

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ "УРАЛЬСКИЙ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ"

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА
РОССИИ Б.Н.ЕЛЬЦИНА"

На правах рукописи

КРАШЕНИНИНА Мария Павловна

**РАЗРАБОТКА ГОСУДАРСТВЕННОГО ВТОРИЧНОГО ЭТАЛОНА И
СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДОСТОВЕРНОСТИ
КОНТРОЛЯ АЗОТА В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И АКТИВНОГО ХЛОРА
В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ**

05.11.15 - Метрология и метрологическое обеспечение

диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель -

кандидат химических наук, доцент

Неудачина Людмила Константиновна

Екатеринбург - 2015

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Обзор литературы.....	10
1.1 Титриметрический метод анализа. Основы метода и современные возможности.....	10
1.2 Титриметрический метод анализа в метрологической иерархии.....	11
1.3 Современные подходы к выражению неопределенности титриметрических методов анализа	15
1.4 Методы определения массовой доли азота (белка) в пищевых продуктах.....	18
1.5 Методы определения массовой концентрации активного хлора в воде.....	20
Выводы по главе 1.....	23
Глава 2. Создание государственного вторичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах ГВЭТ 176- 1-2010.....	24
2.1 Актуальность разработки государственного вторичного эталона.....	24
2.2 Состав и описание ГВЭТ 176-1-2010.....	27
2.3 Анализ источников неопределенности характерных для титриметрического метода анализа	29
Выводы по главе 2.....	51
Глава 3 Разработка методик воспроизведения.....	52
3.1 Разработка методик воспроизведения единиц массовой доли азота в молоке сухом, зерне и продуктах его переработки и глицине.....	53
3.2 Разработка методики воспроизведения массовой доли основного вещества в глицине.....	65
3.3 Разработка методики воспроизведений массовой концентрации активного хлора в воде.....	71
Глава 4. Разработка стандартных образцов состава матричных и высокочистых веществ ..	79
4.1 Разработка стандартных образцов состава молока сухого, зерна и продуктов его переработки, глицина и стандартного образца массовой концентрации активного хлора в воде	79
4.2 Подготовка и идентификация материалов стандартных образцов.....	82

4.3 Статистический принцип аттестации стандартных образцов	97
4.4 Результаты испытаний СО	114
4.5 Результаты внедрения разработанных стандартных образцов	119
Выводы по главе 4.....	122
Заключение	123
Список основных сокращений и условных обозначений	125
Список использованных источников	126
Приложение	138
Свидетельство об утверждении типа стандартного образца состава молока сухого ГСО 9563-2010.....	138
Свидетельство об утверждении типа стандартного образца состава зерна и продуктов его переработки ГСО 9734-2010	139
Свидетельство об утверждении типа стандартного образца состава массовой концентрации активного хлора в воде ГСО 10138-2012	140
Свидетельство об утверждении типа стандартного образца состава глицина ГСО 10272-2013	141

Введение

Актуальность работы

Содержание азота в пищевых продуктах и активного хлора в питьевой воде являются важнейшими показателями качества пищевых продуктов и питьевой воды. Требования к массовой доле белка регламентированы в ряде технических регламентов, в частности в ФЗ от 12 июня 2008 г. N 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию»; ФЗ от 24 июня 2008 г. N 90-ФЗ «Технический регламент на масложировую продукцию». Хлорирование воды по-прежнему остается наиболее распространенным способом ее обеззараживания, и обязательность контроля активного хлора в питьевой воде регламентирована в проекте технического регламента «О безопасности водных ресурсов, водных объектов в местах водопользования и водоотведения, питьевой воды, а также процессов водоснабжения». Метрологическое обеспечение измерений активного хлора в воде строилось на базе применения стандартизованного метода ГОСТ 18190-72 с использованием стандарт-титров и стандартных образцов (СО) на основе иодата калия, которые являются имитаторами активного хлора в воде и неприменимы для калибровки (поверки) современных физико-химических анализаторов. Метрологическое обеспечение измерений массовой доли азота (белка) в пищевых продуктах строилось на базе применения стандартизованных методик, в которых контроль точности не предусмотрен. Контроль качества результатов измерений по стандартизованным методикам возможен с использованием СО, метрологические характеристики которых установлены с помощью межлабораторного эксперимента. Существующее метрологическое обеспечение является децентрализованным и не удовлетворяет современным требованиям к метрологической прослеживаемости результатов измерений.

Для обеспечения метрологической прослеживаемости в рамках централизованной системы воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав, в 2009 г. пять метрологических институтов: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, УНИИМ, ВНИИФТРИ, ВНИИОФИ, ВНИИМС, – объединили усилия по созданию объединенной поверочной схемы в области измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, в результате был разработан национальный стандарт ГОСТ Р 8.735.0-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения», устанавливающий структуру комплекса государственных первичных эталонов (ГПЭ) единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах и основные параметры системы передачи единиц от

комплекса ГПЭ рабочим средствам измерений (СИ). Комплекс включает в себя пять государственных первичных эталонов, основанных на различных физико-химических принципах: кулонометрии, гравиметрии, атомной абсорбции, масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии, жидкостной хроматографии. На основании вышеуказанного документа в ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» силами сотрудников Терентьева Г.И., Собина А.В., Зыскина В.М., Шимолина А.Ю. разработан Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176-2013 (далее ГЭТ 176-2013). Данный эталон воспроизводит значение единиц в ряде чистых химических веществ и их растворах и не используется для воспроизведения единиц содержания компонентов в матричных СО. В качестве связующего звена в государственной поверочной схеме по ГОСТ Р 8.735.1–2014 предусмотрены вторичные эталоны, применяемые для испытаний матричных СО. Дополнительным аргументом актуальности создания Государственного вторичного эталона является проведение соответствующих измерений в национальных метрологических институтах Бразилии, Аргентины, Украины, Киргизии, Уругвая, Новой Зеландии и др. Институты сличают свои результаты в ключевых сличениях под эгидой Международного комитета мер и весов, в базе данных которого зарегистрированы измерительные и калибровочные возможности Китая в части массовой доли азота в пищевых продуктах.

Цель работы: совершенствование метрологического обеспечения для повышения достоверности контроля азота в пищевых продуктах и активного хлора в питьевой воде.

Основные задачи исследования:

- анализ и оценка источников неопределенности, характерных для объемного титриметрического метода анализа и поиск возможности повышения точности измерений;
- разработка государственного вторичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 (далее ГВЭТ-176-1-2010);
- разработка методик воспроизведения массовой доли азота в пищевых продуктах и массовой концентрации активного хлора в воде, зерне и продуктах его переработке и глицине на ГВЭТ 176-1-2010;

- экспериментальное подтверждение измерительных возможностей ГВЭТ 176-1-2010 при воспроизведении единицы массовой доли азота в молоке сухом путем участия в международных сличениях;

- разработка новых типов матричных СО пищевых продуктов и СО чистого вещества – глицина.

