды. Задачей настоящего исследования является выбор подходящего вещества-кандидата для создания ЭС с восстанавливаемыми свойствами, аттестованного по массовой доле воды. Были сформулированы основные требования к физико-химическим свойствам и составу материала-кандидата: наличие регулярной и однородной структуры, способность к обратимой гидратации, при нагревании до 300 °С отсутствие выхода летучих веществ, отличных от воды и сохранение основных физико-химических свойств, высокая стабильность при транспортировании и хранении.

Всем вышеперечисленным требованиям лучшим образом удовлетворяют материалы на основе пористых веществ типа цеолитов (товарное название – «молекулярные сита») – кристаллические алюмосиликаты, содержащие в своем составе оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, отличающиеся точным и однородным размером пор, которые при обычных температурных условиях заполнены молекулами воды. Эмпирическая формула, характеризующая состав молекулярного сита, записывается следующим образом



где Me – катион щелочного металла, n – заряд (валентность) катиона, x – мольное отношение SiO_2 / Al_2O_3 (изменяется от 2 до бесконечности), w – массовая доля воды, содержащейся в пустотах цеолита [2, 3].

Для целей исследования был выявлен наиболее подходящий тип молекулярного сита – 3А, диаметр входных окон которого составляет три ангстрема (Å), содержащий в своем составе 0,6 K_2O : 0,40 Na_2O : 1 Al_2O_3 : (2,0 ± 0,1) SiO_2 : x H_2O . Основополагающие особенности цеолита 3А заключаются в наличии регулярной пористой структуры молекулярных размеров, способности избирательно адсорбировать и десорбировать значительное количество физически-связанных молекул воды и, наконец, обратимости процессов гидратации, за счет чего появляется уникальная возможность контролировать процесс поглощения молекул воды цеолитом, путем варьирования температурных условий до достижения состояния равновесия. Таким образом, умение восстанавливать свойства по воде обеспечивает многократность применения ЭС на основе высокочистых веществ – цеолитов.

В интересах создания ЭС на основе цеолита 3 А составлен пошаговый алгоритм проведения нескольких циклов исследований материала, направленных на установление (проверку) способности молекулярного сита к восстановлению свойств по воде.

Прежде чем заполнять входные полости и окна цеолита водой, необходимо его активировать – удалить сорбировавшиеся парогазовые смеси и определить начальную точку содержания воды. Первый этап – дегазация в вакууме (при нагревании материала до 300 °С выполняется на термогравиметрической установке). Второй этап – проверка гипотезы о полном освобождении пор, для этого наилучшим образом подходит метод дифференцирующей сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа, сопряженные с масс-спектрометром (далее – ТГА / ДСК-МС), позволяющий контролировать не только температуру выхода воды, но и химический состав выделяющейся парогазовой смеси. Оба метода реализованы на установках, входящих в состав Государственного первичного эталона единиц содержания воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017 (далее – ГЭТ 173) [1].

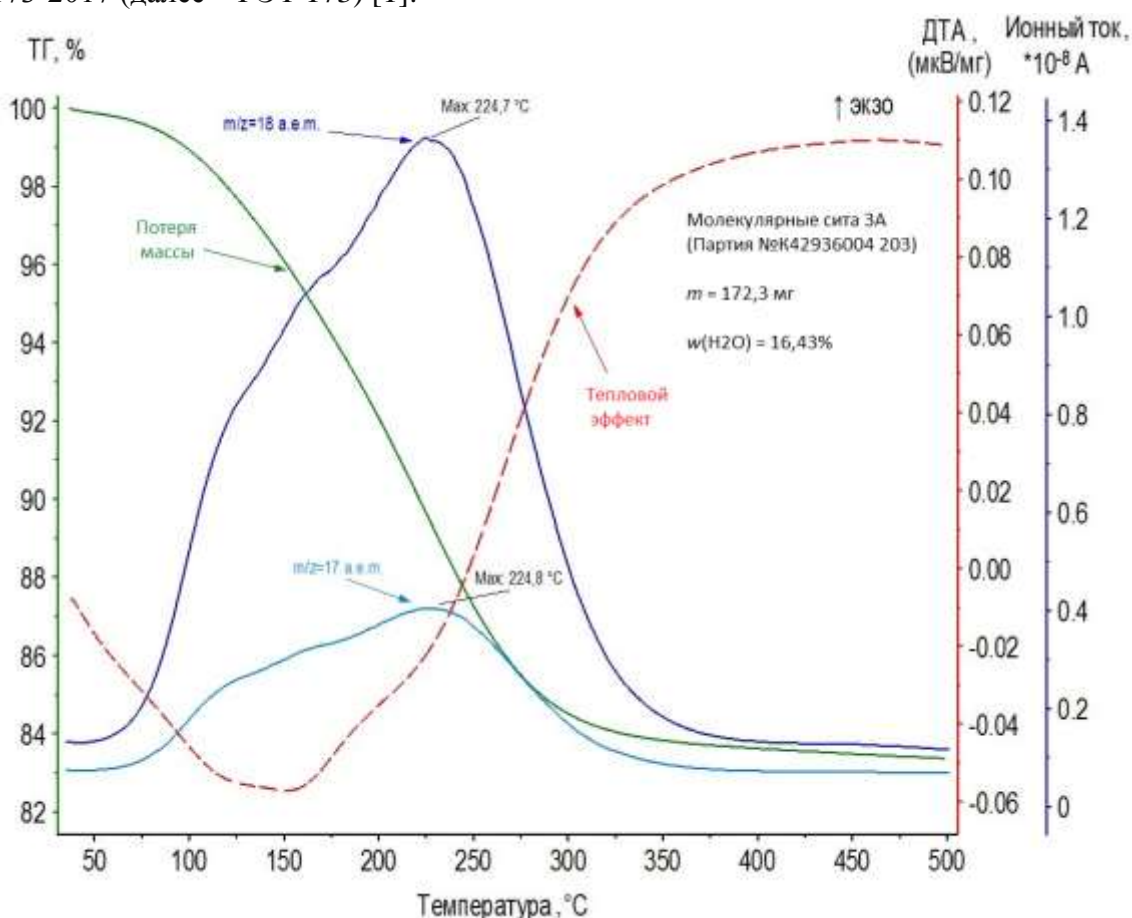


Рис. 1. Термограмма молекулярного сита типа 3А

По результатам проверки химического состава парогазовой смеси, выделяющейся при нагревании цеолита, методом ТГА / ДСК – МС (рис. 1) установлено, что при температурах от 100 °С до 300 °С выделяется вода (наблюдаются характерные массовые числа $m.z. = 17 a.e.m.$, $m.z. = 18 a.e.m.$) и углекислый газ ($m.z. = 44 a.e.m.$). Другие соединения не детектированы, повышение температуры до 500 °С не приводит к изменению массы и видимым тепловым эффектам.

Третий этап – исследование кинетики заполнения пор материала водой и определение увеличения массы материала за счет адсорбированной воды. Далее, четвертым этапом, является определение объем пор цеолита газоадсорбционным методом, реализованном на Государственном первичном эталоне единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента

газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019 (далее – ГЭТ 210) [4]. По данному алгоритму предполагается проведение нескольких циклов исследований.

К настоящему времени завершен первый цикл исследований, получены значения содержания воды, достижимые при полном заполнении пор цеолита 3А водой, определяемые различными методами. Результаты измерений объема пор, полученные на ГЭТ 210, при пересчете на заполнение водой всего объема пор материала, сопоставимы с результатами измерений, полученными на ГЭТ 173.

В 2020 г. был проведен второй цикл исследований на ГЭТ 173, максимальная влагоемкость (содержание воды при заполнении всего объема пор материала водой) сохранилась на прежнем уровне, что косвенно подтверждается сохранением пористой структуры и неизменностью объема пор цеолита, заполняемых водой.

Следовательно, цеолиты типа 3 А – действительно подходящий материал-кандидат для создания ЭС с восстанавливаемыми свойствами. В настоящее время проводятся исследования, направленные на оценку однородности и стабильности, необходимые для утверждения ЭС, а также характеристик точности, для оценки соответствия требованиям Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания воды в твердых и жидких веществах и материалах [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах/ В.В. Горшков [и др.] // Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24–27.
2. Смит Д.В. Структура цеолитов / Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Под ред. Дж.Рабо. М.: Мир, 1980. С. 11.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита: пер. с англ. А.Л. Клячко. М.: Мир, 1976. С. 781.
4. Собина Е.П. Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2014 // Измерительная техника. 2015. № 10. С. 3-7.
5. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания воды в твердых и жидких веществах и материалах: приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 декабря 2018 г. № 2832.

АППАРАТУРНОЕ И МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ СИСТЕМ КОНТРОЛЯ СБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Медведевских М. Ю.¹, Карпов К. А.^{1,2}, Марков В. Ф.^{2,3}

¹ Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия.
Researcher ID: G-6171-2017, e-mail: lab241@uniim.ru

² ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» (УрФУ)
г. Екатеринбург, Россия

³ ФГБОУ ВО Уральский институт ГПС МЧС России (УРИГПС), г. Екатеринбург, Россия

Ключевые слова: охрана окружающей среды, автоматический контроль сбросов в водные объекты, ионы тяжелых металлов, полупроводниковые датчики, система контроля и учета сбросов, метрологическое обеспечение, метрологическая прослеживаемость

Для реализации положений статьи 67 Федерального закона от 10.01.2002 №7–ФЗ «Об охране окружающей среды» (в редакции Федерального закона от 31.07.2020 № 298–ФЗ) [0], предписывающей организацию автоматического контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ, специалистами различных сфер деятельности ведутся теоретические и экспериментальные исследования для создания и внедрения автоматических средств измерений и учета показателей выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ, происходит фиксация и передача информации о показателях выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ в государственный реестр объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду.

Вступившие в силу Постановления Правительства № 262 [0] и № 263 [0] от 13.03.2019 предусматривают правила создания и эксплуатации систем автоматического контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ, а также предъявляемые к ним требования. Согласно пункту 9 Постановления Правительства № 262 [0], стационарные источники сбросов включаются в программу создания системы автоматического контроля при условии *наличия* средств и методов измерений концентраций загрязняющих веществ в условиях эксплуатации стационарного источника сбросов. Показатели сбросов загрязняющих веществ, подлежащие автоматическому контролю, включают концентрации загрязняющих веществ в сточных водах или иные показатели, характеризующие качество и безопасность сточных вод (водородный показатель, химическое потребление кислорода (ХПК) и (или) биологическое потребление кислорода), объемный расход и температуру сбрасываемых сточных вод, указанные в ИТС 22.1-2016 [0] и (или) в ИТС НДТ для конкретной отрасли промышленности [0–0]. К сбрасываемым веществам, представляющим опасность для экологии и человека, относятся, например, тяжелые металлы (Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb и др.), источниками которых являются черная и цветная металлургии, добыча твердого и жидкого топлива, горно-обоганительные комплексы, электротехническое производство и др [0].

Учитывая широкий круг предприятий и организаций, имеющих стационарные источники сбросов и обязанных в среднесрочной перспективе создать и ввести в эксплуатацию системы автоматического контроля выбросов и сбросов загрязняющих веществ, актуальной задачей является создание отечественных комплектующих для систем автоматического контроля, например, датчики растворенных в воде веществ. Для экспресс-определения ионов тяжелых металлов перспективными могут являться селективные датчики на основе тонких пленок сульфидов металлов, полученные уральскими учеными путем химического синтеза из водных сред [0–0]. Чувствительность таких сенсоров обусловлена поверхностными эффектами, не заметными в макрообъектах, но которые оказывают влияние на функциональные свойства двухмерных объектов, какими являются тонкие пленки.

Полученные датчики демонстрировали меньшие пределы обнаружения ионов тяжелых металлов в сравнении с аналогами, представленными на рынке, а также способность к определению требуемого иона в присутствии примесей. Простота конструкции, селективность, сохранение чувствительности и работоспособности в условиях загрязненной воды и в широком диапазоне температур позволяют рассматривать тонкопленочные датчики в аппаратном оформлении систем контроля сбросов загрязняющих веществ.

ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», как национальный метрологический институт, ведет разработку метрологического обеспечения автоматических средств измерений и учета показателей выбросов и сбросов загрязняющих веществ, поскольку вопросы, связанные с осуществлением деятельности в области охраны окружающей среды, а также измерения в области охраны окружающей среды, к которым установлены обязательные метрологические требования, относятся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений согласно Федеральному закону от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» [0].

В УНИИМ — филиале ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» ведутся работы в части метрологического обеспечения сбросов в водные объекты, создан прототип системы автоматического контроля и учета сбросов загрязняющих веществ в водные объекты, следующего назначения:

- проведение калибровки (поверки) промышленных анализаторов непрерывного действия, предназначенных для контроля свойств и состава воды;
- проведение испытаний в целях утверждения типа автоматизированных измерительных систем производственного экологического контроля сбросов;
- моделирование точки сброса, проектирование систем производственного экологического контроля сбросов и формирование отчета о результатах его осуществления.

В первую очередь принято решение моделирования системы и разработки метрологического обеспечения для объектов крупных производственных предприятий. Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых осуществляется обязательный постоянный автоматический контроль, приводится в ИТС 8–2015 «Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях» [0]. Среди них и ионы тяжелых металлов, регистрацию концентрации которых планируется проводить с использованием специально изготовленных датчиков на основе тонких полупроводниковых пленок сульфидов металлов.

При испытаниях отдельных компонентов системы для оценки характеристик точности, а также обеспечения прослеживаемости результатов измерений характеристик состава воды применяется Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176–1–2010 [0], который в свою очередь имеет метрологическую прослеживаемость к единицам величин, воспроизводимым Государственным первичным эталоном единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176–2017 [0].

ЛИТЕРАТУРА

1. Об охране окружающей среды: федер. закон Рос. Федерации от 10 января 2002 г. № 7–ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 20 декабря 2001 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 26 декабря 2001 г. (в редакции от 31 июля 2020 г. № 298–ФЗ) // Рос. газета. 2020. 7 августа.
2. Об утверждении Правил создания и эксплуатации системы автоматического контроля выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ: постановление Правительства Рос. Федерации от 13 марта 2019 г. № 262.

3. О требованиях к автоматическим средствам измерения и учета показателей выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ, к техническим средствам фиксации и передачи информации о показателях выбросов загрязняющих веществ и (или) сбросов загрязняющих веществ в государственный реестр объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду: постановление Правительства Рос. Федерации от 13 марта 2019 № 263.
4. ИТС 22.1–2016 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологическое обеспечение. М.: Бюро НДТ, 2016. 533 с.
5. ИТС 1–2015 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство целлюлозы, древесной массы, бумаги, картона. М.: Бюро НДТ, 2015. 465 с.
6. ИТС 26–2017 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство чугуна, стали и ферросплавов. М.: Бюро НДТ, 2015. 478 с.
7. ИТС 44–2017 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство продуктов питания. М.: Бюро НДТ, 2017. 416 с.
8. Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды (обзор литературы)// Астраханский вестник экологического образования. 2013. Т. 23, № 1. С. 182–192.
9. Химический сенсор на основе гидроксидически осажденной пленки PbS для определения свинца в водных растворах / И. В. Зарубин [и др.] // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, № 3. С. 266–272.
10. Применение тонких пленок сульфида свинца, допированных галогенами, для контроля содержания ионов свинца в водных средах / И. В. Зарубин [и др.] // Вода: химия и экология. 2012. № 6. С. 80–85.
11. Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Степановских Е. И. Определение оксида азота полупроводниковыми газовыми сенсорами / В. Ф. Марков [и др.] // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 5. С. 462–465.
12. Применение химически осажденных тонких пленок сульфида свинца в качестве материалов датчиков контроля содержания свинца в водных средах / А. С. Катыхева [и др.] // Водное хозяйство России. 2011. № 4. С. 64–73.
13. Тонкопленочные химические сенсоры на основе AgxPb1-xS для определения в воздушной среде содержания NO2, NO и CO / В. Ф. Марков [и др.] // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 4. С. 410–414.
14. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря .2019 № 496–ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря.
15. ИТС 8–2015 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Очистка сточных вод при производстве продукции (товаров), выполнении работ и оказании услуг на крупных предприятиях.
16. Final report of CCQM-K130 nitrogen mass fraction measurements in glycine /M. Medvedevskikh et al. // Metrologia. 2017. Vol. 54, No. 1A. P. 08004. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/54/1A/08004>.
17. Роль государственного первичного эталона на основе кулонометрии ГЭТ 176 в обеспечении прослеживаемости результатов аналитических измерений / А. В. Собина [и др.] // Альманах современной метрологии. 2018. № 14. С. 26–34.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЦЕЛОСТНОСТИ И ДОСТОВЕРНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ МАССЫ С ВЕСАМИ CUBIS 2

Милокумов В.С., Арбенина Е.Е.

ООО «Сарториус РУС», г. Санкт-Петербург, Россия
e-mail: anna.isakova@sartorius.com

Ключевые слова: весы, измерения массы, достоверность, результаты измерений, управление задачами, идентификация данных, передача данных, протокол измерений

Обеспечение информационной безопасности в настоящее время является одной из наиболее актуальных задач всего государства в целом и каждого предприятия в частности. Восходящий тренд цифровизации промышленности и экономики позволяет существенно повысить производительность труда, но в то же время создает новые вызовы в обеспечении защиты и достоверности данных.

В значительной степени это относится к работе аналитических и исследовательских лабораторий, в том числе и к выполняемым в лабораториях измерениям массы. Компания Sartorius, являясь одним из ведущих мировых производителей весоизмерительного оборудования, нацелена на максимально удовлетворение текущих и перспективных потребностей пользователей. В связи с этим, весы серии Cubis 2, представленные в 2019 году, оснащены рядом функций, обеспечивающих защиту и достоверность результатов измерений.

Термин «достоверность» не имеет однозначного толкования, и в данной работе применяется в значении «правильность результата измерения, отсутствие ошибок, обеспеченное техническими средствами и подтвержденное документально».

Целью настоящей работы является выявление основных источников угроз для обеспечения защиты и достоверности результатов лабораторных измерений массы и возможности их устранения при помощи весов Cubis 2.

По результатам проведенного анализа был выявлен ряд факторов, влияющих на достоверность результатов измерений. Данные факторы были классифицированы в зависимости от источника их возникновения, в 4 группы:

- связанные с источником данных, к ним относится идентификация оператора, прибора, времени проведения измерений и объекта измерений.

- связанные с корректностью измерительной процедуры, в том числе: своевременная юстировка чувствительности, горизонтальность установки, центральное расположение нагрузки, воздействие вибрации, воздействие статического электричества, корректное выполнение измерительной процедуры;

- связанные с фиксацией и передачей данных, в частности: время фиксации, человеческий фактор при фиксации данных, потери и искажение данных при передаче;

- связанные с хранением и воспроизведением данных, а именно: ограничения по сроку и объему хранения данных, а также утеря данных в результате технических сбоев или действий пользователей и корректное воспроизведение хранимых данных.