Научная новизна

- Предложены пути минимизации инструментальных источников неопределенности, характерных для титриметрического метода анализа: индикации конечной точки титрования, измерения объема, установления молярной концентрации титранта. Показано, что для передачи единицы молярной концентрации сильной кислоты с помощью СО состава карбоната натрия оптимальным является применения второго скачка на кривой титрования при ее описании кубическим сплайном.

- Показано, что наивысшая точность воспроизведения единицы массовой доли азота (белка) в пищевых продуктах достигается при фотометрическом титровании растворов с помощью смешанного индикатора – метиленового красного и бромкрезолового зеленого при длине волны 520 нм.

- Созданы новые типы СО, которые не имеют аналогов обладают запасом по точности перед рабочими СИ и методиками измерений в (2-10) раз, имеют прослеживаемость аттестованных значений к ГЭТ 176-2013 и соответствуют полю вторичных эталонов по ГОСТ Р 8.735.1–2014:

- ГСО 9563-2010 состава молока сухого с аттестованным значением массовой доли азота (белка) в диапазоне от 2,0 до 6,0 % (от 12,76 до 38,28 %) с расширенной неопределенностью аттестованного значения 0,04 % (0,25 %) при $k=2$.

- ГСО 9734-2010 состава зерна и продуктов его переработки с аттестованным значением массовой доли азота (белка) в диапазоне от 1,0 до 8,0 % (от 5,0 до 50,0 %) с расширенной неопределенностью аттестованного значения 0,06 % (0,35 %) при $k=2$.

- ГСО 10272-2013 состава глицина с аттестованным значением массовой доли азота в диапазоне от 18,47 до 18,85 % с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 1,0 % при $k=2$ и с аттестованным значением массовой доли основного вещества в диапазоне от 99,0 до 100,0 % с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 1,0 % при $k=2$.

- ГСО 10138-2012 массовой концентрации активного хлора в воде с аттестованным значением массовой концентрации активного хлора в диапазоне от 200 до 1000 мг/дм³ с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 2,0 % при $k=2$.

Практическая значимость

- Разработан государственный вторичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010, который по своим метрологическим характеристикам соответствует полю вторичных эталонов по ГОСТ Р 8.735.1–2014.
- Разработанные новые типы СО утвержденных типов применяются для поверки, калибровки, испытаний и аттестации методик измерений массовой доли азота (белка) и массовой концентрации активного хлора в воде.
- Разработанный СО массовой концентрации активного хлора применяется для метрологического обеспечения СИ, работающих на основе методов фотометрии, спектрофотометрии, спектрофлуориметрии и титриметрии.
- Созданный государственный вторичный эталон в совокупности с разработанными СО позволил повысить достоверность контроля азота в пищевых продуктах и активного хлора в питьевой воде посредством поверки (калибровки) автоматизированных СИ и контроля точности методик измерений.
- Подтверждены измерительные возможности разработанного государственного вторичного эталона путем участия в международных пилотных сличениях под эгидой КООМЕТ по определению массовой доли азота в молоке сухом цельном. Проведенные исследования позволили зарегистрировать тему по проведению ключевых сличений под эгидой консультативного комитета по количеству вещества международного бюро мер и весов в области измерений массовой доли азота в глицине.

Внедрение результатов работы

- Разработанный СО состава молока сухого ГСО 9563-2010 участвует в метрологическом обеспечении СИ массовой доли азота (белка), основанных на различных физико-химических принципах, в частности, был использован при испытаниях анализаторов азота TruMac фирмы «LECO Corporation», США, анализаторов азота UDK 159 фирмы «VELP Scientifica SRL», Италия.
- В 2013 проведены межлабораторные сравнительные испытания с применением СО утвержденного типа ГСО 9563-2010.
- В 2014 году проведены межлабораторные сравнительные испытания с применением СО утвержденного типа ГСО 10138-2012.
- В 2015 году начаты ключевые сличения в рамках ССQM ВРМ с применением стандартного образца ГСО 10272-2013.

Положения, выносимые на защиту

- Результаты разработки государственного вторичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010, включающие оптимизацию параметров воспроизведения массовой доли азота в пищевых продуктах и массовой концентрации активного хлора в воде.
- Результаты разработки 4 новых типов СО.

Апробация работы

Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на Международном конкурсе «Лучший молодой метролог КОOMET-2011» (Москва, 2011), III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Пермь, 2011), IV всероссийской конференции «Аналитические приборы – 2012» (Санкт-Петербург, 2012), международной научно-практической конференции «Измерения: состояние, перспективы развития» (Челябинск, 2012), на международной научно-практической конференции «Измерения. Качество. Безопасность» (Екатеринбург, 2012), на международном конкурсе «The 5th COOMET Competition for Young Metrologists», (Германия, Брауншвейг, 2013), на совещании рабочей группы по неорганическому анализу Консультативного комитета по количеству вещества Международного бюро по мерам и весам IAWG CCQM VIPM (Париж, Франция, 2014), на совещании специалистов EURAMET (Бухарест, Румыния, 2014), на международной конференции «Техническая химия. От теории к практике» (Пермь, 2014).

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 13 работ, в том числе: 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов, 8 тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Личный вклад автора

Анализ литературных данных, планирование и выполнение исследований; разработка методики воспроизведения массовой доли азота в пищевых продуктах и продовольственном сырье, измерения на ГВЭТ 176-1-2010 в рамках пилотных сличений (508/RU/10 КОOMET); работы по созданию четырех новых типов СО проведены автором лично. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов для публикации проводились совместно с научным руководителем и соавторами.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, приложения, выводов и списка литературы, включающего 125 библиографических ссылок. Работа изложена на 141 страницах текста, содержит 49 таблиц и 41 рисунок.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Титриметрический метод анализа. Основы метода и современные возможности

В основе объемного титриметрического метода анализа лежит точное измерение объемов растворов двух веществ, реагирующих между собой в эквивалентных количествах [1]. В основе всех расчетов титриметрического метода анализа лежит закон эквивалентов [2-4].

С развитием современной науки и техники титриметрические методы анализа осуществляют на современном многофункциональном оборудовании, автоматизируя процесс титрования. Титрование до точки эквивалентности с различными видами предварительного дозирования: фиксированный объем; объем, пропорциональный количеству образца; до заданного потенциала или крутизны кривой титрования, добавление титранта динамически или равными дозами, - все это позволило повысить точность и привлекательность титриметрических методов анализа [5].

В настоящее время круг задач, решаемых методом титриметрического анализа, очень широк. Опубликовано большое число статей, посвященных применению этого метода в различных отраслях и направлениях науки и техники. Представлен ряд работ, направленных на анализ пищевых продуктов [6-8], анализ водных растворов по определению содержания различных ионов металлов [9-14]. Интересен ряд работ, направленных на снижение предела обнаружения определяемого компонента в пробе путем перехода к работе с микроэлектродами или к микровольтометрическому титрованию [15-20]. Метод потенциометрического титрования получил широкое распространение для определения констант кислотной и основной ионизации веществ [21-26], разрабатываются новые методики, направленные на измерение смесей кислот или смесей ионов при совместном присутствии [27-30]. Метод титриметрического анализа может применяться для исследования свойств веществ, в частности для исследования кислотных свойств ионообменников [31, 32].

Анализ литературы позволяет сделать вывод, что метод титриметрического анализа по-прежнему представляет интерес, поскольку появляются всё новые способы титрования, а также программы обработки данных, позволяющие получать большее количество информации. Современное оборудование для титриметрического метода анализа является полностью или полуавтоматизированным, что еще более облегчает процесс титрования, а также повышает точность определений.

1.2 Титриметрический метод анализа в метрологической иерархии

В соответствии с [33, 34], первичный метод измерения - это метод, имеющий наивысшие метрологические свойства, модель (математическое уравнение) и реализация которого полностью описаны и поняты в терминах единиц системы СИ. Использование первичного прямого метода дает значение неизвестной величины без ссылки на эталон этой величины.

Использование первичного относительного метода дает значение отношения двух значений одной величины без ссылки на эталон этой величины [34]. В соответствии с этим определением, абсолютным методом, не требующим градуировки, может считаться только прямой первичный метод; первичный относительный метод для получения результата измерений требует реперной точки, в качестве которой в количественном химическом анализе выступает стандартный образец состава.

В соответствии с указанным выше определением метод титриметрического анализа является относительно первичным методом, т.к. для определения концентрации титранта требуется какая-либо реперная точка. На практике аналитическими и испытательными лабораториями применяются так называемые первичные стандарты - это химические соединения, отличающиеся высокой стабильностью, чистотой (не ниже чда, нелетучие, негигроскопичные, не поглощают CO_2 и другие компоненты из атмосферы). Однако, с метрологической точки зрения применение стандартных образцов утвержденных типов в качестве реперной точки - это оптимальный вариант, позволяющий получать наиболее точные результаты, лишённые каких-либо смещений, а также помогающий в построении цепи метрологической прослеживаемости.

В настоящее время в России действует национальный стандарт ГОСТ Р 8.735.0-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах. Основные положения» [35], в котором представлена схема передачи единиц в количественном химическом анализе от комплекса государственных первичных эталонов до рабочих измерений. В рамках развития этого документа в ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» силами сотрудников Терентьева Г.И., Собина А.В., Зыскина В.М., Шимолина А.Ю. разработан Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176-2013. Метрологические характеристики ГЭТ 176-2013 представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1.- Метрологические характеристики ГЭТ 173-2013 [36]

Наименование характеристики	Значение характеристики			
	массовая доля компонента	молярная доля компонента	массовая концентрация компонента	молярная концентрация компонента
Диапазон измерений	от 99,000 до 100,000 %	от 99,000 до 100,000 %	от 5 до 100 г/дм ³	от 0,1 до 2 моль/дм ³
Относительная стандартная неопределенность типа А, u_{0A} (для 7 независимых измерений), %	0,002 - 0,003	0,002 - 0,003	0,007 - 0,009	0,007 - 0,009
Относительная стандартная неопределенность типа В, u_{0B} , %	0,005	0,005	0,009	0,009

Передача единиц от ГЭТ 176-2013 осуществляется посредством стандартных образцов высокочистых веществ. Порядок передачи единиц от ГЭТ 173-2013 до рабочих СИ разработан при создании эталона и описан в национальном стандарте ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования» [37]. ГОСТ Р 8.735.1-2011 отражает особенности передачи единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов от ГЭТ 173-2013, в соответствии с которым предусмотрена передача единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонента вторичным и рабочим эталонам, в качестве которых используют не только стандартные образцы состава, но и измерительные установки, основанные на методах кулонометрии, титриметрии и других методах измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, определяемых в ионной форме.

Таблица 1.2.- Стандартные образцы состава высокочистых веществ, аттестованные на ГЭТ 176-2013.

Наименование СО	Номер СО	Интервал допускаемых аттестованных значений, %	Относительная расширенная неопределенность ($k=2$), не более, %
ГСО состава калия фталевокислого	ГСО 2216-81	99,90 – 100,00	0,03
ГСО состава натрия углекислого	ГСО 4086-87	99,95 – 100,00	0,03
ГСО состава калия двухромовокислого	ГСО 2215-81	99,95 – 100,00	0,03
ГСО состава натрия щавелевокислого	ГСО 3219-85	99,95 – 100,00	0,03
ГСО состава трилона Б	ГСО 2960-84	99,70 – 100,00	0,03
ГСО состава натрия хлористого	ГСО 4391-88	99,90 – 100,00	0,03

Передача размера единиц вторичным и рабочим эталонам осуществляется методом прямых измерений и методом сличения при помощи компаратора. Запас по точности между полями поверочной схемы составляет не менее 1:3 [36]. Поверочная схема представлена на рисунке 1.1.