Следующим этапом работы была оценка технических решений, реализованных в лабораторных весах серии Cubis 2 компании Sartorius, на предмет их достаточности для обеспечения достоверности результатов измерений с учетом воздействия вышеперечисленных факторов.

В результате было установлено следующее.

Система управления пользователями, реализованная в весах Cubis 2, позволяет создать учетные записи для каждого оператора, настроить уровни доступа для каждого оператора или групп, а приложение «Электронная подпись» позволяет однозначно идентифицировать

оператора, выполнившего те или иные измерения. Приложение «Контрольный журнал» фиксирует все действия пользователей в энергонезависимой памяти.

Функция «ISO/GLP-протокол» включает в каждый протокол измерений данные об измерительном приборе, дате и времени измерения.

Приложение для печати штрих-кодов (с поддержкой QR-кодов) позволяет кодифицировать результаты измерений или другие данные, например, идентификатор образца, с целью автоматизации их учета в процессе хранения, перемещения и применения в лаборатории, обеспечивая таким образом повышение производительности труда и сокращая риск ошибки.

Функция управления задачами позволяет создавать измерительные задачи на основе встроенных приложений, в том числе предварительно задать до 6 идентификаторов для каждого образца и партии образцов.

Система автоматической внутренней калибровки и юстировки чувствительности isoCAL осуществляет непрерывный мониторинг температуры весовой ячейки, и при необходимости в автоматическом режиме выполняет юстировку. Аналогичным образом система Q-level контролирует горизонтальность установки.

Система Q-Rap измеряет крутящий момент, возникающий вследствие нецентрального положения нагрузки, и компенсирует возникающую вследствие этого погрешность.

4-уровневые фильтры вибраций и времени отклика, а также настройки времени и диапазона стабилизации, позволяют скомпенсировать воздействие вибрации и обеспечить точные результаты измерений в нестабильных условиях.

Встраиваемый в аналитическую витрину «I» ионизатор может быть настроен на автоматический запуск, исключая возможность воздействия статического электрического заряда на результаты измерений.

Программное обеспечение весов, работающее по принципу индивидуальных измерительных задач на основе предустановленных приложений, позволяет предварительно настроить измерительный процесс. В результате оператор получает пошаговые инструкции по выполнению задачи, тем самым минимизируется риск совершения ошибки в процессе измерения.

По результатам выполнения измерения формируется протокол, который затем сохраняется на носители (бумажные или электронные) в соответствии с выбранными профилями печати. Поддерживается не редактируемый формат PDF. Каждый сохраненный файл протокола сопровождается расчетом контрольной суммы MD5. При передаче данных по локальной сети используется зашифрованный протокол передачи данных HTTPS. Таким образом, изменение данных в процессе их фиксации и передачи невозможно.

Функция «Алиби-память» автоматически сохраняет все результаты измерений во внутренней энергонезависимой памяти весов, полностью защищенной как от намеренных изменений, так и от ошибок вследствие технических сбоев, например, при внезапном отключении электроэнергии.

Исходя из вышесказанного, был сделан следующий вывод: комплекс технических решений, реализованный в весах Cubis 2 компании Sartorius, позволяет гарантировать безошибочное получение, фиксацию, идентификацию, передачу и хранение результатов измерений, обеспечивая тем самым их достоверность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Весы Cubis MCA. Руководство по эксплуатации. Sartorius Lab Instruments GmbH & Co. KG, Геттинген, 2019 г.

О МЕТРОЛОГИЧЕСКОМ ОБЕСПЕЧЕНИИ ГАЗОВЫХ КАЛОРИМЕТРОВ И АНАЛИЗАТОРОВ ЧИСЛА ВОББЕ

Мишина К.А., Корчагина Е.Н., Казарцев Я.В., Колобова А.Н.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Y.V.Kazartsev@vniim.ru

Ключевые слова: энергия сгорания, число Воббе, газовая калориметрия, газовая хроматография

В связи с повышением внимания к экологическим проблемам, в мире усиливается интерес к вопросу эффективного использования источников энергии. В различных областях промышленности ставятся задачи более полного использования как самих традиционных видов топлив, так и побочных продуктов их производства и переработки, таких как коксовый и доменный газы, попутный нефтяной газ, метан газовых шахт и т.д. В настоящее время рост использования газовых топлив составляет в среднем 1,8 % в год и по прогнозу продолжится, в основном за счет потребления в странах со строгими экологическими нормами [1]. В сравнении с другими видами топлив природный газ обладает существенным преимуществом, объединяя высокое энергосодержание и эффективность использования с низкими выбросами оксидов углерода и азота, а также почти полным отсутствием загрязнения окружающей среды частицами золы и соединениями серы.

Масштабные исследования в области создания возобновляемых источников энергии позволили разработать способы, позволяющие извлекать низко- и высококалорийные горючие газы, включая биогаз, из отходов сельскохозяйственной, бумажной и других видов промышленности. Проведенный анализ показал, что такое газовое топливо существенно отличается по энергии сгорания и компонентному составу от природного газа. Кроме того, так как состав и качество такого газа подвержено колебаниям как в долгосрочном, так и в краткосрочном периоде, особое внимание необходимо уделить взаимозаменяемости такого топлива, чтобы сохранить эффективность и избежать увеличения выбросов и нанесения ущерба оборудованию при его сжигании.

Основная характеристика взаимозаменяемости топлива – число Воббе – отражает информацию о тепловой нагрузке в системе, поскольку газы с разным компонентным составом и энергией сгорания, но одинаковым числом Воббе, имеют одинаковую тепловую мощность и могут применяться без замены горелочных устройств.

Число Воббе (высшее $W_{\text{высш}}$ или низшее $W_{\text{низш}}$) определяется как отношение энергии сгорания (высшей $H_{\text{высш}}$ или низшей $H_{\text{низш}}$) к корню из относительной плотности d (формула 1).

$$W_{\text{высш/низш}} = \frac{H_{\text{высш/низш}}}{\sqrt{d}} \quad (1)$$

Низшая теплота сгорания $H_{\text{низш}}$ может быть вычислена в соответствии с ISO 6976 – расчетным методом определения энергии сгорания и других свойств газа на основе его компонентного состава, обычно определяемого при помощи газового хроматографа – или определена экспериментально калориметрическими методами измерений, описанными в ISO 15971. В сравнении с ISO 6976 калориметрические методы имеют некоторые преимущества, существенные при анализе нетрадиционных газовых топлив: отсутствие ограничений по содержанию компонентов (например, этана и водорода), меньшие неопределенность и время отклика, а также экономичность и простоту обслуживания и калибровки [2].

На текущий момент в промышленности применяются различные типы измерительного оборудования для определения энергии сгорания и числа Воббе, принцип действия которого

основан на калориметрических методах. Международные стандарты ISO 15971 и OIML R 140 описывают классификацию и нормативные требования к его точности (таблицы 1 и 2).

Таблица 1. Максимально допустимые погрешности измерений в соответствии с ISO 15971 [3]

Класс СИ	0	1	2	3
$H_{\text{высш}}$	$\pm 0,1 \%$	$\pm 0,1 \text{ МДж/м}^3 (\sim 0,25 \%)$	$\pm 0,2 \text{ МДж/м}^3 (\sim 0,5 \%)$	$\pm 0,5 \text{ МДж/м}^3 (\sim 1 \%)$

Таблица 2. Максимально допустимые погрешности измерений в соответствии с OIML R 140 [4]

Класс точности	A	B	C
Энергосодержание	$\pm 1,0 \%$	$\pm 2,0 \%$	$\pm 3,0 \%$
$H_{\text{высш}}$	$\pm 0,5 \%$	$\pm 1,0 \%$	$\pm 1,0 \%$

Характеристики некоторых рабочих средств измерений, прошедших процедуру испытаний в целях утверждения типа в РФ, представлены в таблице 3.

Таблица 3. Обзор средств измерений энергии сгорания и числа Воббе

СИ	Измеряемая величина	Диапазон измерений	Пределы допускаемой погрешности измерений, %
9610, Cosa Xentaur Corporation	$W_{\text{низш/высш}}$ $H_{\text{низш/высш}}$	1 – 95 МДж/м ³	$\pm 1,0$
	d	0,1 – 3,0	$\pm 0,6$
NKS, ООО Теплофизические приборы	$H_{\text{низш}}$	25 – 41 МДж/м ³	$\pm 0,3$
RBM 2000, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$W_{\text{низш/высш}}$ $H_{\text{низш/высш}}$	3 – 100 МДж/м ³ 28 – 40 МДж/м ³	$\pm 1,0$ $\pm 0,6$
	плотность, ρ	0 – 2 кг/м ³	$\pm 1,0$
	Gas-lab Q1, Elster GmbH	$H_{\text{низш/высш}}$ плотность, ρ	30,4 – 47,2 МДж/м ³ 0,71 – 0,97 кг/м ³
CWD 2000, UNION Instruments GmbH	$H_{\text{низш}}$	2,5 – 50,0 МДж/м ³	$\pm 1,0$
	$W_{\text{низш}}$	2,5 – 55,5 МДж/м ³	$\pm 1,0$
CWD 2005, UNION Instruments GmbH	$H_{\text{низш/высш}}$	3,0 – 5,0 МДж/м ³	$\pm 1,0$
		12,5 – 21,0 МДж/м ³	
WI, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$H_{\text{низш}}$	2,5 – 55,5 МДж/м ³	$\pm 1,5$
	$W_{\text{низш}}$	2,5 – 56,0 МДж/м ³	$\pm 1,0$
KSNG-05, ООО Теплофизические приборы	$H_{\text{низш}}$	25 – 50 МДж/м ³	$\pm 0,5$
		31,8 – 39,8 МДж/м ³	$\pm 0,45$
EMC 500, RMG Messtechnik GmbH	$H_{\text{низш/высш}}$	30,2 – 47,2 МДж/м ³	$\pm 0,5$
	плотность, ρ	0,65 – 1,3 кг/м ³	$\pm 0,5$
66, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$H_{\text{высш}}$	32 – 42 МДж/м ³	$\pm 0,5$
WIM 9900, Horbe Instruments B.V.	$W_{\text{низш}}$	40 – 60 МДж/м ³	$\pm 2,0$
	d	0 – 2	$\pm 0,2$
WIM Compas	$W_{\text{низш/высш}}$	0 – 90 МДж/м ³	$\pm 1,0$
	$H_{\text{низш/высш}}$		$\pm 0,7$
	d	0,5 – 1,7	$\pm 1,0$

*при специальной калибровке

Качество результатов, получаемых с применением этих средств измерений, существенно зависит от их градуировки и/или калибровки, но возможности для выполнения этих процедур ограничены. В ISO 15971 в качестве градуировочных/калибровочных стандартов предложены чистый метан, газовые смеси со значением энергии сгорания, полученным расчетным методом, и газы, аттестованные при помощи эталонных калориметров. Первые два варианта неоптимальны для оборудования, применяющегося в диапазоне, отличном от природного газа. Предпочтительным является третий вариант, так как

обеспечивает меньшую неопределенность измерений и прямую прослеживаемость к национальному эталону единицы энергии сгорания.

На текущий момент метрологическое обеспечение средств измерений в области газовой калориметрии осуществляется с применением рабочих эталонов, разработанных во ВНИИМ и используемых для поверки, калибровки и испытаний в целях утверждения типа. Эти средства не в полной мере обеспечивают потребности промышленности в доступных градуировочных/калибровочных стандартах с аттестованным значением энергии сгорания, которые могут быть использованы для периодической градуировки оборудования и контроля качества.

Для решения этой проблемы во ВНИИМ лабораторией калориметрии совместно с лабораторией научных исследований в области газоаналитических измерений была начата разработка набора стандартных образцов (СО) низшей объемной энергии сгорания на основе эталонов сравнения, компонентный состав которых аттестован и прослеживается к ГЭТ 154 «Государственному первичному эталону единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах».

Проведенный анализ характеристик рабочих СИ позволил определить технические характеристики исходных материалов и установить метрологические требования к разрабатываемому СО, приведенные в таблицах 4 и 5.

Таблица 4. Технические характеристики исходных материалов

Индекс СО в наборе	Исходное вещество		
	Основной определяемый компонент	Номер ГСО	Интервал допускаемых аттестованных значений основного определяемого компонента, молярная доля, %
НОТС-ВНИИМ-Н2	Водород (H ₂)	ГСО 10768-2016	от 99,95 до 99,9995
НОТС-ВНИИМ-СН4	Метан (СН ₄)		от 99,95 до 99,999
НОТС-ВНИИМ-С2Н6	Этан (С ₂ Н ₆)		от 99,90 до 99,999
НОТС-ВНИИМ-С3Н8	Пропан (С ₃ Н ₈)		от 99,80 до 99,999

Таблица 5. Наименование аттестуемой характеристики, интервал допускаемых аттестованных значений и допускаемые значения расширенной неопределенности СО (НОТС-ВНИИМ)

Индекс СО в наборе	Аттестованное значение низшей объемной энергии сгорания, $H_{inf}^{25/20}$, МДж/м ³ *	Относительная расширенная неопределенность (U)** при коэффициенте охвата k = 2, %
НОТС-ВНИИМ-Н2	10,030 – 10,260	0,3
НОТС-ВНИИМ-СН4	33,350 – 33,580	
НОТС-ВНИИМ-С2Н6	59,740 – 59,980	
НОТС-ВНИИМ-С3Н8	86,230 – 86,470	

Примечания:

* – верхний индекс обозначает условия, к которым приведено аттестованное значение – стандартные условия сгорания: температура 25 °С (298,15 К) и давление 101,325 кПа, и стандартные условия при приведении объема газа: температура 20 °С (293,15 К) и давление 101,325 кПа.

** – соответствует относительной погрешности при доверительной вероятности (P=0,95).

Для определения аттестованного значения энергии сгорания применяются созданные в 2017 году установки УСВГ и УСНГ из состава ГЭТ 16 «Государственного первичного эталона единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания», с диапазоном измерений от 3 до 90 МДж/м³ и расширенной неопределенностью до 0,4 %. Чистота исходных материалов, а также их однородность и стабильность тщательно контролируются с использованием оборудования из состава ГЭТ 154 в соответствии с процедурами, применяемыми при производстве эталонов сравнения. Относительная

плотность и, следовательно, число Воббе, для каждого чистого газа может быть вычислена по уравнениям состояния, приведенным в стандартах ГСССД.

На текущий момент завершена стадия разработки представленного набора СО. Утверждение типа СО запланировано на конец 2020 года.

ЛИТЕРАТУРА

1. Global gas report 2018. – URL: http://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/gas_naturale/global-gas-report/global_gas_report_2018.pdf (дата обращения 23.10.2020).
2. Review of impacts of gas qualities with regard to quality determination and energy metering of natural gas 2019. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6501/aaef4>. (access date 23.10.2020).
3. ISO 15971:2008 Natural gas – Measurement of properties – Calorific value and Wobbe index. URL: <https://www.iso.org/standard/44867.html> (дата обращения 23.10.2020).
4. OIML R 140 Measuring systems for gaseous fuel 2007. URL: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r140-e07.pdf (дата обращения 23.10.2020).

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТИПОВ СО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Непомилуев А.М., Казанцев В.В., Шипицын А.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
e-mail: kazantsev@uniim.ru

Ключевые слова: стандартные образцы, термический анализ, удельная энтальпия, удельная теплоемкость, теплота фазовых переходов

Стандартные образцы (СО) утверждённого типа теплофизических свойств являются традиционным средством обеспечения единства измерений в различных видах термического анализа. Одними из основных параметров, измеряемых при термическом анализе различных веществ являются температура и энтальпия (теплота) фазовых превращений, удельная теплоёмкость. Калибровку и поверку средств измерений по температуре и энтальпии осуществляют с помощью СО температуры и теплоты плавления. При этом необходимо иметь СО различных типов на основе материалов, отличающихся температурой и энтальпией фазовых превращений. Признанный мировой лидер в производстве термоаналитического оборудования Netzsch Geratebau GmbH (Германия) предлагает своим пользователям 24 наименования различных материалов для калибровки и градуировки производимых СИ, которые охватывают практически весь интервал температуры и удельной энтальпии. В него входят как металлы, так и неметаллы – по 12 наименований каждого типа.

В "УНИИМ " было разработано 9 типов ГСО теплофизических свойств на основе корунда, хлористого калия, нержавеющей стали, галлия, индия, олова, цинка, сурьмы и молибдена. Сопоставление характеристик изготавливаемых ГСО с зарубежными СО [1,2] показывает, что аттестованные характеристики СО согласуются в пределах заявленных неопределенностей измерений. Разработана технология изготовления СО, удовлетворяющая требованиям заказчиков по форме и весу СО и обеспечивающая однородность и стабильность аттестованных характеристик.

В настоящее время УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им Д.И.Менделеева» выполняет работу по разработке ГСО температуры и энтальпии фазовых превращений на основе висмута, алюминия, серебра, золота, а также CsCl, Ag₂SO₄, BaCO₃ что позволит продолжить дальнейшее совершенствование системы передачи единиц от первичных эталонов средствам измерений при испытаниях, поверке, калибровке средств измерений, аттестации методик (методов) измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Казанцев В.В., Черепанов В.И., Сенникова В.Н. Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ и материалов// Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 66-70.
2. Gatta G.D., Richardson M.J., Sarge S.M., Stolen A.S. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry // Pure and Applied Chemistry. 2006. Vol.78, №7, p. 1455-1476. DOI: 10.1351/pac200678071455.

ТРЕБОВАНИЯ К СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ В СООТВЕТСТВИИ С ISO/IEC 17025

Оганян Н.Г.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»), г.п. Менделеево, Московская область, Россия
e-mail: oganyan@vniiftri.ru

В основе широкого спектра социально-экономической деятельности человека лежат измерения в области химии и биологии. Ежедневно проводятся тысячи подобных измерений, от точности и достоверности которых зависят принятые решения о безопасности пищевых продуктов, о состоянии здоровья людей и животных, об экологии и др. Немаловажное значение имеют они не только в масштабах одной страны, но и на мировом рынке в процессе минимизации технических барьеров в торговле. Поэтому концепция «протестировано один раз, признано повсеместно» становится все более и более важной. В современном мире наилучшими могут считаться результаты тех измерений, которые сопоставимы в пространстве и во времени. А точность и надежность этих измерений в решающей степени зависят от компетентности персонала, проводящего измерение, от выбранных методов/методик измерений, от прослеживаемости используемых средств измерений и стандартных образцов до соответствующих первичных эталонов единиц. Общие требования, предъявляемые к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий, независимо от области измерений, описаны в международном стандарте ISO/IEC 17025 [1]. Однако, измерения в области химии и биологии имеют свою специфику и крайне отличаются от традиционных физических. С целью адаптации описанных в стандарте технических требований к сфере химии и биологии разрабатывают и продолжают разрабатываться Рекомендации различными международными организациями, специализирующимися в данной области, для однозначного толкования этих требований как персоналом измерительных лабораторий во всех уголках мира, так и техническими экспертами, проводящими оценку компетентности этих лаборатории на соответствие требованиям ISO/IEC 17025.