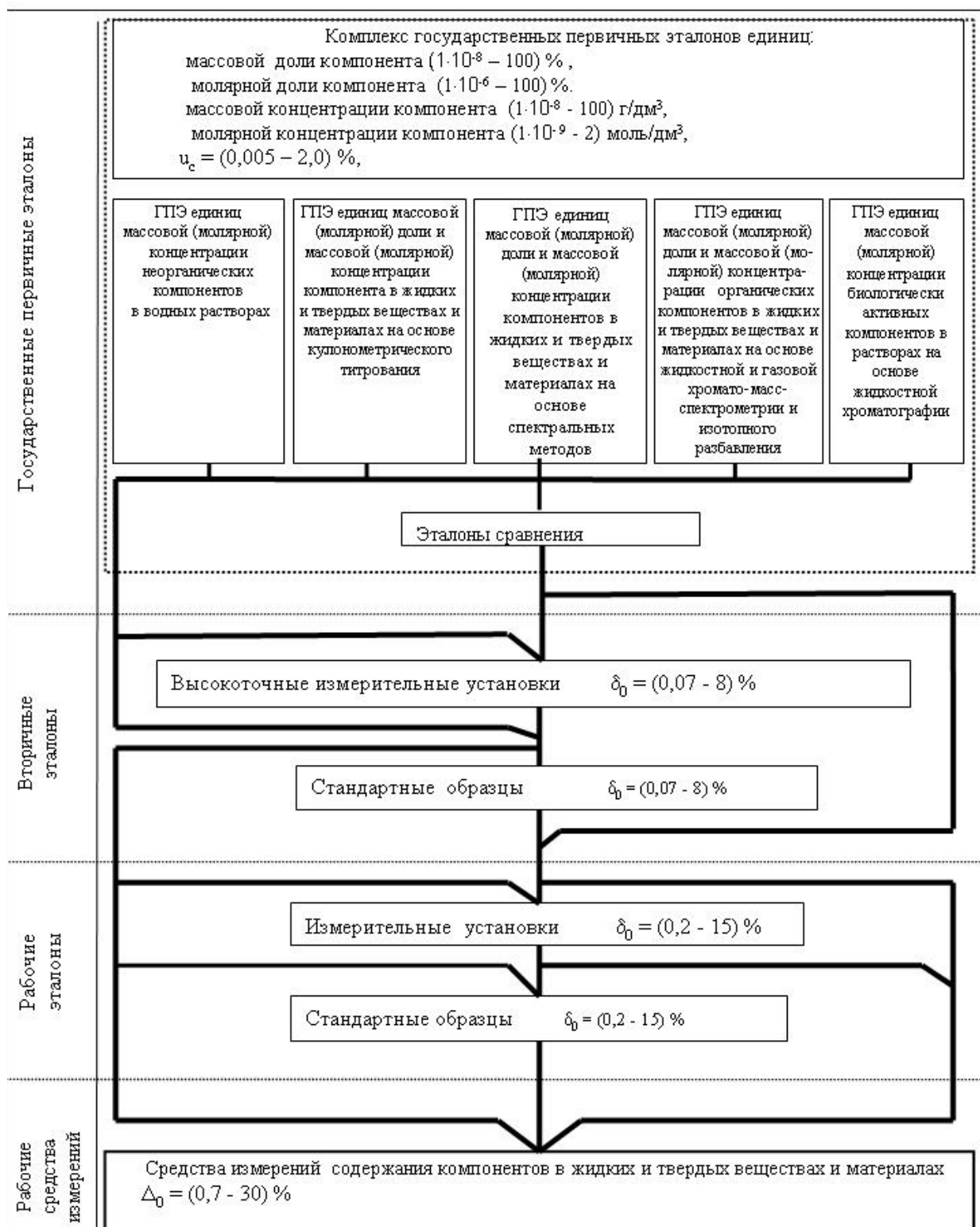


Рисунок 1.1.- Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах по ГОСТ Р 8.735.0–2011 [35]

Таким образом, совокупность вышеуказанных факторов делает титриметрический метод анализа оптимальным для создания на его основе государственного вторичного эталона, который может брать единицу от ГЭТ 176-2013, в соответствии с [37], путем измерения

молярной концентрации титрантов с помощью стандартных образцов высокочистых веществ по таблице 1.2. Актуальность разработки государственного вторичного эталона обусловлена появлением большого количества анализаторов, которые должны градуироваться и поверяться с помощью стандартных образцов утвержденных типов натуральных веществ. В частности, в области пищевых продуктов и продовольственного сырья в реестре средств измерений насчитывается более 50 типов средств измерений, основанных на различных физико-химических методах анализа.

1.3 Современные подходы к выражению неопределенности титриметрических методов анализа

Результат любых измерений должен сопровождаться значением расширенной неопределенности. В соответствии с [38, 39], неопределенность - это параметр, связанный с результатом измерения, который характеризует разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине. Существует несколько руководств по оценке неопределенности результатов измерений [38-40], в соответствии с которыми она состоит из нескольких этапов. Руководство выражения неопределенности (известное как GUM) выделяет следующие шаги по оценке неопределенности [39].

На первом этапе необходимо написать уравнение для измеряемой величины.

На втором этапе составляется список источников неопределенности, характерных для данной измерительной задачи. При этом предлагается начать с анализа уравнения измерений, составленного на первом этапе. Однако, указано, что могут учитываться и другие источники неопределенности, которые предположительно могут оказывать влияние на измеряемую величину.

Третий этап состоит в оценке стандартной неопределенности каждого из выявленных вкладов. Для таких оценок могут применяться как различные литературные или технические данные, так и дополнительно спланированный эксперимент.

На наш взгляд, эти второй и третий этапы представляют собой наибольший интерес при оценке неопределенности результатов измерений, в связи с тем, что как неучет составляющих неопределенности, так и неправильная оценка стандартной неопределенности каждого вклада, может вести к недооценке неопределенности результатов измерений.

В частности, для титриметрического метода анализа опубликован ряд работ, посвященных оценке неопределенности результатов измерений [41, 42], в которых среди источников неопределенности выявлены: неопределенности измерений массы, объема,

концентрации титранта, молярной массы определяемого компонента, неопределенность от применения СО, неопределенность, связанная с повторяемостью результатов измерений. При этом в этих работах не проведен учет неопределенности определения конечной точки титрования, влияние которой на измеряемую величину очевидно, что неоднократно указывалось в разделе 1.1. Руководство по выражению неопределенности, в котором описаны примеры оценки неопределенности титриметрического метода анализа, также не учитывает неопределенность определения конечной точки титрования. В то время как в работе [36] предложен подход по оценке неопределенности определения конечной точки титрования. В данной работе автор описывает кривую титрования кубическим сплайном, а неопределенность от определения конечной точки титрования рассчитывается исходя из значений коэффициентов кубического сплайна и их неопределенностей [36].

Однако, автором работы [36] не даны никакие обоснования использованного им подхода, в то время как существует множество подходов по описанию кривой титрования. Чаще всего используются методы определения конечной точки титрования с помощью построения дифференциальных кривых, методом Таббса и методом касательных, степенными функциями. Существуют методы аппроксимации кривой логарифмическими зависимостями до и после точки эквивалентности [43 - 53].

В работе [42] автор указывает, что неопределенность результатов измерений титриметрического метода анализа часто недооценена; на его взгляд, это связано с неправильной оценкой стандартной неопределенности объема титранта, пошедшего на анализ. Автором статьи проведена работа, в которой были использованы бюретки различного класса и вместимости, по оцениванию величины стандартной неопределенности определения объема титранта, при этом рассматривались: неопределенность применяемого средства измерений, неопределенность, связанная с влиянием температуры, а также неопределенность, связанная с возможной "негоризонтальностью" при считывании показаний с бюретки. В данной работе относительная стандартная неопределенность определения объема титранта составила от 0,2 до 0,5 % в зависимости от диапазона. При этом остается важным и нерешенным вопрос о том, какую неопределенность от дозирования титранта могут дать современные средства измерений, в основе которых лежит применение автоматических бюреток с высокопрецизионными поршневыми системами.

На четвертом этапе по определенным правилам рассчитывается суммарная стандартная неопределенность, которая умножается на коэффициент охвата для получения расширенной неопределенности результатов измерений.

Схема по оценке неопределенности результатов измерений представлена на рисунке 1.2.

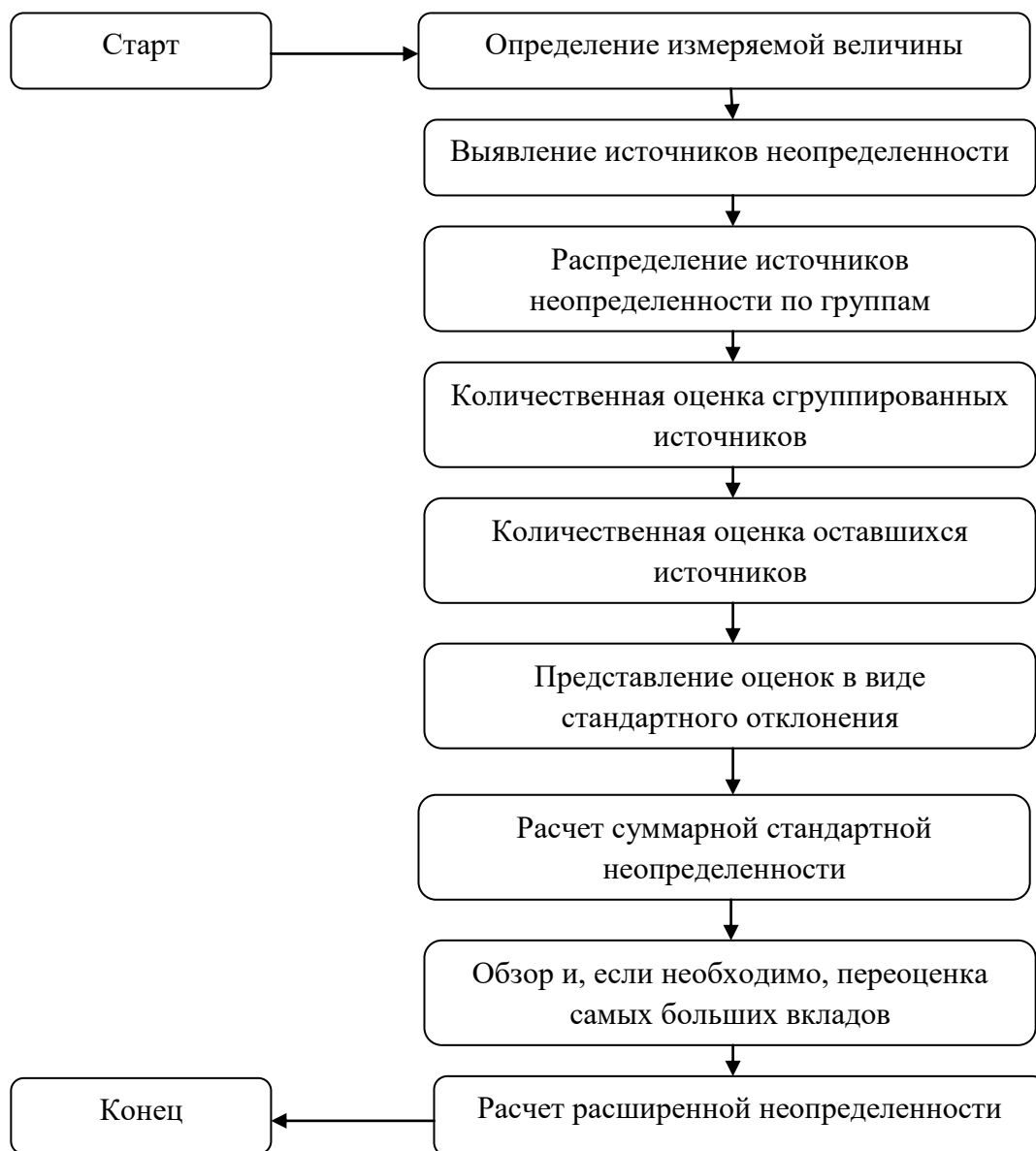


Рисунок 1.2.- Схема по оценке неопределенности результатов измерений [39]

Как уже было сказано выше, метод титриметрического анализа имеет достаточно широкое распространение и применяется как для анализа пищевых продуктов, так и для анализа нефти и т.д. Такое различие в матрицах анализируемых проб говорит о том, что процесс пробоподготовки для данного метода имеет большое значение. Наличие пробоподготовки говорит о возможных влияниях методических составляющих на измеряемую величину.

Руководство по выражению неопределенности указывает на необходимость учета источников неопределенности, которые не входят непосредственно в уравнение измерений, но

могут оказывать влияние на измеряемую величину, однако не дает четкого математического аппарата для таких оценок. Автором работы [42] также указывается на необходимость учета методических составляющих, кроме того автором проанализированы стандартизованные методики измерений, основанные на титриметрическом методе анализа, и показано, что в большинстве из них среди показателей точности даны только значения стандартных неопределенностей от повторяемости и воспроизводимости, которые, по мнению автора, также недооценены.

Таким образом, анализ документов по оценке неопределенности измерений [38 - 40], а также ряда работ, посвященных оценке неопределенности результатов измерений, полученных титриметрическим методом [41-42], позволяет сделать вывод, что авторами работ учитываются не все возможные источники неопределенности. Оценка стандартной неопределенности от определения объема титранта устарела в случае применения автоматизированных средств измерений. Кроме того, для получения высокоточных результатов измерений методом титриметрического анализа необходима разработка методик измерений, а также учет составляющих неопределенности, не входящих в уравнение измерений, т.е. методических источников неопределенности.

1.4 Методы определения массовой доли азота (белка) в пищевых продуктах

Классическим способом определения азота (белка) в пищевых продуктах является метод, разработанный в 1883 г. датским химиком Иоганном Кьельдалем. Это очень трудоемкий и продолжительный анализ. Однако, метод Кьельдаля до сих пор остается единственным общепризнанным методом определения белка и чаще всего используется в качестве репера для градуировки других методов определения массовой доли белка [54].

В настоящее время широкое распространение получили экспресс-анализаторы качества пищевых продуктов, основанные на различных физико-химических методах анализа: метод Дюма, ИК-спектроскопия (ИНФРАСКАН, ЛЮМЕКС), ультразвуковой метод (КЛЕВЕР, ЛАКТАН, САМАТОС) и др.

В Европе и Америке имеет широкое распространение не стандартизованный в России, однако применяемый на договорных условиях при экспортных операциях, метод Дюма, основанный на сжигании навески анализируемого органического соединения в кварцевой трубке в атмосфере CO_2 в присутствии оксида меди и металлической меди. Объем выделившегося азота измеряют в азотометре (градуированном сосуде), после чего рассчитывают содержание азота в анализируемом образце. Образующиеся наряду с азотом CO ,

CO₂, O₂, H₂O, оксиды азота связываются в трубке (медью или ее оксидом) или поглощаются водным раствором щелочи, которым заполнен азотомер. Основным преимуществом метода Дюма по сравнению с методом Кьельдаля является исключение работ с такими агрессивными реагентами, как концентрированная серная кислота и щелочь [54].

Другим методом определения массовой доли азота (белка) в пищевых продуктах является метод ИК спектроскопии. Основными достоинствами использования средств измерений, основанных на спектроскопии в ближней инфракрасной области (БИК-спектроскопия), являются:

- значительное сокращение времени на проведение анализа;
- существенная экономия энергоресурсов;
- применение недорогостоящих расходных материалов и химических реактивов;
- менее жесткие требования к квалификации обслуживающего персонала, производящего рутинные измерения (по сравнению с их коллегами, осуществляющими традиционные лабораторные методы анализа).