В настоящей работе подробно рассматриваются требования ISO/IEC 17025, предъявляемые к стандартным образцам, на основе анализа Рекомендаций, разработанных такими организациями, как: Международная организация по аккредитации лабораторий (ILAC); Сотрудничество по международной прослеживаемости в аналитической химии (CITAC); Международный союз теоретической и прикладной химии (IUPAC); Центр аналитической химии в Европе (EURACHEM) [2-7].

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 17025:2017 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories // ISO. Available from: <https://www.iso.org/standard/66912.html>.
2. EURACHEM/CITAC Guide: Traceability in chemical measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. 2nd Edition (in Eng.). 2019. Available from: www.eurachem.org.
3. EURACHEM/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry - An Aid to Accreditation, 3rd Edition. 2016. Available from: www.eurachem.org.
4. Kuselman I., Pennecci F., Burns C., Fajgelj A., de Zorzi P. IUPAC/CITAC Guide: Investigating out-of-specification test results of chemical composition based on metrological concepts (IUPAC Technical Report). Pure Appl. Chem. Vol. 84, №. 9. P. 1939-1971. <http://dx.doi.org/10.1351/PAC-REP-11-10-04>.
5. EURACHEM/CITAC Guide CG2: Quality Assurance for Research and Development and Non-routine Analysis. 1998. Available from: <https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/rdguide.pdf>.
6. ILAC-G8:09/2019: Guidelines on decision rules and statements of conformity. Available from: https://www.eurachem.org/images/stories/workshops/2019_11_MU/pdf/PL3-03_ILAC_G8_intro_daSilva.pdf.
7. ILAC P 10:01/2013: ILAC Policy on the traceability of measurement results. Available from: https://www.kral.at/fileadmin/data/files/services/International_Laboratory_Accreditation_Cooperation_ILAC-P10.pdf.

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ МЕТОДОВ И СРЕДСТВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Прокунин С.В., Щипунов А.Н., Добровольский В.И.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»), г.п. Менделеево, Московская область, Россия
e-mail: prokunin@vniiftri.ru

Ключевые слова: рН, первичный эталон, сличения, буферный раствор, водородный показатель, стандарт-титры

В основе системы метрологического обеспечения электрохимических измерений находится Государственный первичный эталон рН (ГЭТ 54), от которого значения рН передаются рабочим эталонам рН 1, 2, 3-го разрядов и средствам измерений (рН-метрам и измерительным электродам). Значения рН воспроизводятся эталонными растворами, контроль параметров которых проводится эталонными измерительными установками, по методикам соответствующим рекомендациям МОЗМ [1] и ИЮПАК [2].

В 2019 году во ФГУП «ВНИИФТРИ» проведено совершенствование Государственного первичного эталона показателя активности рН ионов водорода в водных растворах с присвоением ему регистрационного номера ГЭТ 54-2019. Совершенствование системы метрологического обеспечения в области рН-метрии, проведено с учетом комплексного развития науки и техники, а также основных отраслей промышленности.

Актуальность совершенствования эталона обусловлена необходимостью разработки метода и средств воспроизведения, хранения и передачи показателя рН активности ионов водорода в сильнокислотном диапазоне рН от 0 до 1,0, для метрологического обеспечения средств измерений, включая медицинское оборудование, для клинической диагностики желудочно-кишечного тракта человека.

Усовершенствованный Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах предназначен для воспроизведения, хранения и передачи показателя рН активности ионов водорода в водных растворах в диапазоне значений от 0,01 до 12.

Поставленные цели достигнуты введением в состав эталона шести новых мер кислотности со значениями рН, равными 0,01; 0,10; 0,260; 0,528; 1,00 и 1,20, соответственно. Меры приготавливали из очищенной соляной кислоты с добавлением особо чистого хлорида калия. Молярная концентрация мер кислотности находилась в интервале от 1,0 до 0,1 моль/кг, что подтверждалось контрольными измерениями на высокоточной кулонометрической установке.

Государственный первичный эталон обеспечивает воспроизведение показателя рН активности ионов водорода в сильнокислотной области со среднеквадратическим отклонением результата измерений, не превышающим 0,0015 при температуре 25 °С при 10 независимых измерениях, в диапазоне значений рН от 0,01 до 1,0. Неисключенная систематическая погрешность не превышает 0,02 при температуре 25 °С, в диапазоне значений рН от 0,01 до 1,0.

Стандартная неопределенность измерения показателя рН активности ионов водорода в водных растворах, в диапазоне значений рН от 0,01 до 1,0 оцененная по типу А составляет 0,0015, оцененная по типу В составляет 0,0083. Суммарная стандартная неопределенность составляет 0,0084. Расширенная неопределенность составляет 0,0168 при коэффициенте охвата $k = 2$.

Сравнение характеристик эталонов с зарубежными аналогами приведено в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение эталонов pH зарубежных национальных метрологических институтов

	ГЭТ 54-2011	ГЭТ 54-2019	NIST (США)	NMIJ (Япония)	NIMT (Тайланд)
Диапазон pH	1 - 12	0,01 - 12	1,2 - 12	1,18 - 12	1,00 - 12
Расширенная неопределенность ($k=2$, $P=0,95$)	0,0024	0,0024 – pH 1 – 12 0,0168 – pH 0,01 – 1,00	0,001	0,003	0,02

На основании данных приведенных в таблице 1, можно утверждать, что Государственный первичный эталон pH ГЭТ 54-2019 соответствует лучшим мировым аналогам.

Заключительным этапом работы стал пересмотр государственной поверочной схемы для средств измерения pH, которая является основой для создания системы обеспечения единства измерений в области pH-метрии как в России, так и в странах СНГ. Схема учитывает состояние и ближайшую перспективу развития pH-метрии в России. Она составлена таким образом, что для каждого измерительного прибора установлен порядок и способ соподчинения в единой государственной системе поверок.

Необходимость в пересмотре документа на поверочную схему связана с возникновением потребности метрологического обеспечения нового парка средств измерений pH, отличающихся прежде всего высокой точностью, во многих отраслях науки и производства: в клинической лабораторной диагностике, микробиологии, производстве лекарств, пищевых продуктов, косметических средств и т.д.

Выводы по проведенной работе:

1. Усовершенствован Государственный первичный эталон показателя pH активности ионов водорода в водных растворах ГЭТ 54.
2. Метрологические характеристики усовершенствованного эталона ГЭТ 54 удовлетворяют требованиям к метрологическим характеристикам необходимым для поверки всего парка средств измерений pH используемого на территории Российской Федерации.
3. Совершенствование ГЭТ 54 позволило обеспечить единство измерений водородного показателя в сильнокислотной области диапазона pH от 0,01 до 1,0.
4. Внедрено 6 новых значений мер кислотности (0,01; 0,1; 0,260; 0,528; 1,00; 1,20).
5. Усовершенствованный ГЭТ 54 соответствует лучшим мировым аналогам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Measurement of pH. Definition, standards and procedures / Buck R. P. et all. // Pure Appl. Chem. 2002. Vol. 74, № 11. P. 2169–2200. <https://doi.org/10.1201/b10501-77>.
2. OIML R 54: 1981 (E) pH SCALE for AQUEOUS SOLUTIONS // Международная организация законодательной метрологии [сайт]. URL: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r054-e81.pdf.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДНК КАК СРЕДСТВО ОБЕСПЕЧЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Рунов А.Л., Курчакова Е.В., Вонский М.С.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
ORCID: 0000-0001-9496-4414, e-mail: a.l.runov@vniim.ru

Ключевые слова: стандартный образец; ДНК; полимеразная цепная реакция в реальном времени; ПЦР-РВ

Измерения нуклеиновых кислот устойчиво вошли в практику клинической лабораторной диагностики, ветеринарной медицины, санитарного контроля и тестирования ГМО в агропромышленном сырье, продуктах питания и кормах. Для выполнения этих измерений в аналитических лабораториях Российской Федерации работают тысячи ПЦР-анализаторов, причём значительное число их – в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и требуют поверки.

Анализ нуклеиновых кислот подразумевают как исследование качественного свойства – последовательности нуклеотидов, составляющих цепочку ДНК/РНК, так и измерение содержания специфических фрагментов нуклеиновых кислот, абсолютное или относительное. Задача определения последовательности нуклеотидов решается методом секвенирования. Данный метод подразумевает наличие ошибок прочтения, частоту и вероятность которых можно охарактеризовать количественно. Мировая практика подразумевает использование стандартных образцов геномной ДНК, охарактеризованных по последовательности нуклеотидов, для определения показателей точности существующих секвенаторов.

Количественное определение содержания специфических фрагментов ДНК производится с помощью методов, в основе которых лежит использование полимеразной цепной реакции (ПЦР). В подавляющем большинстве практических приложений используется ПЦР в реальном времени (ПЦР-РВ) – метод, позволяющий количественно оценить содержание специфического фрагмента ДНК в исследуемой пробе.

Так как ПЦР-РВ является относительным методом, использование наборов для количественного определения ДНК-мишеней требует применения стандартных образцов. Обычно в качестве таких стандартных образцов выступают калибраторы, предоставляемые производителем тест-систем, которые не имеют никакого формального статуса, а приписанные им количественные характеристики не обеспечивают метрологической прослеживаемости приписанных им значений к государственным эталонам. Это приводит к тому, что результаты измерений, выполненных в разных лабораториях с использованием разных наборов, могут быть не сопоставимы между собой.

Широкий круг задач, решаемых с помощью измерений ДНК, требует создания большого числа стандартных образцов, аттестованных как по последовательности нуклеотидов, так и по содержанию специфических фрагментов ДНК.

Единственным государственным стандартным образцом ДНК, производимым в настоящее время в Российской Федерации, является ГСО 9866-2011 – Стандартный образец состава ДНК сои (комплект ГМ-сои ВНИИМ), разработанный ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в 2011 году. ГСО аттестован по массовой доле ДНК генетически модифицированной сои линии 40-3-2 в ДНК натуральной сои и состоит из трех флаконов, содержащих растворы ДНК сои с массовыми долями ГМ сои 50 г/кг, 10 г/кг и 1 г/кг соответственно. Данный ГСО используется в основном для поверки амплификаторов для ПЦР-РВ, хотя он также может применяться при количественном анализе на наличие ГМО в

сое (линии GTS 40-3-2) для внутрилабораторного контроля качества и обеспечения прослеживаемости к государственному первичному эталону ГЭТ 208. Применение ГСО 9866-2011 позволяет относить амплификаторы для ПЦР-РВ к средствам измерений, что недостаточно: широкое применение метода ПЦР-РВ требует аттестации стандартных образцов для количественного анализа различных ДНК-мишеней. При этом многообразии подлежащих анализу биологических объектов требует создания большого пула государственных стандартных образцов, посредством которых может быть обеспечена метрологическая прослеживаемость результатов рутинных измерений ДНК.

В настоящее время в качестве кандидатного референтного метода измерений содержания специфических нуклеотидных последовательностей ДНК рассматривают цифровую ПЦР (цПЦР). Именно цПЦР используется для аттестации СО ДНК ведущими метрологическими институтами мира. Использование установки для капельной цПЦР позволило ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» успешно пройти ключевые международные сличения рабочей группы по анализу нуклеиновых кислот КККВ МБМВ К86.с и подтвердить измерительные возможности Российской Федерации в области анализа нуклеиновых кислот. Это позволяет вести разработку стандартных образцов ДНК, и обеспечивать их признание на международном уровне.

В настоящее время лидерами в производстве СО ДНК, аттестованных по числу копий, выступают NIST (США), NIBSC (Великобритания), JRC (ЕС) и NIM (Китай). В Российской Федерации аналога СО ДНК, аттестованного по счетной концентрации специфических фрагментов ДНК не существует. ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» проводит разработку нового СО на основе ДНК человека – ГСО HeLa-ВНИИМ с аттестованными характеристиками счетной концентрации числа копий специфических фрагментов в составе генома человека, а также отношении числа копий специфических фрагментов ДНК. СО представляют собой раствор ДНК, выделенных из клеток линии HeLa в буфере TE (10 mM Трис, 1 mM ЭДТА, pH 8). Клетки HeLa представляют собой опухолевые клетки человека, содержащие в составе генома интегрированную последовательность генома вируса папилломы человека 18 типа. Геном клеток HeLa охарактеризован, данная клеточная линия является стабильной и хранится в большинстве банков клеток в мире. Выделенная и очищенная ДНК клеток HeLa может быть аттестована по содержанию специфических фрагментов ДНК методом цПЦР. Наличие в геноме фрагмента ДНК ВПЧ-18 позволяет использовать разрабатываемый СО для контроля качества лабораторной диагностики ВПЧ-18.

Нами показано, что содержание специфических фрагментов выбранного набора генов соответствует их количественному содержанию в геноме человека, что позволяет использовать разрабатываемый СО в качестве аналога стандартного образца NIST 2372a. SRM NIST 2372a представляет собой раствор геномной ДНК человека, выделенной из клеток периферической крови доноров. Он охарактеризован по счетной концентрации ДНК человека (копий/мкл). Данная характеристика является усредненной по содержанию десяти специфических фрагментов ДНК.

Разрабатываемый СО будет аттестован по общему содержанию ДНК (аналогично SRM 2372a NIST), по отношению числа копий двух фрагментов ДНК (аналогично ГСО 9866-2011) и по счетной концентрации каждого отдельного специфического фрагмента ДНК (нет аналогов). Наличие КИВ в области измерений ДНК и компарирование со стандартным образцом NIST 2372a обеспечивает необходимый уровень метрологической прослеживаемости разрабатываемого СО. Стандартный образец состава счетной концентрации специфических фрагментов ДНК в матрице геномной ДНК человека может быть использован не только для поверки и калибровки анализаторов ДНК, но и применен в судебно-медицинских и клинико-диагностических лабораториях при контроле характеристик анализаторов ДНК.

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ КЛЕТОЧНОГО АНАЛИЗА

Рунов А. Л.¹, Шевченко Н. Н.², Горячая Т. С.^{1,2}, Курчакова Е. В.¹, Вонский М. С.¹

¹ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
ORCID: 0000-0001-9496-4414, e-mail: a.L.runov@vniim.ru

²ФГБУН «Институт высокомолекулярных соединений РАН» (ФГБУН «ИВС РАН»), г. Санкт-Петербург, Россия

³ФГБУН «Институт Цитологии РАН» (ФГБУН «ИнЦ РАН»), г. Санкт-Петербург, Россия

Ключевые слова: стандартный образец, клеточный анализ, пересчет, синтетический СО

Измерения числа клеток, а также клеток, характеризующихся определенными признаками или определенным физиологическим состоянием, являются предметом клеточного анализа – одного из недавно выделенных направлений биоанализа в метрологии. Данный вид измерений широко используется в лабораторной медицине, особое внимание к нему привлекло развитие клеточных технологий в области заместительной клеточной терапии в регенеративной медицине. Клетка как элементарная единица живого является сложным многопараметрическим объектом, описание которого возможно с использованием упрощенных моделей, а количественные измерения требуют разработки адекватных стандартных образцов.

В связи с необходимостью обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений в клеточном анализе, в 2015 году из состава Рабочей группы по биоанализу КККВ МБМВ была выделена Рабочая группа по Клеточному Анализу (РГКА). Задачей РГКА является обеспечение достоверности и глобальной сопоставимости клеточных измерений, включая измерения числа клеток и определение их функциональных свойств в сложных матрицах и смесях. С этой целью в формате РГКА уже проведен ряд пилотных сличений, участники которых отработывали технологии идентификации и подсчета интактных эукариотических клеток, фиксированных на подложках (CCQM P123), клеток, экспрессирующих определенные поверхностные биомаркеры (CCQM P102, P165).

В связи со сложностью клетки как живой системы, взаимодействующей с меняющимся окружением, количество измеряемых параметров для нее может быть очень велико. Одной из задач РГКА является определение приоритетных направлений, для которых необходима первоочередная разработка СО и референтных методов. Одним из таких направлений клеточного анализа принят пересчет клеток – базовая процедура, без стандартизации которой невозможно метрологическое обеспечение более сложных методов. Это может быть простой пересчет однотипных объектов (применяемый, например, при определении степени загрязнения питьевой воды кишечной палочкой) Для исследования измерительных возможностей НМИ в данной области запланированы сличения на основе подготовленного NIM Китая материала, содержащего кишечную палочку в воде, идут сличения P214 по пересчету клеток в суспензии. Данное направление включает пересчет и отбор клеток, экспрессирующих определенные поверхностные факторы – подобные измерения используют в клеточной терапии для отбора определенных типов клеток. Проведен первый раунд пилотных сличений CCQM P165 по подсчету CD34+ клеток; в ближайшем будущем запланированы пилотные сличения по дифференциальному подсчету CD4+ и CD8+ клеток (номер не присвоен).

Пересчет клеток может производиться как непосредственно оператором (под микроскопом, в камере Горяева или гемоцитометре), так и с помощью автоматических систем (автоматический гемоцитометр или проточный цитофлюориметр). При этом для контроля

качества необходимы СО, способные обеспечить точность пересчета клеток. Поднимается вопрос о сопоставимости результатов измерений, полученных различными методами.

Существующие СО для клеточного анализа обычно изготавливают на основе живых лиофилизированных клеток. Подобные СО перед использованием необходимо «восстановить» – развести специальным буфером и немедленно использовать. Клетки непосредственно после перевода в суспензию начинают погибать, что сказывается на аттестованных характеристиках СО. В настоящее время проходят пилотные сличения РГКА ССQM P214, в цели которых входит определение пригодности лиофилизированных клеток крови в качестве СО, сравнение различных методов пересчета клеток и исследование составляющих бюджета неопределенности для клеточных измерений.

Также существуют СО определенных типов клеток, стабильных в течение относительно долгого периода времени (до 3х месяцев). Это, например, ГСО 10669-2015 – Стандартный образец состава форменных элементов крови-гематологический контроль (комплект ГК-ВНИИМ), производимый ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Он представляет собой суспензию, состоящую из лейкоцитов, эритроцитов и гемоглобина животных в плазме донорской крови. Данный СО стабилен в течение 3х месяцев и может быть использован для поверки и калибровки гематологических анализаторов в области здравоохранения и ветеринарии.