Различные составляющие органических образцов поглощают свет на различных длинах волн, то есть имеют характерные спектры, а сумма спектров составляющих компонентов образует спектр образца, который зависит от состава анализируемой системы. Если заранее определить эту зависимость, так называемую калибровочную зависимость, состав неизвестного образца можно быстро определять по его спектру. Спектр образца удобно измерять в ближней инфракрасной (БИК) области в диапазоне электромагнитного излучения с длиной волны от 750 до 2500 нм или волновыми числами от 13333 см⁻¹ до 4000 см⁻¹. В настоящее время БИК-анализаторы широко используются в аналитической химии различных органических образцов [54,55].

Хорошей альтернативой экспресс-анализу может стать фотометрическое определение аммонийного азота при помощи готовых реактивов в спектрофотометрах и фотометрах [54, 55].

Все рассмотренные выше методы определения массовой доли азота (белка) в пищевых продуктах требуют для своего применения предварительной градуировки, т. е. реперной точки. В большинстве случаев матричные стандартные образцы состава, которые могли бы выступить в качестве реперных точек для данных методов, отсутствуют. Поэтому для градуировки средств измерений используют стандартизированный аналитический метод определения белка по содержанию азота, которым является метод Кьельдаля.

Несмотря на всю трудоемкость, метод Кьельдаля принят в качестве единственного арбитражного метода анализа многими международными организациями:

- 1 - Международная ассоциация аналитических сообществ (АОАС International),

- 2 - Американское общество химии нефти (American Oil Chemists' Society),
- 3 - Американская ассоциация общественного здравоохранения (American Public Health Association (APHA)),
- 4 - Американское общество по испытанию материалов (American Society for Testing and Materials (ASTM)),
- 5 - Американская ассоциация химии зерновых культур (Association of American Cereal Chemists),
- 6 - Международная молочная федерация (International Dairy Federation (IDF)),
- 7 - Международная организация по стандартизации (International Organization for Standardization (ISO)),
- 8 - Департамент сельского хозяйства (U.S. Department of Agriculture),
- 9 - Американское агентство по охране окружающей среды (U. S. Environmental Protection Agency (EPA)) [56].

Таким образом, для метрологического обеспечения экспресс-анализаторов, основанных на различных метода анализа, необходима разработка стандартных образцов матричных веществ, аттестация которых должна быть проведена с помощью метода Кьельдаля для достижения единства измерений среди лаборатории не только Российской Федерации, но и других стран мира.

1.5 Методы определения массовой концентрации активного хлора в воде

Существуют различные методы измерений содержания активного хлора в воде: титриметрия [57 - 59], спектрофотометрия [60 - 62], хемилюминесценция [63], амперометрия [64, 65], потенциометрия [66], газовая хроматография [67] и высокоэффективная жидкостная хроматография [68]. Как и в случае с определением массовой доли азота (белка) в пищевых продуктах, в настоящее время для определения массовой концентрации активного хлора применяют различные экспресс-анализаторы, примеры которых приведены в таблице 1.3.

Как видно, из таблицы 1.3, при создании экспресс-анализаторов массовой концентрации активного хлора в воде наибольшее распространение получили методы фотометрии, йодометрического титрования, колориметрии с DPD и электрохимические методы.

Принцип действия, например, анализатора ВАКХ-2000 С, основан на реализации йодометрического определения массовой концентрации активного хлора в воде с автоматическим кулонометрическим генерированием добавки йода и потенциометрическим окончанием процесса измерений [69].

Таблица 1.3.- Примеры экспресс-анализаторов массовой концентрации активного хлора в воде [69]

Наименование СИ	Метод измерений	Диапазон измерений массовой концентрации активного хлора, мг/дм ³
АГХ-3	Фотометрия	От 20 до 200 г дм ³
ВАКХ-2000 С	Йодометрическое титрование	От 0,1 до 3,0
Флюорат-АС-2	Хемилюминесценция	От 0,1 до 5,0
CL-17	Колориметрия с DPD*	От 0,05 до 5,0
РСА 300АС/D	Колориметрия с DPD*	От 0 до 5,0
РСА 301АС/D	Колориметрия с DPD*	От 0 до 5,0
АСХВ/М1031	Электрохимия	От 0 до 1,0
Chloromat 9184	Электрохимия	От 0 до 5,0
Depolox 3 plus	Электрохимия	От 0 до 5,0
MICRO/2000	Электрохимия	От 0,01 до 5,0
* DPD - N,N-диэтил-1,4-фенилендиамин		

В анализаторе гипохлорита «АГХ-3» производится прямое фотометрирование технологических растворов гипохлорита, при этом по результатам измерения оптической плотности судят о концентрации гипохлорита, растворённого в воде. Метод прост в реализации, позволяет определять содержание в воде высоких концентраций гипохлорита (от 20 г/дм³ до 200 г/дм³). К некоторым неудобствам данного метода можно было бы отнести неселективность измерения, что требует проведения дополнительных исследований при переходе от одной партии гипохлорита к другой [70].

В зарубежных странах широкое распространение получил метод колориметрии с использованием реакции образования окрашенных соединений в результате взаимодействия общего хлора с DPD, описанный в [58-60]. Однако, этот метод пока еще не получил широкого распространения в отечественной практике в виду отсутствия стандартных образцов массовой концентрации активного хлора в воде.

Метод, основанный на хемилюминесценции люминола при воздействии на него активного хлора в щелочной среде, описанный в [71], теоретически может обладать наибольшей чувствительностью среди всех рассматриваемых методов. На практике же чувствительность метода ограничивается качеством используемых реагентов и присутствием в пробе воды других примесей, помимо активного хлора. Эти примеси влияют на интенсивность

хемилюминесценции, а стало быть, и на результат измерения. Автоматический анализатор «Флюорат-АС-2» использует хемилюминесцентное излучение, возникающее в результате прямого окисления люминола свободным хлором для определения содержания свободного хлора в потоке воды. Градуировку анализаторов «Флюорат-АС-2» рекомендуется выполнять с использованием свежеприготовленных растворов гипохлорита натрия, концентрация активного хлора в которых предварительно устанавливается при помощи лабораторной йодометрической методики в соответствии с ГОСТ 18190 [70].

Приборы, реализующие электрохимические методы, достаточно простые, отличаются невысокой стоимостью, не требуют для своей работы каких-либо химических реагентов. Однако этот метод весьма неселективен, пригоден для измерения вариации содержания активного хлора только в растворах с неизменным химическим составом и требует периодической валидации с использованием традиционных лабораторных методик выполнения измерений, основанных на йодометрическом методе. В связи с этими особенностями, приборы, использующие электрохимические методы, применяются, главным образом, для контроля содержания активного хлора в технологических растворах, состав которых поддерживается постоянным [70].

Таким образом, для метрологического обеспечения экспресс-анализаторов массовой концентрации активного хлора, основанных на различных методах анализа, необходимо создание универсального стандартного образца массовой концентрации активного хлора, применение которого было бы возможно для средств измерений, основанных на фотометрических, титриметрических и других методах анализа.

Выводы по главе 1

1. Проведенный анализ литературы позволяет сделать вывод, что титриметрический анализ по-прежнему представляет интерес в научной среде. Часть исследований направлена на повышение технического уровня средств измерений, основанных на титриметрическом методе анализа, часть исследований посвящена разработке новых методик.

2. С метрологической точки зрения титриметрический метод анализа является относительно первичным методом. Возможность получения единицы от ГЭТ 176-2013 в соответствии с [37] путем стандартизации титрантов с помощью стандартных образцов высокочистых веществ делает возможным создание государственного вторичного эталона.

3. Экспресс-анализаторы по определению массовой доли азота и массовой концентрации активного хлора в воде требуют для своего метрологического обеспечения разработки стандартных образцов матричных и чистых веществ.

На основании выполненного литературного обзора сформулированы следующие задачи исследования:

- проанализировать и оценить источники неопределенности, характерные для объемного титриметрического метода анализа и предложить пути повышения точности измерений;
- разработать государственный вторичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа ГВЭТ 176-1-2010 (далее ГВЭТ 176-1-2010);
- подтвердить измерительные возможности ГВЭТ 176-1-2010 путем участия в международных пилотных сличениях под эгидой КОOMET;
- разработать методики воспроизведений массовой доли азота в молоке сухом, зерне и продуктах его переработки и глицине;
- разработать методики воспроизведений массовой концентрации активного хлора в воде;
- разработать новые типы матричных стандартных образцов и стандартного образца чистого вещества.

**Глава 2. Создание государственного вторичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах
ГВЭТ 176-1-2010**

2.1 Актуальность разработки государственного вторичного эталона

Развитие науки и техники позволяет осуществлять титриметрические методы анализа на современном многофункциональном оборудовании, автоматизируя процесс титрования. Титрование до точки эквивалентности с различными видами предварительного дозирования: фиксированный объем; объем, пропорциональный количеству образца; до заданного потенциала или крутизны кривой титрования, добавление титранта динамически или равными дозами, - все это позволило повысить точность титриметрических методов анализа.

Настоящее время характеризуется бурными темпами роста и пополнением парка экспресс анализаторов по определению всевозможных показателей, основанных на различных физико-химических методах анализа, которые требуют для своего метрологического обеспечения стандартных образцов состава высокочистых и матричных веществ.

Основные показатели, которые контролируются титриметрическим методом представлены в таблице 2.1. В настоящее время в государственном реестре средств измерений зарегистрировано большое количество автоматических анализаторов, предназначенных для определения показателей, указанных в таблице 2.1.

Таблица 2.1.- Информация об определяемых показателях, методах измерения и средствах измерения

Объект	Компонент	Метод	СИ	Диапазон измерений	Погрешность
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Вода; предварительно разложенные методом мокрого озоления почвы, донные отложения	Азот	По Кьельдалю	UDK 152	0,1-200 мг	± 5 %
Сточные, очищенные сточные воды и водные среды	Азот нитратный	Потенциометрическое определение	ПИАКОН-АЗОТ-М	10-500 мг/дм ³	± 0,1 мг/дм ³
	Азот аммонийный			10-500 мг/дм ³	± 0,15 мг/дм ³

Продолжение таблицы 2.1.

1	2	3	4	5	6
Сточные, очищенные сточные воды и водные среды	Азот аммонийный	Потенциометрическое определение	ПИАКОН-АЗОТ	10-500 мг/дм ³	± 0,15 мг/дм ³
Бойлерная и минерализованная вода	Аммоний	Фотометрия	Chempure	0 – 100 мг/дм ³	±5%
Вода	Аммоний	Фотометрия	SQ118	0,06-3,0 мг/дм ³	±40 %
Зерно, почва	Азот, протеин	ИК-спектроскопия	FP-528	0,01-100 %	СКО 0,03 %
Молоко	Азот (белок)	ИК-спектроскопия	Bentley-150 Bentley-2000	0-15 %	± 0,3 % абс
Сельскохозяйственные продукты, продукты питания	Азот (белок) в зерновых	ИК-спектроскопия	Infratec мод. 1241, 1256 и 1275	3-22 %	± (0,102+0,028·C)
	Азот (белок) в бобовых			22-45 %	± (0,102+0,028·C)
	Азот (белок) в ячменном солоде			7,0-16,0 %	± 0,6 %
Молоко	Азот (белок)	ИК-спектроскопия	LactoStar	0-10 %	± 0,3 %
Мясо и молочные продукты	Азот (белок)	ИК-спектроскопия	FoodScan Pro, FoodScan Lab	8-26 %	± 0,5 %
Молоко	Азот (белок)	ИК-спектроскопия	MilkoScan Minor 4 и MilkoScan Minor 6	0-8 %	± 0,3 %
Молоко и молочные продукты	Азот (белок)	ИК-спектроскопия	LactoScor	0-16 %	± 0,15 %
Молочные и пищевые продукты	Азот (белок)	ИК-спектроскопия	Аналикон-1	26-38 %	± 0,4%
Сельскохозяйственные материалы	Азот (белок) в зерне	ИК-спектроскопия	Instalab серии 600	8-15 %	± 0,6 %
	Азот (белок) в семенах масличных культур			30-40 %	± 0,6 %
	Протеин в комбикормах			20-45 %	±(1,095+0,032·C)

Продолжение таблицы 2.1.

1	2	3	4	5	6
Зерно	Азот (белок)	Фотометрия	Сорбфил-Белок	7-18 %	± 3%
Молоко, сухое молоко, сливки	Азот (белок)	Ультразвуковой	АКМ-98	1,5-6 %	±0,15 %
Молоко	Азот (белок)	Ультразвуковой	Лактан 1-4	1,5 -3,5 %	± 0,1 %
Зерно	Азот (белок)	ИК-спектроскопия	Спектран 119	9-19 %	± 0,5 %
Водные растворы и природная вода	Азот аммонийный	Фотометрия	RQFlex, RQflex Plus	0,2-180 мг/дм ³	±15 – 50 % отн
Питьевая и природная вода	Азот аммонийный	Фотометрия	Spectroquant NOVA 60	0,01-150 мг/дм ³	±10 – 50 % отн
Вода	Азот аммонийный	ИК-спектроскопия	АСДКУ РВС	0,05-2 мг/дм ³	±12 – 27 % от измеренного значения
Вода	Азот аммонийный	Фотометрия	SERES 1000	0,05-2 мг/дм ³	±10 – 25 %
Вода	Активный хлор	Фотометрия	Анализаторы активного хлора, основанные на спектральных методах анализа		±5 – 15 % отн

Непрерывно в настоящее время совершенствуются средства измерений, что приводит к повышению их точности и расширению диапазона измерений массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах. Для метрологического обеспечения в области количественного химического анализа необходимо совершенствование метрологического обеспечения путем создания новых СО состава в соответствии с обобщенной государственной поверочной схемой. Данные СО должны производиться на вторичном или рабочем эталонах, которые прослеживаются до комплекса государственных первичных эталонов. Кроме того, существует необходимость заполнения государственной поверочной схемы в соответствии с ГОСТ Р 8.735.0 в виде государственных эталонов, а также в виде стандартных образцов утвержденных типов. Все это делает разработку государственного вторичного эталона актуальной задачей.