РГКА рассматривается вопрос об использовании синтетических СО для решения проблемы нестабильности СО на основе лиофилизированных клеток. ВНИИМ им. Д.И. Менделеева совместно с ИВС РАН в настоящее время разрабатывает СО для клеточного анализа на основе полимерных материалов. СО представляет собой набор синтетических объектов, соответствующих по размеру и линейным свойствам форменным элементам крови: тороиды (эритроциты), сферы (лейкоциты) и элементы сложной формы (тромбоциты). Нами разработана технология изготовления и дифференцировки объектов заданной формы с заданными размерами, в настоящее время проводится аттестация образцов для дальнейшего их использования в пилотных сличениях РГКА. Показана возможность введения в состав синтетических «клеток» флуоресцентных красителей для имитации экспрессируемых поверхностных биомаркеров. Неполным аналогом разрабатываемого СО в мире является кандидатный СО, разрабатываемый в НИМ Китая. Он представляет собой набор синтетических сфер заданного диаметра и не может быть использован для стандартизации подсчета клеток сложной формы. Предлагаемый нами синтетический СО может быть использован в качестве отправной точки для разработки стабильных СО для клеточных измерений.

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСА МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Сергеева А. С.¹, Вострикова Н. Л.², Медведевских М. Ю.¹

¹ Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева» (УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
ORCID: 0000-0001-8347-2633, e-mail: sergeevaas@uniim.ru

² ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М.Горбатова» Российской Академии Наук (ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН), г. Москва, Россия

Ключевые слова: пищевые продукты, стандартные образцы, эталоны, первичные референтные методики измерений, показатели пищевой ценности, показатели идентификации

Для снижения на рынке доли продукции с низкими потребительскими свойствами, в том числе фальсифицированной, распоряжением Правительства Российской Федерации № 1364-р от 29 июня 2016 года была утверждена «Стратегия повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года» [1]. В рамках реализации данной Стратегии сотрудниками УНИИМ-филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» проводятся работы по созданию комплекса метрологического обеспечения для средств и методик измерений показателей идентификации и пищевой ценности продуктов питания и продовольственного сырья.

На сегодняшний день лаборатория метрологии влагометрии и стандартных образцов выпускает более 40 типов стандартных образцов (далее – СО) состава пищевых продуктов, продовольственного сырья и пищевых добавок, необходимых для метрологического обеспечения результатов измерений показателей идентификации пищевой продукции на соответствие требованиям Технических регламентов Таможенного союза (рисунок 1).

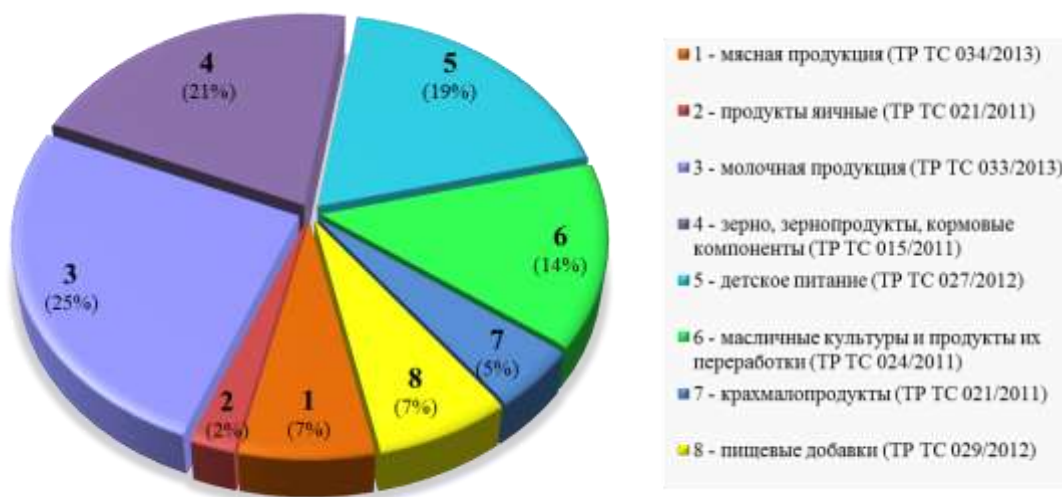


Рис. 1. Стандартные образцы состава пищевых продуктов

Аттестованные характеристики СО состава пищевых продуктов и продовольственного сырья (влага, жир, азот (белок), зола, углеводы) являются прослеживаемыми к Государственному первичному эталону единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твёрдых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017, Государственному вторичному эталону 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, первичным референтным методикам измерений массовой доли жира (ФР.ПР1.31.2019.00001), золы (ФР.ПР1.31.2019.00002), углеводов (ФР.ПР1.31.2019.00005), сырого жира (ФР.ПР1.31.2019.00009) [2]. Аттестованные характеристики СО состава пищевых добавок являются прослеживаемыми к Государственному вторичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208-1-2016. Разработка стандартных образцов проводится в тесном сотрудничестве с другими организациями – специалистами в области пищевой промышленности. Так, например, соразработчиком ГСО 11274-2019/ГСО 11276-2019 СО состава мясных продуктов сублимационной сушки (набор МП-1 СО УНИИМ) является ФГБНУ «ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова», г. Москва, ГСО 11504-2020/ГСО 11505-2020 СО состава молочных продуктов (набор МС-1 СО УНИИМ) – ФГБОУ ВО «УрГЭУ», г. Екатеринбург, ГСО 11337-2019 СО состава цистина – ЗАО «ЛЕКО ЦЕНТР-М», г. Москва, ГСО 11168-2018 СО состава восстановленного молока (ВМ СО УНИИМ) – ООО «ХЕМА» [3, 4].

СО активно используются при проведении испытаний в целях утверждения типа, поверки и калибровки средств измерений, межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ), аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений. Так, начиная с 2019 года с применением СО состава масличных культур и продуктов их переработки было проведено более 300 поверок ЯМР-анализаторов, более 80 ИК анализаторов. С использованием СО состава молока и молочных продуктов и СО состава мясных продуктов поверено более 30 ИК анализаторов пищевых продуктов, внесены в государственный реестр средств измерений утвержденных типов анализаторы молока и молочных продуктов (номера в Госреестре 78730-20, 79313-20).

Концепция разработки СО согласуется с международной моделью пищевого треугольника (АОАС Food Composition Triangle), созданной Ассоциацией аналитических сообществ АОАС [5]. Данная модель (рисунок 2) позволяет распределить все пищевые продукты на девять секторов в зависимости от содержания белков, жиров и углеводов. Для валидации аналитического метода для большинства продуктов, расположенных в одном секторе, достаточно провести исследования для одного или двух пищевых матриц из этого сектора.



Рис. 2. Модель пищевого треугольника

Параллельно с разработкой комплекса метрологического обеспечения УНИИМ проводит работы по признанию на мировом уровне результатов измерений характеристик

состава пищевых продуктов и продовольственного сырья путем участия в международных программах проверки квалификации, пилотных и ключевых сличениях. В 2020 году по результатам успешного участия в международных ключевых сличениях (CCQM-K149) лаборатория метрологии влагометрии и стандартных образцов подтвердила высокую точность получаемых результатов и получила 5 новых строчек калибровочных и измерительных возможностей (СМС) в базе данных Международного бюро мер и весов (МБМВ) по измерению массовой доли азота в сухом молоке, зерне, яичном порошке, зерновых кашах и кормах.

Таким образом, разработанные СО позволяют обеспечить единство измерений показателей идентификации и пищевой ценности пищевых продуктов и продовольственного сырья при установлении соответствия продукции требованиям законодательства о техническом регулировании, а также согласованность результатов измерений, полученных на территории на Российской Федерации, на международном уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стратегия повышения качества пищевой продукции в Российской Федерации до 2030 года: распоряжение Правительства Рос. Федерации от 29 июня 2016 г. № 1364-р.
2. Медведевских М.Ю., Сергеева А.С. Вопросы обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений показателей качества пищевых продуктов и продовольственного сырья // Измерительная техника. 2020. № 3. С. 64-70 . <https://doi.org/10.32446/0132-4713.2020-3-64-70>.
3. About the development of reference materials of meat and meat product composition / M.Yu. Medvedevskikh et all. // Journal of Physics: Conference Series 1420. 2019. 012030. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1420/1/012030>.
4. Медведевских М.Ю., Медведевских С.В., Сергеева А.С., Петухов П.А. Методики идентификации и контроля качества молока и молочных продуктов: особенности разработки и применения в сфере технического регулирования // Законодательная и прикладная метрология. 2020. № 4 (166). С. 13-16.
5. Wise S.A., Phillips M.M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements-a critical review // Anal Bioanal Chem. 2019. V. 411(1). P. 97–127. doi:10.1007/s00216-018-1473-0.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ПРИОРИТЕТНЫХ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МАТЕРИАЛАХ И ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Смирнов В.В., Крылов А.И., Беляков М.В.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
ORCID 0000-0001-7380-4649, e-mail: smirnov@b10.vniim.ru

Ключевые слова: аналитическая химия, аттестация СО, оловоорганические соединения, ВЭЖХ-ИСПМС, масс-спектрометрия, прослеживаемость, экология

В связи с возрастающим вниманием к защите окружающей среды от антропогенных загрязнений, в последнее время значительный интерес направлен на определение в природных объектах, в первую очередь, почвах и донных отложениях оловоорганических соединений. Согласно распоряжению правительства РФ от 30 декабря 2015 года № 2753-р [1] оловоорганические соединения, находящиеся в грунте, включены в перечень загрязняющих веществ, определение содержания которых становится необходимым при проведении дноуглубительных работ. Международный стандарт ISO 23161 [2], предусматривает определение ряда приоритетных оловоорганических соединений в почвах. В соответствии с этим стандартом, градуировочные растворы допускается готовить из чистых коммерческих веществ-аналитов, не имеющих прослеживаемости к каким-либо эталонам. Существующие CRM оловоорганических в различных матрицах (PACS-2, SOPH-1 – NRC, Канада; BCR-462, BCR-477, BCR-646 – IRMM, Бельгия и т.д.) позволяют обеспечить контроль точности выполняемого анализа и прослеживаемость для некоторых из перечня определяемых по ISO 23161, таким образом очевидна необходимость создания стандартного образца смеси основных приоритетных оловоорганических соединений.

Традиционным методом аттестации чистых веществ является метод массового баланса (100% минус примеси). Для этого определяют содержание примесей из основных групп: вода, летучие органические соединения, неорганические соединения и родственные соединения. В процессе определения примесей родственных соединений установлено, что метод высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ВЭЖХ-ИСПМС) является наиболее подходящим для этих целей, так как при проведении пробоподготовки для метода газовой хроматографии с масс-спектрометрией (ГХ-МС), включающей в себя этапы экстракции и дериватизации, часть основного вещества подвергается деградации, с образованием новых родственных примесей, а также имеет место существенное влияние фона, и относительная высокая составляющая неопределенности по типу А. Пример хроматограммы при определении примесей (трифенилолово хлорид), полученной методом ВЭЖХ-ИСПМС, представлен на рисунке 1

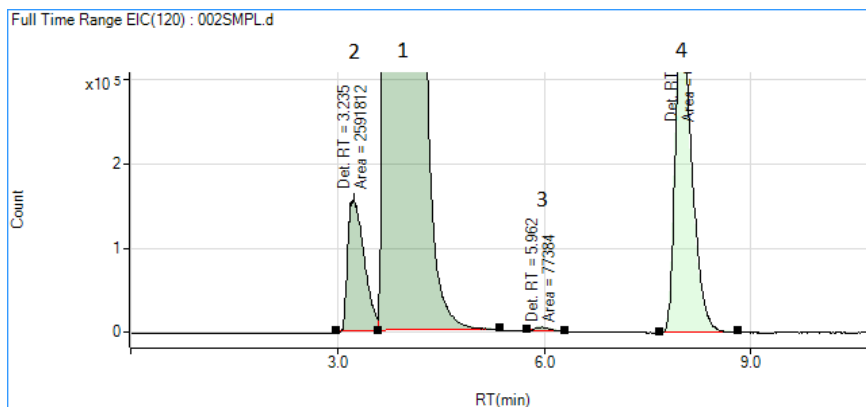


Рис. 1. Пример хроматограммы, полученной методом ВЭЖХ-ИСПМС при определении родственных примесей в трифенилолово хлориде. 1 – трифенилолово хлорид. 2,3,4 – примеси родственных оловоорганических соединений

Для изготовления и аттестации стандартных образцов приоритетных оловоорганических соединений были исследованы и аттестованы чистые оловоорганические вещества. Аттестация чистых веществ проводилась на аппаратуре, входящей в состав государственного первичного эталона ГЭТ 208. Заявленная чистота и результаты аттестации веществ приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Чистота исходных веществ и результаты их аттестации на ГЭТ 208.

Вещество	Коммерческий продукт, заявленная чистота, %	Результаты аттестации	
		Массовая доля основного компонента, %	Расширенная неопределенность, %
Монобутилолово трихлорид	95,0	99,49	0,14
Дибутилолово дихлорид	96,0	95,33	0,76
Трибутилолово хлорид	96,0	98,60	0,24
Монооктилолово трихлорид	-	96,76	0,15
Диоктилолово дихлорид	-	96,36	0,18
Трифенилолово хлорид	95,0	97,29	0,42
Трициклогексиллолово хлорид	95,0	99,19	0,14
Тетрабутилово	93,0	90,80	0,65

В рамках проведенной работы разработаны комплекты документов, изготовлена и выпущена опытная партия стандартных образцов. Стандартные образцы зарегистрированы в государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов под номерами ГСО 11410-2019/ГСО 11411-2019. Характеристики ГСО приведены в таблице 2.

Таблица 2. Метрологические характеристики разработанных государственных стандартных образцов

Номер ГСО	Индекс СО	Наименование аттестованной характеристики	Интервал допускаемых аттестованных (сертифицированных) значений массовой концентрации индивидуальных оловоорганических катионов, мг/см ³	Аттестованное значение массовой концентрации в опытной партии ГСО, мг/см ³
11410-2019	7ООС-ВНИИМ	массовая концентрация катиона монобутилолова в метаноле	0,08 ÷ 0,12	0,096
		массовая концентрация катиона дибутилолова в метаноле	0,08 ÷ 0,12	0,105
		массовая концентрация катиона трибутилолова в метаноле	0,08 ÷ 0,12	0,107
		массовая концентрация катиона монооктилолова в метаноле	0,08 ÷ 0,12	0,111
		массовая концентрация катиона диоктилолова в метаноле	0,08 ÷ 0,12	0,110
		массовая концентрация катиона трифенилолова в метаноле	0,08 ÷ 0,12	0,099
		массовая концентрация катиона трициклогексиллолова в метаноле	0,08 ÷ 0,12	0,105
11411-2019	ООС-ВНИИМ	массовая концентрация тетрабутилолова в изооктане	0,8 ÷ 1,2	1,01
Относительная расширенная неопределенность U при $k=2$ ($P=0,95$) для всех приведенных значений составляет 3%				

ЛИТЕРАТУРА

1. Об утверждении перечня загрязняющих веществ, при содержании которых в грунте, извлеченном при проведении дноуглубительных работ, в концентрациях, превышающих химические характеристики грунта в районе его захоронения до воздействия, вызванного захоронением этого грунта, захоронение его во внутренних морских водах и в территориальном море российской федерации запрещается: распоряжение Правительства Российской Федерации от 30 декабря 2015 г. № 2753-р.

2. ISO 23161:2009 Soil quality - Determination of selected organotin compounds - Gas-chromatographic method.

ОЦЕНКА ЧИСТОТЫ ЙОДАТА КАЛИЯ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ И НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ПРИМЕСЕЙ

Собина А.В., Собина Е.П., Шимолин А.Ю.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии - филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им.Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
ORCID: 0000-0002-5873-7326, e-mail: sobinaav@uniim.ru

Ключевые слова: чистота соли, йодат калия, массовая доля основного компонента, кулонометрическое титрование, массовая доля примесей, государственный первичный эталон, эталон сравнения, метрологическая прослеживаемость

В свете требований обеспечения метрологической прослеживаемости измерений химического состава веществ и материалов вопросы оценки чистоты солей приобретают особую актуальность применительно к элементам-неметаллам, а также металлам, нестабильным на воздухе - щелочным и щелочно-земельным, поскольку именно соли (а не чистые металлы) являются исходными веществами для приготовления сертифицированных стандартных образцов (далее СО) растворов таких элементов. Йодат калия с известным содержанием основного компонента может выступать исходным веществом для приготовления СО растворов йода, а также использоваться в элементном анализе для обеспечения прослеживаемости измерений содержания калия, йода и кислорода. Целью настоящего исследования было установить массовую долю основного компонента - йодата калия, массовые доли элементов основы - калия, йода и кислорода - в промышленно выпускаемой чистой соли йодата калия для создания эталона сравнения (далее ЭС) двумя способами: прямым (осуществляется измерение непосредственно измеряемой величины) и косвенным (проводится определение содержания примесей и затем расчет по схеме $100\% - \text{сумма примесей}$).

Измерения массовой доли йодата калия в материале ЭС были проведены с применением эталонной установки, реализующей метод кулонометрического титрования, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176, по методике, описанной в [1]. Результат измерений, полученный как среднее арифметическое девяти параллельных определений, представлен в таблице 1. Поскольку применяемая кулонометрическая методика предполагает суммарное определение окислителей, предварительно методом ионной хроматографии было подтверждено отсутствие других окислителей, кроме йодат-иона. Исследования однородности, долговременной и кратковременной стабильности материала ЭС йодата калия также были выполнены методом кулонометрического титрования.

Методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и ионной хроматографии были проведены измерения массовой доли 71 примеси в материале ЭС йодата калия. Для оценки чистоты йодата калия (то есть массовой доли основного компонента) на основе анализа примесей были использованы подходы, описанные в [2, 3], учитывающие уравнение массового баланса, ионную форму присутствующих примесей и принцип электронейтральности. Результаты представлены в таблице 1.

По данным таблицы 1 видно, что значения массовой доли йодата калия, полученные методом кулонометрического титрования и на основе анализа примесей хорошо согласуются друг с другом, что опосредованно подтверждает адекватность модели, использованной при оценке чистоты соли косвенным способом на основе анализа примесей, и правильность разработанной УНИИМ методики воспроизведения единицы массовой доли йодата калия

методом кулонометрического титрования, а также использованных алгоритмов оценивания неопределенности результатов измерений на основе GUM [4].

Таблица 1. Результаты измерений массовой доли основного компонента в материале эталона сравнения йодата калия методом кулонометрического титрования и на основе анализа примесей

Измеряемая величина и единицы измерений	Способ оценки	Метод(-ы) измерений	Результат измерений, %	Расширенная неопределенность результата измерений (k=2), %
Массовая доля йодата калия, %	Прямой	Кулонометрическое титрование	99,969	0,024
	Косвенный (100 % минус сумма примесей)	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ионная хроматография	99,976	0,010
18,256			0,010	
59,290			0,012	
Массовая доля йода, %			22,425	0,010
Массовая доля кислорода, %				
Массовая доля калия, %				

Исследованный материал ЭС йодата калия был использован в качестве образца при координируемых УНИИМ ключевых и пилотных сличениях по количественному определению йодата калия ССQM-K152/P192 “Assay of potassium iodate”, в которых приняли участие национальные метрологические институты России, Китая, Японии, Словакии, Турции, Бразилии, Мексики, Аргентины, Польши. Опорное значение содержания окислителей в пересчете на йодат калия составило 4,67194 моль/кг с расширенной неопределенностью (k=2) 0,00050 моль/кг, что соответствует $(99,980 \pm 0,006)$ % и хорошо согласуется со значениями, приведенными в таблице 1.

В результате выполненной работы

- получены результаты измерений массовой доли основного компонента в материале эталона сравнения йодата калия прямым способом с применением первичного метода кулонометрического титрования и косвенным способом на основе анализа примесей с применением методов масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и ионной хроматографии,

- проведено сопоставление полученных результатов между собой, а также с опорным значением международного ключевого сличения ССQM-K152, показано, что результаты хорошо согласуются;

- установлены метрологические характеристики эталона сравнения йодата калия ЭС-1.1-176-023-2018-КЮ₃, который предназначен для хранения и передачи единицы массовой доли компонента, воспроизводимой государственным первичным эталоном ГЭТ 176-2019, и может быть использован для приготовления сертифицированных СО растворов йода, а также для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений содержания калия, йода, кислорода в элементном анализе.

Применение одновременно двух способов – прямого и косвенного – для установления массовой доли основного компонента и элементов основы чистой соли является эффективным (хотя и весьма трудозатратным) инструментом исследования метрологических характеристик эталонов сравнения, которые являются носителями единиц, воспроизводимых Государственным первичным эталоном ГЭТ 176-2019, и валидации вновь разрабатываемых методик воспроизведения единиц содержания компонентов с применением ГЭТ 176-2019.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shimolin A. J., Sobina A. V., Zyskin V. M. Potassium iodate purity determination by high precision coulometric titration: New measurement procedure implementation: 2017 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon), Chelyabinsk, 2017, pp. 311-315, <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120729>.
2. МИ 3560-2016 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах. ФГУП «УНИИМ», 2016. 13 с.
3. Способ определения массовой доли основного компонента в солях хлорида натрия и хлорида калия [Текст] : пат. 2686468 Рос. Федерация : МПК G01N 31/00, C01D 3/00 / Собина Е.П., Собина А.В., Табатчикова Т.Н. ; заявитель и патентообладатель Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. № 2018100926 : заявл. 10.01.2018 ; опубл. 26.04.2019, Бюл. № 12.
4. JCGM 100:2008 Evaluation of Measurement Data—Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. https://www.bipm.org/utils/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ЕДИНИЦ УДЕЛЬНОЙ АДсорбЦИИ ГАЗОВ, УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ, УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОР, РАЗМЕРА ПОР, ОТКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

Собина Е.П.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
ORCID: 0000-0001-8489-2437, e-mail: 251@uniim.ru

Ключевые слова: пористость, коэффициент газопроницаемости, удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор, эталон, стандартный образец, метрологическая прослеживаемость

Важнейшими характеристиками структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор, открытая пористость и коэффициент газопроницаемости. От данных свойств веществ зависят поглотительная способность адсорбентов, эффективность твердых катализаторов, характеристики фильтрующих материалов. Удельная поверхность активных углей составляет (500–1500) м²/г, силикагелей – до 800 м²/г, макропористых ионообменных смол — не более 70 м²/г, диатомитовых носителей для газожидкостной хроматографии — менее 10 м²/г, а непористых порошков металлов и керамики – менее 1 м²/г, для горных пород максимальные диапазоны варьирования открытой пористости (3-50) % и коэффициента газопроницаемости (10⁻³-5) мкм². [1–5]. Для метрологического обеспечения измерений пористости и проницаемости в 2019 г. утвержден ГЭТ 210-2019 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов.

Однако на практике имеются измерения параметров пористости и проницаемости, которые до сих пор не имеют проработанного метрологического обеспечения как в России, так и за рубежом. В связи с этим в данной работе проведен анализ наиболее востребованных направлений совершенствования государственного первичного эталона.

В настоящее время одной из самых обсуждаемых и актуальных тем в газовом бизнесе по всему миру являются перспективы разработки сланцевых месторождений газов и нефти, породы которых характеризуются низкими значениями коэффициентов газопроницаемости (1·10⁻⁸ - 1·10⁻³) мкм². От точности измерений коэффициента газопроницаемости критично зависит экономическая эффективность и себестоимость добычи нефти и газа. Для измерений низких значений коэффициента газопроницаемости уже невозможно использовать метод стационарной фильтрации, т.к. расходы газа слишком низкие. Для проведения измерений в практике применяют метод нестационарной фильтрации, в котором расход косвенно рассчитывают по перепаду давления. В настоящее время метрологическое обеспечение измерений таких низких значений коэффициента газопроницаемости в России и за рубежом полностью отсутствует, что не позволяет выполнить требования Приказа Минприроды России от 15.05.2014 г. №218, который предусматривает контроль пористости и газопроницаемости горных пород в аккредитованных лабораториях.

Второй актуальной задачей является разработка метрологического обеспечения измерений проницаемости по жидкости для горных пород, спечённых металлических материалов, грунтов и строительных материалов.

Третью задачу, которую можно выделить, - это метрологическое обеспечение измерений размера крупных пор (D>70 мкм), что актуально для керамических фильтров очистки воды.

К четвертой задаче можно отнести метрологическое обеспечение измерений проницаемости по кислороду, парам воды, углекислому газу для оценки барьерных свойств полимерных пленок, пакетов и емкостей, используемых в качестве упаковки в пищевой и фармацевтической промышленности.

К пятой задаче можно отнести метрологическое обеспечение измерений воздухопроницаемости тканей, нетканых материалов, бумаги, фильтров, мембран, пленок.

К шестой задаче относится метрологическое обеспечение измерений параметров эффективности работы катализаторов методом хемосорбции, например, катализатора Pt/Al₂O₃ методом химической адсорбции водорода в импульсном режиме с возможностью измерений таких параметров, как: количество газа, прореагировавшего с металлом, удельная поверхность металла, степень дисперсности металла.

Все выше обозначенные проблемы метрологического обеспечения могут быть решены включением в состав ГЭТ 210-2019 дополнительных эталонных установок различной конструкции в зависимости от анализируемого материала и разработкой с их применением новых стандартных образцов утвержденных типов. Работы по совершенствованию ГЭТ 210-2019 для решения первой задачи уже запланированы в период с 2021 по 2023 гг. Быстрое решение задач со второй по шестую возможно только на основе государственно-частного партнерства в работах по совершенствованию ГЭТ 210-2019. Драйверами процесса работ по совершенствованию ГЭТ 210 являются запросы потребителей; выбор первоочередных направлений будет определяться анализом официальных писем, в которых будут обозначены потребности совершенствования метрологического обеспечения пористости и проницаемости твердых веществ и материалов. Разработка новых стандартных образцов позволит обеспечить метрологическое обеспечение средств измерений параметров пористости и проницаемости в рассмотренных областях, при этом будет обеспечиваться метрологическая независимость РФ и осуществляться импортозамещение дорогостоящих зарубежных СО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карнаухов А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1999.
2. Фенелонов В. Б. Введение в основы адсорбции и текстурологии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004.
3. Грек С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
4. Об утверждении Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов: приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 января 2015 г. № 128.
5. Собина Е.П. Разработка аттестованного стандартного образца нанопористого оксида алюминия. // Измерительная техника. 2016. № 8. С. 68-72

СОСТОЯНИЕ ДЕЛ В ОБЛАСТИ ИСПЫТАНИЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ. ЭТАЛОННАЯ БАЗА УНИИМ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ

Собина Е.П., Медведевских С.В., Кремлева О.Н.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
ORCID: 0000-0001-8489-2437, e-mail: 251@uniim.ru
ORCID: 0000-0002-6003-040X, e-mail: kremleva@uniim.ru

2020 год – год вызовов и событий, год экстремальных условий и новой реальности, год, поставивший перед человечеством новые задачи мирового масштаба. Вопросы создания и применения стандартных образцов и в этот сложный период не потеряли высокой степени актуальности. Прошедший 2019 год показал, а текущий подтвердил вовлеченность стандартных образцов во все сферы деятельности, в которых присутствуют измерения. Современные тенденции в области метрологического обеспечения измерений, возросшие требования к демонстрации метрологической прослеживаемости измерений отводят большую и значимую роль созданию необходимой номенклатуры СО, имеющих обоснованную и достоверную метрологическую прослеживаемость к национальным или зарубежным первичным эталонам единиц величин.

В Российской Федерации создана и действует с 70-ых годов прошлого столетия уникальная система - Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов, связывающая изготовителей СО, как с потребителями стандартных образцов, так и с федеральными органами исполнительной власти. Утверждение типа стандартных образцов с целью допуска к применению в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений регламентируется нормативными правовыми актами страны. В настоящее время в Российской Федерации насчитывается около 4 тысяч действующих утвержденных типов стандартных образцов. С момента вступления в действие основного закона по обеспечению единства измерений в Российской Федерации (№ 102-ФЗ от 26.06.2008 «Об обеспечении единства измерений») понимание способов, механизмов и «обязательности» установления и демонстрации метрологической прослеживаемости аттестованного значения СО динамично развивалось, и на сегодняшний день демонстрация метрологической прослеживаемости абсолютно отлична от той, которая применялась в паспортах СО, например, 2010 года выпуска. Внедрение новых нормативных правовых актов Российской Федерации, ужесточение требований к формулированию и демонстрации метрологической прослеживаемости средств метрологического обеспечения измерений вносит свои коррективы в процедуру изготовления СО, прослеживаемых к государственным первичным эталонам в соответствии с государственными поверочными схемами. Несмотря на то, что «закон обратной силы не имеет», значительная часть изготовителей СО регулярно проводит актуализацию документов, включая демонстрацию метрологической прослеживаемости, и в части уточнения формулировок, и в части способов характеристики СО.

В настоящее время в метрологических институтах страны имеется обширная база государственных первичных, вторичных и рабочих эталонов единиц величин, реализующая практически полное «покрытие» видов измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений. Для тех исключительных видов измерений, не имеющих во главе государственного первичного эталона, прорабатывается вопрос о создании первичных референтных методик измерений или локальных поверочных схем.

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» является держателем 10 Государственных первичных и 3 вторичных эталонов. Эталонная база УНИИМ в соответствии с государственными поверочными схемами способна обеспечить производство выпускаемых СО и создание новых прослеживаемых СО, для которых установлено содержание неорганических компонентов, физические свойства, такие как сорбционные свойства, пористость, проницаемость, магнитные свойства, теплофизические свойства и др. В докладе представлена эталонная база УНИИМ, номенклатура выпускаемых СО и отражены основные направления ее совершенствования.

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА ДЛЯ МЕТОДОВ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЫ

Столбоушкина Т.П., Стахеев А.А.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений» (ФГУП «ВНИИФТРИ»), г.п. Менделеево, Московская область, Россия
e-mail: mera@vniiftri.ru

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, вода, водный раствор, стандартный образец, анализ воды, неорганический компонент

Для анализа практически всех элементов периодической системы достаточно использовать всего два метода: масс-спектрометрия с индуктивно (ИСП - МС) и оптико-эмиссионную спектроскопию (ИСП - ОЭС). Ввиду своих неоспоримых преимуществ, данные методы в настоящее время являются одними из самых распространённых экспрессных, высокочувствительных методов качественного и количественного анализа элементов в различных веществах и материалах [1-4].

Для проведения измерений на таких типах средств измерений необходимо установление градуировочной зависимости выходного сигнала спектрометров от содержания определяемых элементов. Такая градуировка целесообразна только в том случае, когда применяются надежные стандартные образцы. ГСО – это «инструмент», который позволяет обеспечить метрологическую прослеживаемость измерений во всех лабораториях страны [5-6]. Градуировку таких средств измерений осуществляют с применением ГСО, которые представляют собой растворы с аттестованным значением массовой доли или массовой концентрации того или иного элемента периодической системы им. Д.И. Менделеева.

Во Всероссийском научно-исследовательском институте физико-технических и радиотехнических измерений ФГУП «ВНИИФТРИ» ведутся работы по разработке и испытаниям в целях утверждения типа стандартных образцов водных растворах неорганических компонентов, предназначенных для методов с индуктивно связанной плазмой (ИСП - СО). Сопоставимость результатов измерений в аналитических и производственных лабораториях обеспечивается прослеживаемостью ИСП-СО к Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018.

Одно из основных преимуществ методов ИСП - МС и ИСП - ОЭС – возможность быстро и одновременно измерить большое количество элементов в образцах, осуществимо только при использовании многоэлементных стандартных образцов, поскольку их применение в разы упрощает и ускоряет процесс приготовления градуировочных растворов. Для метрологического обеспечения высокоточных методов во ФГУП «ВНИИФТРИ» в настоящий момент проводятся работы по разработке многоэлементного стандартного образца массовой доли металлов в растворе, который позволит проводить градуировку средств измерений для одновременного определения нескольких элементов индуктивно связанной плазмой (ИСП - СО Multi).

ЛИТЕРАТУРА

1. Masson P., Dalix T., Bussière S. Determination of major and trace elements in plant samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 2010. Vol. 41. № 3. pp. 231-243. <https://doi.org/10.1080/00103620903460757>.

2. Konda S.K., Kiran B., Hardaway C.J., Sneddon J. Determination of copper, iron, lead, magnesium, manganese, and potassium in rice from India and United States by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Instrumentation Science & Technology*. 2014. Vol. 42. № 6. pp. 646-651. <https://doi.org/10.1080/10739149.2014.919510>.
3. Fernández-Turiel J.L., Llorens J.F., Roig A., Carnicero M., Valero F. Monitoring of drinking water treatment plants using ICP MS // *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2000. 74:1-2, pp. 87-103. <https://doi.org/10.1080/02772240009358871>.
4. Št'astná M., Němcová I., Zýka J. ICP-MS for the Determination of Trace Elements in Clinical Samples // *Analytical Letters*. 1999. Vol. 32. № 13. pp. 2531-2543.
5. De Bièvre P., Dybkaer R., Fajgelj A., Hibbert D.B. Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem*. 2011. Vol. 83. № 10. pp. 1873–1935. doi:10.1351/PAC-REP-07-09-39.
6. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. // *Рос. газета*. 2008. 2 июля. ст.3021.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Студенок В.В., Медведевских М.Ю., Сергеева А.С.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
ORCID: 0000-0002-3363-3133, e-mail: studenok@list.ru

Ключевые слова: пищевые продукты, технический регламент, методика измерений, тест-система, иммуноферментный анализ, стандартные образцы

Иммуноферментный анализ (ИФА) — высокочувствительный и высокоспецифичный метод лабораторного исследования, основанный на реакции антиген-антитело, детектирование которой осуществляется за счет введения ферментативной метки с последующим ее выявлением с помощью соответствующего субстрата, изменяющего свою окраску [1]. ИФА является одним из наиболее активно развивающихся направления химической энзимологии как в нашей стране, так и за рубежом. Метод ИФА находится в постоянном развитии. С одной стороны, расширяется число объектов исследования, с другой – углубляются и совершенствуются методы самого анализа. Идет постоянный поиск все новых и новых ферментов, используемых в качестве маркеров. Методы ИФА широко вошли в аналитическую практику и используются в различных областях медицины, сельского хозяйства, микробиологической и пищевой промышленности, для целей охраны окружающей среды.

Активно разрабатываются тест-системы и в Российской Федерации, позволяющие проводить качественное обнаружение с последующим количественным определением следующих веществ: пищевые аллергены (глютен, молоко сухое, орехи, белок яичный, соя), микотоксины, кокцидиостатики, антибиотики, пестициды, гормоны роста и т.д. Перечисленные вещества включены в перечень показателей безопасности технических регламентов Таможенного союза, устанавливающие требования к пищевой продукции. Существующие стандартизованные и аттестованные методики, включенные в перечень к Техническим регламентам, основаны главным образом на хроматографических методах. Однако большая стоимость оборудования, используемых реагентов, стандартных образцов, а также высокие требования к квалификации персонала ограничивают применение данных методов в испытательных лабораториях как производственных предприятий, так и организаций, осуществляющих санитарно-эпидемиологический надзор. Использование скрининговых ИФА методик позволит оптимизировать затраты лабораторий и обеспечить высокое качество измерений при установлении соответствия показателей безопасности пищевых продуктов и продовольственного сырья обязательным требованиям, установленным в Технических регламентах.

Для обеспечения требований законодательства в области технического регулирования [2] необходима разработка и аттестация методик измерений, основанных на применении тест-систем ИФА. На сегодняшний день отсутствует единый методический подход к осуществлению допуска к применению вновь появляющихся скрининговых методик. Учитывая особенности ИФА метода, существующий подход к аттестации методик количественного химического анализа требует доработки. В связи с этим, актуальным является разработка комплекса метрологического обеспечения измерений, проводимых методом ИФА. В Данный комплекс должен включать следующие работы:

1) разработка высокоточных (при необходимости, референтных) методик анализа, предназначенных для установления метрологических характеристик экспрессных методик, а также, в дальнейшем, для установления характеристик стандартных образцов;

2) методическая помощь разработчикам и (или) организациям, распространяющим тест-системы в Российской Федерации) в части оформления методик, способов представления метрологических характеристик;

3) разработка необходимой номенклатуры стандартных образцов для контроля результатов, получаемых с использованием тест-систем;

4) проведение межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаний на этапах:

- аттестации методики (установления показателей точности);

- внедрения методики (проверка работоспособности методики) для различных категорий лабораторий и продукции;

- проверка квалификации лабораторий, работающих на данной методике, в рамках подготовки лабораторий к аккредитации;

5) работа с техническим комитетом по стандартизации на этапе оформления методики в качестве стандарта, проведение метрологической экспертизы.

С 2016 года специалисты УНИИМ проводят работы по метрологическому обеспечению ИФА-метода с использованием имеющейся инструментальной и эталонной базы. Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208-1-2016 применяется для определения массовой доли основного вещества высокочистых веществ (антибиотики, пестициды и микотоксины), используемых для приготовления калибровочных растворов. В перспективе имеется возможность использования ГВЭТ 208-1-2016 для установления аминокислотного состава. Определение массовой доли азота (белка) в стандартных образцах проводится 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, массовой доли влаги – на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017. Для проведения аттестации методики используется анализатор иммунологический Multiskan FC фирмы «Thermo Scientific», а также общелабораторное оборудование для реализации ИФА: весы неавтоматического действия, лабораторная центрифуга, шейкер, термостат, автоматические дозаторы, мерная посуда.

Примером практического применения предложенной схемы внедрения ИФА методики измерений в сферу технического регулирования являются работы по созданию метрологического обеспечения молока сухого в мокром, выполненные специалистами УНИИМ совместно с ООО «ХЕМА» [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров А.М. Осипов А.П., Дзантиев Б.Б. Теория и практика иммуноферментного анализа. М.: Высш. шк., 1991. 288 с.
2. О техническом регулировании: федер. закон Рос. Федерации от 27 декабря 2002 г. №184-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 15 декабря 2002 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 декабря 2002 г.// Рос. газета. 2002. 27 декабря.
3. Медведевских М.Ю., Медведевских С.В., Сергеева А.С., Петухов П.А. Методики идентификации и контроля качества молока и молочных продуктов: особенности разработки и применения в сфере технического регулирования // Законодательная и прикладная метрология. 2020. № 4 (166). С. 13-16.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТАЛЕЙ

Толмачев В.В., Матвеева И.Н.

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева»
(УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
e-mail: sertif@uniim.ru

Исследование напряженно-деформированного состояния (далее – НДС) является актуальной задачей при изготовлении и оценке ресурса изделий машиностроения, трубопроводов, сосудов и конструкций различного назначения и их элементов.

Анализ реестра утвержденных типов средств измерений показал, что по состоянию на 2020 год имеются средства измерений утвержденного типа, реализующие следующие методы контроля НДС – акустический, электрический, магнитный, метод свободных колебаний.

Средства измерений (далее – СИ), реализующие акустический метод контроля НДС, внесены в реестр как средства измерений механических напряжений. Однако в связи с отсутствием эталона механических напряжений для этих СИ не обеспечена метрологическая прослеживаемость.

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» проведены испытания с целью утверждения типа стандартных образцов механических свойств сталей (набор ИНКО МСС-МН 1) – ГСО 11544-2020/ГСО 11545-2020.

Метрологические характеристики ГСО 11544-2020/ГСО 11545-2020 представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Нормированные метрологические характеристики СО-100 (ГСО 11544-2020)

Аттестованная характеристика	Обозначение единицы величины	Интервал аттестованных значений	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95, ($\pm \Delta$)
Напряжение $\sigma_{пщ}$, предел пропорциональности *	МПа (Н/мм ²)	100-130	± 12
Напряжение $\sigma_{0,2}$, предел текучести условный с допуском на величину пластической деформации 0,2 % *	МПа (Н/мм ²)	160-200	± 12
Напряжение $\sigma_{в}$, предел прочности (временное сопротивление) *	МПа (Н/мм ²)	300-320	± 12
Приращение напряжения при приращении относительного удлинения 1 % (модуль упругости) E *	МПа (Н/мм ²)	950-2000	± 90
* Наименования аттестованных характеристик соответствуют [1]			

Таблица 2. Нормированные метрологические характеристики СО-800 (ГСО 11545-2020)

Аттестованная характеристика	Обозначение единицы величины	Интервал аттестованных значений	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95, ($\pm \Delta$)
Напряжение $\sigma_{пщ}$, предел пропорциональности *	МПа (Н/мм ²)	480-830	± 22

Аттестованная характеристика	Обозначение единицы величины	Интервал аттестованных значений	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95, ($\pm \Delta$)
Напряжение $\sigma_{0,2}$, предел текучести условный с допуском на величину пластической деформации 0,2 % *	МПа (Н/мм ²)	600-1020	± 22
Напряжение σ_b , предел прочности (временное сопротивление) *	МПа (Н/мм ²)	700-1200	± 22
Приращение напряжения при приращении относительного удлинения 1 % (модуль упругости) E *	МПа (Н/мм ²)	1650-2000	± 50
* Наименования аттестованных характеристик соответствуют [1]			

Отличительной особенностью разработанных стандартных образцов является аттестация по характеристикам «Напряжение $\sigma_{пл}$, предел пропорциональности», «Приращение напряжения при приращении относительного удлинения 1 % (модуль упругости) E». Аттестованные значения этих характеристик позволяют более точно задавать ступени нагружения в области упругой деформации при установлении коэффициентов упруго-акустической связи по [2].

Набор представляет собой образцы специальной конструкции, обеспечивающей возможность установки в захватах разрывных и универсальных испытательных машин.

Исходным материалом для изготовления стандартных образцов набора являлись лист проката из конструкционной стали, поковка из высококачественной конструкционной высоколегированной стали.

В связи с тем, что при реализации акустического метода контроля НДС важной характеристикой является величина собственной акустической анизотропии материала, исходный материал был исследован по показателю собственной акустической анизотропии по методике [3]. Исходный материал был признан изотропным.

Установление аттестованных значений и оценивание погрешности аттестованных значений СО проведены в соответствии с алгоритмами и положениями [4]. При расчете погрешностей аттестованных значений учтены результаты оценивания однородности.

Оценивание однородности проведено в соответствии с [4].

Срок годности экземпляров СО набора установлен на основании данных о сроках годности аналогичных СО механических свойств сталей (ГСО 10957-2017). Срок годности экземпляров СО набора – 10 лет.

Прослеживаемость аттестованных значений к единице величины реализуется посредством прямых измерений на Государственном эталоне единицы силы 1 разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений силы, Государственной поверочной схемой для средств измерений длины в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до 100 м и длин волн в диапазоне от 0,2 до 50 мкм.

Разработка и применение ГСО 11544-2020/ГСО 11545-2020 СО механических свойств сталей (набор ИНКО МСС-МН 1) позволяет:

- проводить испытания в целях утверждения типа средств измерений механических напряжений, использующих метод акустоупругости;
- проводить поверку и калибровку средств измерений механических напряжений, использующих метод акустоупругости;
- проводить контроль точности результатов измерений механических напряжений.

Для применения ГСО 11544-2020/ГСО 11545-2020 при измерении НДС акустическим, электрическим, магнитным и другими методами необходима разработка и аттестация соответствующих методик измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. М.: Стандартиформ, 2008.
2. ГОСТ Р 55043-2012 Контроль неразрушающий. Определение коэффициентов упругоакустической связи. Общие требования. М.: Стандартиформ, 2014.
3. ГОСТ Р 52731-2007 Контроль неразрушающий. Акустический метод контроля механических напряжений. Общие требования. М.: Стандартиформ, 2007.
4. РМГ 53-2002 ГСИ. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений.
5. ГОСТ 8.531-2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 12 с.

**ТРЕБОВАНИЯ К СТАНДАРТНЫМ ОБРАЗЦАМ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В
ЛАБОРАТОРИИ В СООТВЕТСТВИИ С ФЗ-102 ОТ 26.06.2008,
ГОСТ ISO/IEC 17025-2019, МЕТОДИКАМИ ИСПЫТАНИЙ И КРИТЕРИЯМИ
АККРЕДИТАЦИИ.
РИСКИ ДЛЯ ЛАБОРАТОРИЙ В СВЯЗИ С РАЗЛИЧИЯМИ В ТРЕБОВАНИЯХ**

Фалкин Д.В.

ООО «Центр аккредитации «Стандарт»
г. Самара, Россия, e-mail:adar-rf@mail.ru

Ключевые слова: аккредитация лабораторий, общие требования к компетентности лабораторий, управление ресурсами лаборатории, применение стандартных образцов и реактивов, прослеживаемость, метрология, оценка рисков

Использование стандартных образцов в лабораторной практике достаточно многообразно: 1) для поверки и калибровки средств измерений т.е. 2) для градуировки СИ 3) для внутрилабораторного контроля качества измерений 4) для проведения входного контроля реактивов.

Если деятельность для которой лаборатория проводит измерения находится в сфере государственного контроля в области обеспечения единства измерений, то для 1) и 2) - стандартные образцы должны быть утвержденного типа т.е. иметь статус ГСО, в соответствии с [1] Статья 8. Ч 2. в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений применяются стандартные образцы утвержденных типов.

Для 3), 4) требования к стандартным образцам лаборатория формулирует самостоятельно. Однако если лаборатория аккредитована на соответствие требованиям [2], то лаборатории должны установить и поддерживать метрологическую прослеживаемость. Если в лаборатории реализуются прямые измерения, то тут все понятно: СИ должно быть поверено (калибровано) организацией, соответствующей [2] и документы по поверке должны содержать информацию об используемых при поверке эталонах. А если для получения результата измерений необходимо провести градуировку то необходимо использовать стандартные образцы и в соответствии с требованиями п.6.5.2 [2] Лаборатория должна обеспечить прослеживаемость результатов измерений к Международной системе единиц (СИ) посредством: б) сертифицированных значений сертифицированных стандартных образцов компетентного производителя с указанной метрологической прослеживаемостью к СИ (Примечание 2 - Производители стандартных образцов, выполняющие требования стандарта ISO 17034, считаются компетентными). Но таких аккредитованных производителей совсем немного. А значит в соответствии с требованиями Приложением А [2] необходимо иметь информацию к какому реперу прослеживается образец, который использует лаборатория. Эта информация не доступна во ФГИС АРШИН, также в большинстве случаев эта информация недоступна в Паспортах на ГСО. И лабораториям необходимо обращаться за дополнительной информацией к производителю. Если информация предоставлена, то требование выполнено, а если нет, то необходимо искать нового поставщика. Так же бывают ситуации, когда данные по прослеживаемости есть только у образцов не в статусе ГСО, например СО, СОП и т.д. В этом случае выполняется требование [2], но не выполняется с требования [1]. Также в этом случае может быть зафиксировано несоответствие одному из п. [3]. Более того, неподтверждение метрологической прослеживаемости есть одно из оснований для приостановки аккредитации в соответствии с [4].

Итого лаборатория должна иметь стандартные образцы и для соблюдения [1] они должны быть в статусе ГСО, а для соблюдения [2] и [3] они должны содержать информацию о прослеживаемости. В противном случае могут наступить неблагоприятные события:

штрафные санкции за неисполнение законодательства в области обеспечения единства измерений, приостановка или отказ в аккредитации, неисполнение обязанностей перед заказчиком, штрафные санкции по КоАП.

Итого считаем необходимым рекомендовать лабораториям внимательно изучать информацию о прослеживаемости стандартных образцов, а также о статусе стандартных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Об обеспечении единства измерений: федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря 2019 № 496–ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря.
2. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.; Стандартинформ, 2019.
3. 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 (с изменениями на 19 августа 2019 года): приказ Минэкономразвития Рос. Федерации от от 30 мая 2014 года № 326.
4. Об утверждении Перечня несоответствий заявителя критериям аккредитации, которые при осуществлении аккредитации влекут за собой отказ в аккредитации, и Перечня несоответствий аккредитованного лица требованиям законодательства Российской Федерации к деятельности аккредитованных лиц, влекущих за собой приостановление действия аккредитации действие аккредитации может быть приостановлено: приказ Минэкономразвития Рос. Федерации от 18 января 2019 года № 14.

МЕТРОЛОГИЯ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ

Чубченко Я. К.^{1,2}, Колобова А. В.¹

¹ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Россия

ORCID: 0000-0002-3408-5116, e-mail: ycc@b10.vniim.ru

Ключевые слова: метрология, стабильные изотопы, изотопная масс-спектрометрия, изотопная инфракрасная спектроскопия, стандартные образцы изотопов, изотопный дыхательный тест, международные ключевые сличения, межлабораторные сравнительные испытания

Актуальность использования изотопного анализа в различных областях научно-технической деятельности человека была показана в большом количестве научных работ, например [1-3]. Отметим лишь несколько наиболее важных применений из области медицины, пищевой промышленности и экологии:

- изотопный дыхательный тест позволяет диагностировать наличие в желудке человека бактерии *Helicobacter Pylori*, которая вызывает рак желудка [4],
- изотопный анализ широко используется для контроля качества пищевых продуктов [5],
- анализ изотопов в атмосферном воздухе позволяет оценить влияние антропогенных процессов на содержание парниковых газов в атмосфере [6].

Для всех представленных выше задач имеет место ряд существенных вопросов с точки зрения обеспечения единства измерений, а, следовательно, и достоверности получаемых результатов.

В соответствии с постановлением Международного Бюро Мер и Весов (далее – ВIRM) [7] измерения дельта значений отношений изотопов в настоящий момент прослеживаются не к Международной системе единиц СИ, а к международным стандартным образцам (далее - СО), которые формируют международную дельта шкалу измерений стабильных изотопов. Нестабильность некоторых СО, обнаруженная в последние годы [8] привела к проблемам в области метрологического обеспечения измерений стабильных изотопов.

Для обеспечения единства измерений и обмена информацией на международном уровне в 2017 г. была сформирована рабочая группа изотопных отношений в рамках консультативного комитета по количеству вещества ВIRM. Представители ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» входят в состав данной группы и регулярно принимают участие в заседаниях.

В рамках рабочей группы изотопных отношений организованы международные сличения: ССQM-K167 «Измерения дельта значений отношений изотопов углерода в ванилине», ССQM-P212 «Согласованность международных стандартных образцов дельта значений отношений изотопов углерода», ССQM-P204 «Отношения изотопов CO₂ ($\delta^{13}\text{C}$ и $\delta^{18}\text{O}$) в чистом CO₂», ССQM-P213 «Измерения дельта значения отношений изотопов меди в веществах высокой чистоты».

Заблаговременно разработанная в ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» высокоточная эталонная установка (далее – ЭУ1) для определения изотопного состава углерода в газовых смесях диоксида углерода [9] на базе инфракрасного анализатора внутрирезонаторного затухания, входящая в состав Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 позволила принять участие во всех сличениях за исключением ССQM-P204. Проекты взаимовыгодного сотрудничества с ВIRM и национальным метрологическим институтом Германии РТВ позволили модернизировать ЭУ1 и добиться более высоких показателей повторяемости и воспроизводимости измерений, а также опубликовать ряд совместных научных работ [10-12].

С целью развития международного сотрудничества в области метрологии стабильных изотопов было принято участие в европейском проекте 19ENV05 STELLAR «Метрология стабильных изотопов для обеспечения мер по противодействию изменению климата и регулирования», организованном региональной метрологической организацией EURAMET.

Международное сотрудничество позволяет выработать общий подход для обеспечения единства измерений в рамках изотопного анализа и предложить оптимальные пути построения системы метрологического обеспечения измерений стабильных изотопов на национальном уровне.

В настоящий момент на данном уровне существует ряд нерешенных вопросов. В Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений зарегистрированы изотопные масс-спектрометры под №№ 25833-03, 60027-15, 43245-09, 27959-04, которые применяются в том числе при диагностике заболеваний, вызванных инфекцией *Helicobacter Pylori*. Однако метрологическая прослеживаемость к международной дельта шкале не обеспечена и основной нормируемой метрологической характеристикой является СКО выходного сигнала.

При выполнении анализов проб в соответствии с [13-16] обеспечивается прослеживаемость результатов измерений к международной дельта шкале за счет использования зарубежных СО.

Отсутствие отечественных изотопных СО вместе с санкционной политикой ряда западных стран приводит к ухудшению точности измерений, выполняемых российскими лабораториями. Последние межсравнительные испытания, организованные ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» УВ 242/39.20-ВНИИМ «Дельта значение отношений изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}$ в ванилине» показали существенные расхождения среди двенадцати участников – до 0,8 ‰, в то время как СКО отдельных результатов в большинстве случаев не превышало 0,07 ‰.

В России изотопный дыхательный тест доступен в большинстве известных медицинских лабораторий и клиник, более 10 000 тестов проводится ежемесячно, эксплуатируется более 40 приборов для его выполнения. Однако в реестре данные приборы отсутствуют. Это означает, что они не проходят государственные испытания и последующую поверку, прослеживаемость к международной дельта шкале не обеспечена. Для метрологического обеспечения диагностики заболеваний, вызванных инфекцией *Helicobacter Pylori* разрабатывается эталонная установка на базе изотопного масс спектрометра (далее – ЭУ2) в рамках ОКР «Система-2020-М». ЭУ2 позволит разработать СО диоксида углерода с известным изотопным составом, необходимые для поверки, калибровки и испытаний с целью утверждения типа изотопных анализаторов, применяемых для изотопного дыхательного теста. Создание ЭУ2 и последующая разработка СО позволит увеличить достоверность выполняемых изотопных дыхательных тестов. Кроме того, ЭУ2 позволит в дальнейшем разработать методики измерений изотопного состава С, О, N, H других специфических газомаркеров выдыхаемого воздуха для изучения динамики физиологических процессов с целью раннего выявления заболеваний и мониторинга эффективности терапии. Совершенствование ЭУ2 в будущем позволит разработать СО изотопов С, О, N, H в атмосферном воздухе для решения задач национального проекта «Экология», а также изотопных СО для обеспечения контроля качества пищевых продуктов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chubchenko Ya. K., Konopel'ko L. A. Development of a new type of reference standard for carbon isotopic composition. *Measurement Techniques*. 2018. Vol.60.: 1228-1232. <https://doi.org/10.1007/s11018-018-1344-2>.
2. Coleman D.D. *Geochemical Fingerprinting: Identification of Storage Gas Using Chemical and Isotopic Analysis. Underground Storage of Natural Gas - Theory and Practice*, M. R. Tek (editor), Gulf Publishers, 1989.
3. Stable Isotopic Characterization of Active Pharmaceutical Ingredients / J.P. Jasper et al. // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2004. Vol. 35, Iss. 1. P. 21-30. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(03\)00581-8](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(03)00581-8).

4. American college of gastroenterology guideline on the management of helicobacter pylori infection. *am j gastroenterol* / W. Chey et al. // *Am J Gastroenterol*. 2007. Vol. 102. Iss. 8. P. 1808-1825. <https://doi.org/10.1111/j.1572-0241.2007.01393.x>.
5. Multielement stable isotope ratios (H, C, N, S) of honey from different European regions / A. Schellenberg et.al. // *Food Chemistry*. 2010. Iss. 120. P. 770-777. DOI:10.1016/J.FOODCHEM.2009.12.082
6. Prosenjit Ghosh, Willi A. Brand. Stable isotope ratio mass spectrometry in global climate change research // *International journal of mass spectrometry*. 2003. Iss. 228. P.1-33.
7. International Committee for Weights and Measures. Proceedings of Session I of the 104th meeting (9-10 March 2015). URL: <https://www.bipm.org/utis/en/pdf/CIPM/CIPM2015-I-EN.pdf>.
8. Assonov S., Gröning M., Fajgelj A. IAEA stable isotope reference materials: addressing the needs of atmospheric greenhouse gas monitoring. In: 18th WMO/IAEA Meeting on Carbon Dioxide, Other Greenhouse Gases and Related Tracers Measurement Techniques (GGMT-2015). 2016 (presented in 2015) GAW Report No. 229; WMO. p. 76-80.
9. Konopelko L.A., Chubchenko Y.K. Methods for achieving the high accuracy of $\delta^{13}\text{CVPDB}$ measurements by cavity ring down spectroscopy. *International conference laser optics*. 2018. P. 288-288. DOI: 10.1109/LO.2018.8435389.
10. An optimized sampling system for highly reproducible isotope ratio measurements ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of pure CO_2 gas by infrared spectroscopy / J. Viallon et al.// *Metrologia*. 2020. Vol. 57. Is. 5. P. 055004. DOI: 10.1088/1681-7575/ab948c.
11. Comparison of isotope ratio measurement capabilities for CO_2 : Sample preparation and characterization by Isotope Ratio Infrared Spectroscopy / E. Flores et.al // *EGU General Assembly Conference Abstracts*. 2020. p. 8518.
12. Metrological calibration strategies and uncertainty assessments for spectroscopic mid-IR isotope ratio measurements in carbon dioxide / I. Prokhorov et.al. // *EGU General Assembly Conference Abstracts*. 2020. p. 221.
13. ГОСТ 31714- 2012 Соки и соковая продукция. Идентификация. Определение стабильных изотопов углерода методом масс-спектрометрии. М.: Стандартиформ, 2013.
14. ГОСТ Р 55460-2013 Продукция алкогольная. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ диоксида углерода в игристых винах и напитках брожения. М.: Стандартиформ, 2014.
15. ГОСТ 32710-2014 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Идентификация. Метод определения отношения изотопов $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ спиртов и сахаров в винах и сулах. М.: Стандартиформ, 2014.
16. ГОСТ 31718-2012 Соки и соковая продукция. Идентификация. Определение стабильных изотопов кислорода методом масс-спектрометрии. М.: Стандартиформ, 2013.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА УТВЕРЖДЕННОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ПЛУТОНИЯ НА СОДЕРЖАНИЕ ПЛУТОНИЯ ОБЩЕГО

Чухланцева Е.В., Тадевоян Ю.А., Старовойтова О.В., Степанова О.В.,
Семенов М.А., Плеханов В.В., Максимова И.М.

¹ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск, Россия, e-mail: cpl@po-mayak.ru

²АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), г. Москва, Россия, e-mail: post@bochwar.ru

Ключевые слова: разработка и применение стандартного образца, учет ядерных материалов, диоксид плутония, кулонометрия, спектрофотометрия, изотопный состав, массовая доля

ФГУП «ПО «Маяк» г. Озерск Челябинской области разработан стандартный образец (далее – СО) утвержденного типа массовой доли и изотопного состава диоксида плутония [1,2].

Экспериментальные работы по установлению аттестованного значения массовой доли плутония проведены на высокоточной установке потенциостате-интеграторе кулонометрическом «ПИК-200», разработанным ФГУП «УНИИМ» с применением отраслевой методики [3], аттестованной ОАО «ВНИИНМ». Экспериментальные работы по установлению изотопного состава проведены на твердофазной масс-спектрометрической установке «TRITON Plus» с применением отраслевой методики [4].

Материал СО изготовлен на ФГУП «ПО «Маяк» по технологическому регламенту предприятия и представляет собой порошок диоксида плутония (размер фракций от 1 до 50 мкм). Гомогенность порошка диоксида плутония по массовой доле основного вещества обеспечена технологией изготовления материала. Контейнер отобран в середине длительной кампании переработки облученного топлива с постоянной степенью выгорания при отсутствии влияния колебаний отдельных параметров технологического процесса.

Значения метрологических характеристик СО установлены по алгоритму аттестации СО, изложенному в [5]. Метрологические характеристики СО приведены в таблице 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики СО массовой доли и изотопного состава диоксида плутония в диоксиде плутония

Аттестуемая характеристика, %	Аттестованное значение СО на 01.05.2018	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО, при P = 0,95	Скорректированные аттестованные значения СО на 01.11.2020
Массовая доля плутония,	87,40	0,13	86,59
Массовая доля изотопа Pu ²³⁸	2,491	0,008	2,465
Массовая доля изотопа Pu ²³⁹	63,515	0,016	64,105
Массовая доля изотопа Pu ²⁴⁰	21,016	0,011	21,207
Массовая доля изотопа Pu ²⁴¹	7,548	0,008	6,746
Массовая доля изотопа Pu ²⁴²	5,426	0,013	5,477

СО диоксида плутония упакован по $(1,0 \pm 0,10)$ г в стеклянные флаконы с завинчивающейся крышкой, снабженной радиационно-стойкой прокладкой, или в запаянные кварцевые ампулы объемом не более 2 см³.

СО используется на предприятии ФГУП «ПО «Маяк»:

1. В системе учета и контроля ядерных материалов для контроля точности измерений:
– массовой доли плутония в плутониевой продукции масс-спектрометрическим, кулонометрическим, спектрофотометрическим, γ -спектрометрическим и α -спектрометрическим с изотопным разбавлением методами;

– изотопного состава плутония и плутониевой продукции γ - и α -спектрометрическим методами.

2. Для калибровки, градуировки, поверки средств измерений, при условии его соответствия требованиям методик, для передачи размеров единиц стандартным образцам более низких разрядов.

В настоящее время СО массовой доли и изотопного состава диоксида плутония используется при внедрении методики измерений массовой доли плутония в диоксиде плутония на новой потенциостатической кулонометрической установке «УПК-19» в лаборатории акционерного общества «Сибирский химический комбинат».

ЛИТЕРАТУРА

1. ТЗ 532.0071-2001 Техническое задание на разработку и метрологическую аттестацию стандартного образца состава диоксида плутония на содержание плутония общего. АО «ВНИИНМ», 2016 9 с.
2. Программа приготовления стандартного образца утвержденного состава диоксида плутония. ФГУП «ПО «Маяк» Озерск, 2016 8 с.
3. ОИ 001.716-2011 Диоксид плутония. Методика измерений массовой доли плутония на кулонометрическом потенциостате – интеграторе ПИК-200. ФГУП «ПО «Маяк» Озерск, АО «ВНИИНМ» Москва, 2011. 15 с.
4. ОИ.001.707-2010 Плутоний. Масс-спектрометрическая методика измерений изотопного состава в твердой фазе. ФГУП «ПО «Маяк» Озерск, АО «ВНИИНМ» Москва, 2010. 22 с.
5. ГОСТ 8.532-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003.

ХАРАКТЕРНЫЕ СВОЙСТВА КЛАСТЕРА «РАСТЕНИЯ» В КОЛЛЕКЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИГХ СО РАН

Шабанова Е.В.¹, Васильева И.Е.¹, Зак А.А.¹, Таусенев Д.С.², Scherbarth S.³, Pierau U.³, Хомутова М.Ю.¹

¹ ФГБУН Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), г. Иркутск, Россия
ORCID: 0000-0002-6444-612X, e-mail: shev@igc.irk.ru

² ООО «СимпатеК», г. Екатеринбург, Россия

³ Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Clausthal-Zellerfeld, Germany

Ключевые слова: стандартные образцы, растения, прослеживаемость, распределение частиц и представительная навеска

Один из способов обеспечения достоверности аналитических данных, используемых при изучении региональных и глобальных биогеохимических процессов, заключается в применении стандартных образцов (СО) состава биоты для градуировки аналитических методик и контроля правильности результатов. Несмотря на видовое разнообразие растений, список существующих многоэлементных RM весьма скромнен. Поэтому для обеспечения правильности и прослеживаемости результатов определения широкого круга элементов в растениях разными аналитическими методами коллекция CRMс ИГХ СО РАН (Россия) была дополнена кластером «PLANTS». Три сертифицированных стандартных образца листа берёзы ЛБ-1 (Birch leaf) (GSO 8923-2007 / COOMET CRM 0067-2008-RU), травосмеси Тр-1 (Mixture of meadow herbs) (GSO 8922-2007 / COOMET CRM 0066-2008-RU) и элодеи канадской ЭК-1 (Canadian pond weed) (GSO 8921-2007 / COOMET CRM 0065-2009-RU) [1], аттестованные в 2007 году, дополнены многоэлементным стандартным образцом хвои сосны ХСС-1 (*Pinus Sylvestris*) [2].

Каждый образец является индикатором загрязнения природных наземных и водных экосистем, т.к. выбор материала СО был основан на таких видовых особенностях растений, как: способность быстрого изменения элементного состава при загрязнении окружающей среды; широкий ареал произрастания; возможность отбора биомассы достаточной для приготовления СО. К особенностям растительных материалов можно отнести структуру их стеблей и листьев, а также нестабильность органического вещества при длительном хранении.

Вследствие этого изучались связь формы, размеров и распределения частиц порошков СО с величиной представительной аналитической массы, оценка срока годности СО, который зависит от способов приготовления и хранения материала. Гранулометрический состав порошков СО, зависящий от волокнисто-заноистой структуры порошков растений, оценен ситованием на стандартном наборе сит. Волокнисто-заноистая структура растительных материалов, электростатическое слипание частиц, их набухание в воде ограничили вариации условий измерения. Позднее формы и размеры частиц порошков СО были исследованы на анализаторе динамических изображений QICPIC с модулем диспергирования RODOS/L (Sympatec, Германия). Распределения по размерам частиц в материалах 4-х СО выполнены с использованием вариантов расчета по площади эквивалентного круга и диаметру Ферета (минимальному / максимальному). Хотя в порошках СО наблюдаются как сферические, так и частицы разной формы. Разные варианты расчета размеров частиц с низкой сферичностью отличаются до 5 раз. В каждом случае оценивание формы, размеров и распределения частиц в материалах СО показало уменьшение сферичности (отношение периметра эквивалентной окружности к реальному периметру) частиц органического вещества при увеличении их размера. Наибольшая доля частиц размером 1000-5000 мкм характерна для ГСО ЛБ-1 при расчете обоими способами. Частицы порошка из игл сосны в основном 1000-3800 мкм.

Распределение частиц по размерам влияет на точность оценивания однородности распределения элементов в веществе и на массу представительной навески (в сторону её увеличения). Представительная масса СО растений также зависит от способа пробоподготовки и метода химического анализа. Установлена возможность снижения массы представительной навески для аналитических методов, использующих перевод вещества в раствор. По данным РФА представительная навеска составляет 1 г, по данным АЭС-ИСП – 0.15-0.25 г, хотя большинство современных аналитических методов оперируют навесками массой не более 0.1 г [3].

Срок годности материала ГСО установлен через мониторинг стабильности в условиях естественного старения в течение 10 лет с помощью результатов, полученных методами атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционного анализа с пламенной и электротермической атомизацией, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, рентгенофлуоресцентного анализа и другими методами. За промежуток времени между измерениями был принят один год. Зависимости погрешности аттестованных содержаний от нестабильности были установлены, оценены величины максимально возможных изменений аттестованных значений от времени. В соответствии с проведёнными испытаниями срок годности материала стандартных образцов растений составляет 20 лет.

Стандартные образцы сертифицированы по [4]. Аттестованные метрологические характеристики СО и погрешности аттестованных значений установлены межлабораторным экспериментом с участием 20 квалифицированных лабораторий России и стран-участниц КООМЕТ. В четырёх образцах растений из GSO коллекции ИГХ СО РАН содержания 41 (22), 38 (25), 34 (30) и 28(12) элементов аттестованы (рекомендованы), соответственно. Прослеживаемость аттестованных содержаний трёх CRMс установлена по CRMс GWS07602-07605 GSV-1÷4 (листья и ветви кустарников, листья тополя и чая) [5]. Образцы GSV-1÷4 были разработаны в Китае для обеспечения согласованности аналитических данных различных аналитических методов при выполнении «National-scale geochemical mapping project in China» [6]. Прослеживаемость ХСС оценена относительно ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 [2].

Таким образом, кластер растений из ГСО коллекции ИГХ СО РАН обеспечивают точность результатов определения широкого круга элементов разными аналитическими методами. Разработанные СО предназначены для выполнения химических измерений при валидации существующих и разработке новых методик анализа, оценивании прослеживаемости результатов и профессионального тестирования лабораторий геологических, сельскохозяйственных и фармацевтических организаций [3. 4]. Их применение в программах геоэкологического мониторинга и медико-биологических исследований по оценке безопасности лекарственного растительного сырья обеспечит согласованность и надежность аналитических данных разных методов химического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. COOMET Homepage. http://www.coomet.org/DB/com/index.htm?EN,COO_CRM. (last accessed 2019.06.13)
2. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Zak A.A., Mustafina O.K. A new multielement reference material for composition of pine needles / In: 3rd International Scientific Conference ! «Reference Materials in Measurement and Technology», Part «En» pp. 146-147. Ural Research Institute for Metrology, Ekaterinburg, 2018.
3. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V. Certified reference materials of geological and environmental objects: problems and solutions // J. Anal Chem., 2017;72(2):129–146. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>.
4. ГОСТ Р 8.694-2010 Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик. (ISO Guide 35:2006. MOD). М.: Стандартинформ, 2012. 76 с
5. Оценивание согласованности китайских и российских стандартных образцов растений по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / И.Е. Васильева [и др.] // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 24-32.
6. Wang X., Zhang Q., Zhou G. National-scale geochemical mapping project in China // Geostand Geoanal Res., 2007;3(4):311–320.

РАБОТЫ ПО ПРОИЗВОДСТВУ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ВЫПОЛНЕННЫЕ АО «ЗАПАДНО-СИБИРСКИЙ ИСПЫТАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР» В 2019-2020 гг.

Шушунова С.Н.

АО «Западно-Сибирский Испытательный центр» (АО «ЗСИЦентр»), г. Новокузнецк, Россия
e-mail: main@zsic.ru, shushunova_sn@zsic.ru

Ключевые слова: стандартные образцы угля, стандартные образцы минерального сырья, ЗСИЦентр

Работы по производству стандартных образцов были начаты в организации с 1986 г. и продолжаются до настоящего времени.

На данный момент 14 стандартных образцов АО «ЗСИЦентр» имеют статус ГСО (СО горных пород, руд, угля, кокса, а также золошлаковых отходов), один стандартный образец включен в международный реестр «КОOMET» (указаны в таблице).

В последние годы АО «ЗСИЦентр» продолжает деятельность по разработке ГСО углей различных марок, предназначенных для решения аналитических задач испытательных лабораторий Кузбасса и России, специализирующихся на проведении анализа образцов угля.

В течение двух последних лет АО «ЗСИЦентр» были проведены следующие работы в рамках производства СО:

- 2019 г. – разработаны и утверждены ГСО 11299-2019, ГСО 11300-2019, стандартные образцы угля марок Д, Ж (СО являются аналогами ГСО 8437-2003, ГСО 9027-2008);
- 2020 г. – разработан СО состава угля каменного марки Т (СО-48) с аттестованным содержанием массовой доли серы общей 0,73 %, образец успешно прошел испытания с целью утверждения типа в УНИИМ- филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева», материалы по разработке СО переданы в Росстандарт для утверждения типа ГСО.

В данный момент АО «ЗСИЦентр» проводит разработку четырех государственных стандартных образцов углей (марки Г, А, ОС, Д).

По образцу угля марки Г получены результаты межлабораторных сличительных испытаний одного из Провайдеров России. Требуется проведение дополнительного межлабораторного эксперимента по определению массовых долей общей серы и фосфора. К концу текущего года планируется отправить материалы по данному СО в УНИИМ- филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» для проведения испытаний с целью утверждения типа. Ориентировочное содержание массовой доли общей серы в разрабатываемом образце- 0,5 %.

Проведен межлабораторный эксперимент по определению аттестованных показателей СО угля марок А, ОС, Д, в котором участвовали 28 лабораторий России и ближнего зарубежья. В первом квартале 2020 г. планируется отправить в УНИИМ- филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» материалы по данным СО для проведения испытаний с целью утверждения типа.

На 2020-2021 гг. запланировано производство пяти СО марок А, Т, КС и Д, два из которых с высоким содержанием массовой доли серы общей (около 1,0 и около 3 %).

В ИЛ АО «ЗСИЦентр» постоянно ведется набор статистических данных по оценке стабильности материала и аттестованных характеристик действующих СО.

Таблица 1. Информация по ГСО состава пород, руд, угля и золошлаковых отходов, разработанных АО «ЗСИЦентр»

№ п/п	Наименование СО	Аттестованные показатели	Срок годности экземпляра
1	ГСО 7221-96 СО состава нефелиновой породы (СО-4)	Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , MnO	не ограничен
2	ГСО 7222-96 СО состава доломита (СО-6)	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO	не ограничен
3	ГСО 7223-96 СО состава аргиллита (СО-11)	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , MnO	не ограничен
4	ГСО 7224-96 СО состава гранита (СО-12)	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , MnO	не ограничен
5	ГСО 7460-98 СО состава золы угля каменного (СО-1)	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, TiO ₂ , Na ₂ O, K ₂ O, P ₂ O ₅ , Mn ₃ O ₄ , Co, Cr, Ni, Pb	До 2038 г.
6	ГСО 8488-2003 СО состава руды золото-серебряной (СО-24), СО КООМЕТ 0035-2005-RU	Au, Ag, Cu, Pb, Zn, Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MgO, K ₂ O	До 2023 г.
7	ГСО 11039-2018 СО состава полиметаллической руды месторождения «Кварцевая сопка» (СО-45)	Pb, Zn, Cu, BaO, As, Cd, Co, Ni, TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ общ., S _{общ.} , MnO, CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, Au, Ag	До 2028 г.
8	ГСО 10230-2013 СО состава кокса каменноугольного (СО-40)	A ^d (зольность), S _t ^d (сера общая), P ^d (фосфор), K ₂ O (оксид калия в золе), Na ₂ O (оксид натрия в золе)	До 2023 г.
9	ГСО 10893-2017 СО состава и свойств угля каменного марки ГЖО (СО-41)	A ^d (зольность), S _t ^d (сера общая), d _r ^d (действительная плотность)	До 2022 г.
10	ГСО 10894-2017 СО состава и свойств угля каменного марки ОС (СО-42)	A ^d (зольность), S _t ^d (сера общая), d _r ^d (действительная плотность), V ^d (выход летучих веществ)	До 2022 г.
11	ГСО 10895-2017 СО состава и свойств угля каменного марки Г (СО-43)	A ^d (зольность), S _t ^d (сера общая), d _r ^d (действительная плотность), P ^d (фосфор)	До 2022 г.
12	ГСО 10896-2017 СО состава и свойств угля каменного марки Т (СО-44)	A ^d (зольность), S _t ^d (сера общая), d _r ^d (действительная плотность), P ^d (фосфор), V ^d (выход летучих веществ)	До 2022 г.
13	ГСО 11299-2019 СО состава и свойств угля каменного марки Д (СО-46)	A ^d (зольность), S _t ^d (сера общая), d _r ^d (действительная плотность), P ^d (фосфор)	До 2024 г.
14	ГСО 11300-2019 СО состава и свойств угля каменного марки Ж (СО-47)	A ^d (зольность), S _t ^d (сера общая), d _r ^d (действительная плотность), P ^d (фосфор)	До 2024 г.

К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТРОЛЯ БЕЗОПАСНОСТИ ОТХОДОВ СЖИГАНИЯ УГЛЕЙ

Эпштейн С.А.¹, Голынец О.С.², Гущина Т.О.¹, Медведевских М.Ю.²

¹ ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») г. Москва, Россия Researcher ID: B-2080-2016, ORCID: 0000-0001-8356-4319, e-mail: apshtein@yandex.ru

² Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательского института метрологии им. Д.И.Менделеева» (УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия Researcher ID: G-6171-2017, e-mail: lab241@uniim.ru

Ключевые слова: стандартные образцы, показатели безопасности, фтор, уголь, золошлаковые отходы

Современная энергетика, наращивая объемы переработки твердого топлива, увеличивает и количество отходов, что составляет на сегодняшний день около 40 % от общего количества производственных отходов и оценивается примерно в 90 млн. т. в год. При этом объем накопленных в России золошлаковых отходов приближается к 2 млрд. т., размещенных на территориях более чем 22 000 га.

Отходы добычи некоторых месторождений полностью используются предприятиями для заполнения отработанного пространства разрезов и рекультивации. Золошлаковые отходы ТЭЦ, ГРЭС, котельных и ВНУ складировать в золоотвалах, однако в настоящее время рассматривают вопросы использования их как компонентов смесей для герметизации дегазационных скважин, закладочного материала в выработанных пространствах шахт и рекультивантов для восстановления нарушенных земель угольных разрезов. Для дальнейшего применения твердых отходов необходимо изучить и установить различия в содержании подвижных форм макро- и микроэлементов в отходах добычи и переработки углей разных бассейнов, месторождений и их отдельных участков для последующей оценки эмиссии потенциально опасных элементов в объекты окружающей среды при использовании отходов.

Проект технического регламента Таможенного союза «Требования к углям и продуктам их переработки» в качестве одной из главных целей предусматривает защиту жизни и здоровья человека, имущества, окружающей среды и содержит требования безопасности и обеспечение соответствия этим требованиям. Однако в перечне продукции, в отношении которой устанавливаются требования технического регламента Таможенного союза, отсутствуют продукты термической переработки углей. В публикациях последних лет показано, что содержание водорастворимых форм макро- и микроэлементов значительно, и степень перехода в водную среду таких элементов как фтор, сера, мышьяк, марганец, стронций и железо для различных отходов сжигания углей (золошлаковые отходы, золы уноса и шлаки, полученные при сжигании углей на ТЭЦ, ГРЭС или котельных) существенна [1]. При этом отсутствует методическая база, которая позволит провести оценку воздействия отходов на окружающую среду при их складировании и вторичной переработке.

В настоящее время начата разработка методик, позволяющих определить мобильные формы макро- и микроэлементов из отходов добычи и сжигания углей для оценки эмиссии потенциально опасных элементов в объекты окружающей среды при использовании отходов для восстановления нарушенных земель, рекультивации и использовании в отработанных пространствах шахт и разрезов.

Многообразие определяемых компонентов в продуктах переработки углей влечет за собой увеличение количества используемых методик (методов) измерений. Используемые и вновь появляющиеся средства измерений состава углей и продуктов их переработки основаны на различных физико-химических методах анализа. Проведенный анализ имеющихся стандартных образцов (СО) утвержденного типа для метрологического обеспечения таких

средств измерений показал их недостаточное количество для осуществления контроля точности методик измерений, применяемых при определении состава золошлаковых отходов, золы уноса, шлаков углей, а также для калибровки, градуировки, поверки и испытаний средств измерений в целях утверждения типа и полное отсутствие СО состава углей и продуктов их переработки с аттестованным значением фтора. В связи с чем, требуется разработка новых типов СО, удовлетворяющих современным требованиям, установленным в [2].

Специалистами УНИИМ-филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» совместно с ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС») в рамках работ по метрологическому обеспечению средств измерений угольной промышленности, в 2019 году был разработан и утвержден СО массовой доли общего фтора в угле каменном Кузнецкого бассейна (УК-1 СО МИСиС). Метрологические характеристики СО состава угля представлены в таблице 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики СО состава массовой доли общего фтора в угле каменном Кузнецкого бассейна (УК-1 СО МИСиС)

Аттестуемая характеристика	Диапазон аттестованных значений СО, мкг/г (ppm)	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения СО ($P=0,95$), мкг/г (ppm)
Массовая доля общего фтора	25 – 200	± 6
Примечание: Аттестованная характеристика приведена в пересчете на материал, высушенный при 105 °С		

Данный СО разработан с использованием матриц углей Российских месторождений.

Заключение:

1. Проведенный анализ показал проблему недостатка методической базы, которая позволит провести оценку воздействия отходов на окружающую среду.

2. Проведенный анализ продемонстрировал проблему недостатка СО, необходимых для метрологического обеспечения предприятий угольной промышленности в части контроля безопасности отходов сжигания бурых и каменных углей.

3. По результатам успешных испытаний в Государственный реестр утвержденных типов СО Российской Федерации внесен СО массовой доли общего фтора в угле каменном Кузнецкого бассейна (УК-1 СО МИСиС) ГСО 11484-2020, материалом которого является матрица углей российских месторождений.

4. Продолжаются работы УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» совместно с НИТУ «МИСиС» по разработке и утверждению серии СО состава угля с аттестованными характеристиками безопасности на основе твердого топлива Российских месторождений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шпирт М.Я., Артемьев В.Б., Силютин С.А. Использование твердых отходов добычи и переработки углей. М.: Горное дело ООО «Киммерийский центр», 2013. 432 с.
2. Доброхотова М.В., Эйпштейн С.А., Воропаева Т.Н., Скобелев К.Д. Стандартные образцы в системе контроля качества угольной продукции // Компетентность. 2014. № 2 (113). С. 39-43.

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ НАНОСЕНСОРНЫХ СИСТЕМ

Юшина А.А., Аленичев М.К.

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»
(ФГУП «ВНИИОФИ»), г. Москва, Россия e-mail: vniiofi@vniiofi.ru

Ключевые слова: стандартный образец, оптическая наносенсорная система, маркер заболевания, загрязнитель пищевой продукции, квантовые точки, наночастицы, динамическое рассеяние света, флуоресценция

В последние годы активно развивается направление разработки оптических наносенсорных систем, поскольку уникальные оптические свойства наноразмерных частиц позволяют осуществлять высокочувствительное детектирование химических веществ, микроорганизмов и биологических молекул, включая химические загрязнители пищевых продуктов и объектов окружающей среды, а также маркеров заболеваний [1]. Во многих случаях такие системы позволяют проводить экспресс-анализы непосредственно на месте взятия пробы (point of care diagnostics). Основой для оптических наносенсоров является измерение поглощения, флуоресценции или рассеяния света наночастицами, которые взаимодействуют с анализируемым веществом [2].

Во ФГУП «ВНИИОФИ» были разработаны оптические наносенсорные системы на основе динамического рассеяния света (далее – ДРС) и флуоресценции.

Наносенсоры на основе ДРС предназначены для определения антител к *Aspergillus galactomannan* – маркера опасной грибковой инфекции аспергиллеза, и для анализа двух загрязнителей продуктов питания – антибиотика левомецетина (хлорамфеникола) [3] и плесневого гриба *Aspergillus*.

Принцип действия системы для определения плесневого гриба *Aspergillus* заключается в следующем:

- 1) антитела на *Aspergillus galactomannan* иммобилизуют на поверхности золотых наночастиц с образованием конъюгатов, которые агрегируют после введения в раствор аналита;
- 2) измерения методом ДРС фиксируют увеличение гидродинамического диаметра наночастиц;
- 3) концентрация аналита определяется с помощью градуировочного графика.

Действие оптических систем, предназначенных для определения загрязнителей пищевых продуктов, основано на конкурентном иммуноанализе с использованием двух типов конъюгатов золотых наночастиц, функционализированных аналитом и антителами к нему, соответственно:

- 1) анализируемый образец смешивается с раствором наночастиц, функционализированных молекулами аналита, с последующей инкубацией смеси с конъюгатом наночастицы-антитела;
- 2) снижение степени агрегации функционализированных наночастиц приводит к уменьшению среднего гидродинамического диаметра наночастиц, определяемого методом ДРС;
- 3) концентрация антител в анализируемом образце определяется с помощью калибровочной кривой.

Разработанные во ФГУП «ВНИИОФИ» флуоресцентные наносенсорные системы основаны на специфических свойствах квантовых точек и предназначены для детектирования и количественного определения восстановленного глутатиона – маркера ишемического инсульта и ряда других заболеваний. В основе принципа одной из систем лежит эффект

резонансного переноса энергии флуоресценции (FRET) функционализированных лигандами квантовых точек на другой флуорофор, при этом спектр возбуждения акцептора перекрывается со спектром излучения донора. Присутствие или отсутствие в данной системе восстановленного глутатиона влияет на эффективность переноса энергии между донором и акцептором за счет взаимодействия глутатиона с лигандами. Вследствие этого происходит изменение расстояния между ними, что приводит к характерным изменениям интенсивности флуоресценции в спектрах эмиссии.

Принцип действия другого флуоресцентного наносенсора заключается в выключении флуоресценции под действием акцептора, не обладающего флуоресцентными свойствами, с последующим ее восстановлением при добавлении в систему восстановленного глутатиона (эффект переноса энергии возбуждения квантовых точек). Зависимость интенсивности восстановленной флуоресценции («включение флуоресценции») квантовых точек от концентрации добавляемого восстановленного глутатиона позволяет построить калибровочную кривую для определения глутатиона в неизвестном образце плазмы крови человека.

В настоящий момент ведется работа по разработке наносенсорной системы с использованием наночастиц серебра, которая позволит определять восстановленный глутатион методом гигантского комбинационного рассеяния (surface enhanced Raman scattering – SERS).

Также были разработаны методики измерения массовых концентраций маркеров заболеваний восстановленного глутатиона и антител к грибковой инфекции с помощью оптических наносенсорных систем на основе ДРС и флуоресценции и методики измерения массовых концентраций загрязнителей пищевых продуктов (хлорамфеникола и грибка *Aspergillus*) с помощью оптических наносенсорных систем на основе ДРС.

Все описанные выше наносенсорные системы требуют построения градуировочных графиков, для чего необходимы стандартные образцы соответствующих аналитов. В целях метрологического обеспечения измерений, выполняемых с помощью разработанных во ФГУП «ВНИИОФИ» оптических наносенсорных систем, были разработаны стандартные образцы (далее – СО), позволяющие воспроизводить массовые концентрации восстановленного глутатиона и хлорамфеникола. Для этих стандартных образцов была выбрана категория «стандартный образец предприятия» (далее – СОП), в соответствии с терминологией ГОСТ Р 8.315-2019 [4].

Для воспроизведения массовой концентрации восстановленного глутатиона было признано целесообразным разработать СО массовой доли этого вещества, позволяющий готовить рабочие растворы, воспроизводящие массовые концентрации в широком диапазоне значений.

СОП восстановленного глутатиона представляет собой порошок с массовой долей аналита ~98%, и предназначен для приготовления рабочих растворов заданной концентрации непосредственно перед их использованием, в качестве растворителя рекомендуется деионизованная вода.

Нормируемые метрологические характеристики СОП восстановленного глутатиона – массовая доля восстановленного глутатиона в составе СОП (%) и значение расширенной неопределенности аттестованного значения при коэффициенте охвата $k = 2$.

Для воспроизведения массовой концентрации хлорамфеникола был разработан СО на основе спиртового раствора. СОП хлорамфеникола представляет собой раствор в этаноле с массовой концентрацией хлорамфеникола ~1 г/дм³, предполагается его разбавление для приготовления рабочих растворов заданной концентрации непосредственно перед использованием.

Нормируемые метрологические характеристики – массовая концентрация хлорамфеникола в составе СОП (г/дм³) и значение расширенной неопределенности аттестованного значения при коэффициенте охвата $k = 2$.

Разработанные СОП предназначены для метрологического обеспечения методик измерений хлорамфеникола и восстановленного глутатиона с помощью оптических наносенсорных систем, разработанных в ФГУП «ВНИИОФИ».

Необходимо отметить, что разработанные СОП в дальнейшем также могут быть использованы для поверки, калибровки, градуировки разрабатываемых компактный детектирующих устройств типа «point of care diagnostics», которые могут быть использованы для экспресс-анализов непосредственно на месте взятия пробы.

Допускаемые значения нормируемых метрологических характеристик разработанных СОП приведены в таблице 1.

Таблица 1. Допускаемые метрологические характеристики СОП

Наименование аттестуемой характеристики	Интервал допускаемых аттестованных значений	Расширенная неопределенность аттестованного значения при $k = 2$, %
Массовая доля восстановленного глутатиона	98,0 – 100,0 %	± 1
Массовая концентрация хлорамфеникола	9,5 – 10,5 г/дм ³	± 5

ЛИТЕРАТУРА

1. Флуоресцентный наносенсор на коллоидных квантовых точках для определения восстановленного глутатиона / М. К. Аленичев [и др] //Измерительная техника. 2019. №. 9. С. 16-21. doi:10.32446/0368-1025it.2019-9-16-21.
2. Yarakı M. T., Tan Y. N. Recent advances in metallic nanobiosensors development: colorimetric, dynamic light scattering and fluorescence detection //Sensors International. 2020. P. 100049.
3. Levin A. D. et al. Dynamic light scattering biosensing based on analyte-induced inhibition of nanoparticle aggregation //Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2020. № 412. P. 3423–3431. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02605-9>.
4. ГОСТ 8.315-97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Основные положения. М.: Стандартиформ, 2019.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

A		Kathrin Breitruck	c. 10
Alex Rueck	c. 10	M	
C		Markus Obkircher	c. 10
Christine Hellriegel	c. 10	Maxim G Ryadnov	c. 8
I		P	
Ibolya E. Kepiro	c. 8	Pierau U.	c. 122
Иуа Kuselman	c. 9	S	
K		Scherbarth S.	c. 122
A		Зябликова И. Н.	c. 40, c. 45
Агафонов О. С.	c. 11	И	
Аленичев М. К.	c. 128	Иванов А. В.	c. 40, c. 42, c. 45
Анчутина Е. А.	c. 14	Игнатъев Р. А.	c. 50
Арбенина Е. Е.	c. 82	K	
Аронов И. П.	c. 16, c. 20	Казанцев В. В.	c. 52, c. 88
Аронов П. М.	c. 20	Казарцев Я. В.	c. 84
B		Карпов К. А.	c. 79
Белов А. В.	c. 24	Касильюнас А. В.	c. 76
Беляков М. В.	c. 99	Кит А. Ю.	c. 66
Борисова В. В.	c. 64	Коваленко О. И.	c. 44
Будко А. Г.	c. 26	Козлова О. В.	c. 54
B		Козлова С. А.	c. 56
Васильева И. Е.	c. 28, c. 122	Колобова А. В.	c. 117
Васильев А. С.	c. 52	Колобова А. Н.	c. 84
Васина Е. В.	c. 30	Корчагина Е. Н.	c. 59, c. 84
Вонский М. С.	c. 33, c. 92, c. 94	Кремлева О. Н.	c. 62, c. 106
Вострикова Н. Л.	c. 73, c. 96	Крылов А. И.	c. 26, c. 99
Г		Курчакова Е. В.	c. 92, c. 94
Голынец О. С.	c. 126	Кустиков Ю. А.	c. 33
Горяева Л. И.	c. 37	Кутвицкий В. А.	c. 64
Горячая Т. С.	c. 94	Л	
Громов А. А.	c. 44	Лебедева М. И.	c. 66
Грязских Н. Ю.	c. 40	M	
Гущина Т. О.	c. 126	Максимова И. М.	c. 120
Д		Малов А. М.	c. 71
Демьянов А. А.	c. 36	Марков В. Ф.	c. 79
Добровольский В. И.	c. 90	Матвеева И. Н.	c. 112
E		Медведевских М. Ю.	c. 73, c. 76, c. 79, c. 96, c. 110, c. 126
Ермакова Я. И.	c. 42	Медведевских С. В.	c. 62, 104
Ж		Мигаль П. В.	c. 47
Жанжора А. П.	c. 44	Милокумов В. С.	c. 82
З		Миронова Е. В.	c. 64
Заводской М. В.	c. 50	Михеева А. Ю.	c. 26
Зак А. А.	c. 122	Мишина К. А.	c. 59, c. 84
Заречнова А. А.	c. 59	H	
Зеленкова А. В.	c. 56	Неклюдова А. А.	c. 36
Зябликов Д. Н.	c. 42	Непомилуев А. М.	c. 88
Зыскин В. М.	c. 47		

О			
Оганян Н. Г.	с. 89	Толмачев В. В.	с. 112
П		Ф	
Плеханов В. В.	с. 120	Фалкин Д. В.	с. 115
Прокопьева С. В.	с. 56	Фрицлер Е. Ю.	с. 30
Прокунин С. В.	с. 90	Х	
Прудников С. М.	с. 11	Хомутова М. Ю.	с. 122
Р		Ч	
Романова И. А.	с. 64	Чугунова М. М.	с. 45
Рунов А. Л.	с. 33, с. 92, с. 94	Чубченко Я. К.	с. 117
С		Чухланцева Е. В.	с. 120
Семенов М. А.	с. 120	Ш	
Сергеева А. С.	с. 73, с. 96, с. 110	Шабанова Е. В.	с. 28, с. 122
Сибиряков В. К.	с. 71	Шевченко Н. Н.	с. 94
Смирнов В. В.	с. 99	Шимолин А. Ю.	с. 47, с. 101
Собина А. В.	с. 47, с. 101	Шипицын А. П.	с. 88
Собина Е. П.	с. 16, с. 20, с. 101, с. 104, с. 106	Шобина А. Н.	с. 40, с. 42, с. 45
Старовойтова О. В.	с. 120	Шушунова С. Н.	с. 124
Стахеев А. А.	с. 108	Щ	
Степанова О. В.	с. 120	Щеголихин Д. К.	с. 71
Столбоушкина Т. П.	с. 108	Щипунов А. Н.	с. 90
Студенок В. В.	с. 73, с. 110	Щукина Е. П.	с. 37
Т		Э	
Тадевоян Ю. А.	с. 120	Эпштейн С. А.	с. 126
Таусенев Д. С.	с. 122	Ю	
Ткаченко И. Ю.	с. 26	Юшина А. А.	с. 128

Тезисы докладов

IV Международной научной конференции

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ

Российская Федерация
Санкт-Петербург
1 -3 декабря 2020 г.

Доклады публикуются в авторском варианте,
без редактирования.

Ответственные за выпуск:
Тараева Н.С., Дубинина Е.В.

ИЗДАТЕЛЬ
УНИИМ – ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
620075, ГСП-824, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

ТИПОГРАФИЯ
ООО Издательство и типография «Альфа Принт»
620049, г. Екатеринбург, пер. Автоматики, д. 2. Тел.: 8 (800) 300-16-00
Подписано в печать 16.11.2020 г. Формат бумаги А4.
Бумага ВХИ 80 гр/м2.
Тираж 300 шт.

ISBN 978-5-9907104-4-3