Во главе поверочной схемы в соответствии с ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц величин, характеризующих содержание компонентов

в твердых и жидких веществах и материалах от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования» – государственный первичный эталон – ГЭТ 176-2013 единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования.

В состав ГЭТ 176-2013 входят стандартные образцы 1-го разряда состава чистых химических веществ:

- ГСО 4086-87 состава натрия углекислого;
- ГСО 2215-81 состава калия двухромовокислого;
- ГСО 4391-88 состава натрия углекислого;
- ГСО 2216-81 состава калия фталевокислого кислого (бифталата);
- ГСО 3219-85 состава натрия щавелевокислого;
- ГСО 2960-84 состава трилона Б;

ГЭТ 176-2013 передает единицу ГВЭТ 176-1-2010 с помощью стандартных образцов утвержденных типов состава чистых химических веществ.

2.2 Состав и описание ГВЭТ 176-1-2010

В данной работе нами создан эталон на основе объемного титриметрического метода анализа, заключающегося в точном измерении объема раствора титранта, вступившего в реакцию с определяемым веществом.

Особенностью эталона является применение всех видов химических реакций: кислотно-основное и окислительно-восстановительное взаимодействия, реакции комплексообразования, реакции осаждения, реакции, протекающие в неводной среде, что обуславливает широкую номенклатуру измеряемых показателей (таблица 2.1). ГВЭТ 176-1-2010 создан на основе автоматического титратора в комплекте с датчиками.

Блок схема ГВЭТ представлена на рисунке 2.1. Внешний вид ГВЭТ приведен на рисунке 2.2.

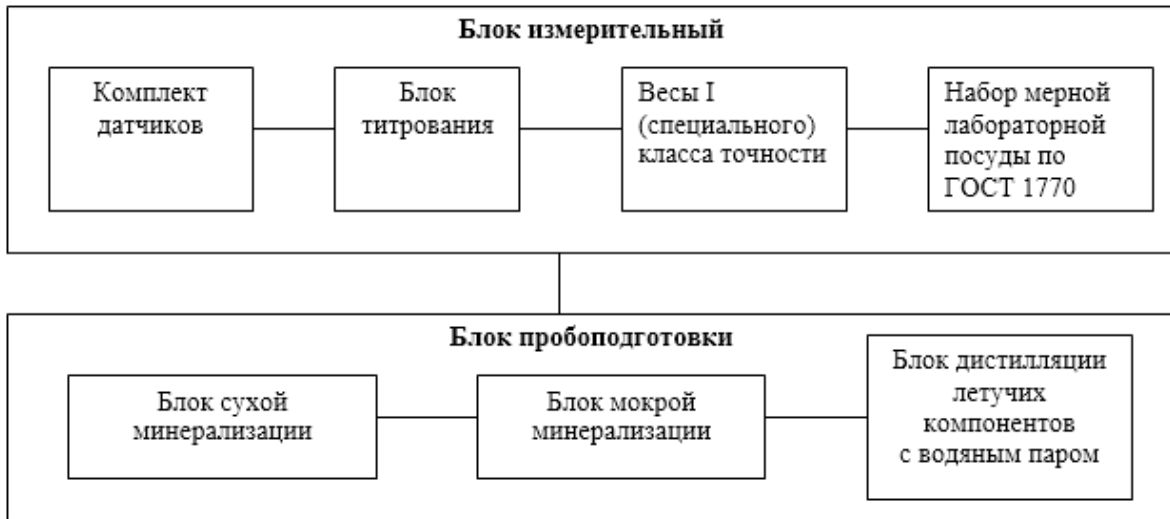


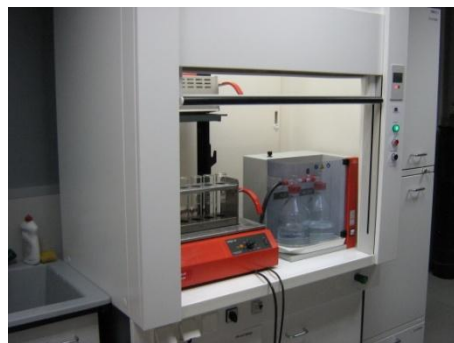
Рисунок 2.1.- Блок-схема ГВЭТ 176-1-2010.

В состав ГВЭТ176-1-2010 мы ввели:

- 1) блок измерительный, состоящий из следующих компонентов:
 - блок титрования – автоматический титратор Mettler Toledo T70 в комплекте с датчиками (DGI 111-SC, DGI 113-SC, DMI141-SC, DP5, DMI 140-SC);
 - весы LE 225 D фирмы «Sartorius» I (специального) класса точности;
 - набор мерной лабораторной посуды по ГОСТ 1770;
- 2) блок пробоподготовки, состоящий из следующих компонентов:
 - блок мокрой минерализации - инфракрасная печь InKjel625 M;
 - блок сухой минерализации - муфельная печь SNOL 8.2/1100;
 - блок для дистилляции летучих компонентов с водяным паром.



а



б



В



Г



Д

Рисунок 2.2.- Внешний вид ГВЭТ 176-1-2010 (а - блок титрования в комплекте с датчиками, б – блок мокрой минерализации - инфракрасная печь InKjel625 М весы I (специального) класса точности, в - блок дистилляции летучих компонентов с водным паром, г – весы I (специального) класса точности, д - блок сухой минерализации - муфельная печь SNOL 8.2/1100).

2.3 Анализ источников неопределенности характерных для титриметрического метода анализа

В основу разработанного нами эталона положен метод титриметрического анализа, поэтому необходимо проанализировать и оценить все возможные источники неопределенности, характерные для этого метода.

Неопределенность результатов измерений массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах зависит от конечного числа факторов, значения которых определяются экспериментально. Неопределенность измерений массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов включает случайную составляющую - неопределенность типа А и источники, связанные с априорной

информацией - неопределенность типа В. Стандартная неопределенность типа В вычисляется путем суммирования составляющих неопределенности, обусловленных инструментальными и методическими составляющими. Инструментальные источники неопределенности измеряются непосредственно в ходе анализа, т.е. входят в уравнение связи, представляющее собой соотношение между определяемой величиной и параметрами измерений, от которых она зависит. Инструментальными источниками неопределенности, характерными для титриметрического метода анализа являются: неопределенности измерений массы вещества, установления конечной точки титрования, объема титранта, атомной массы элементов, концентрации используемого титранта. Методические источники неопределенности, которые обычно не входят в уравнение связи, существенно зависят от выполняемых операций по конкретной методике, определяются путем проведения многофакторных экспериментов, результаты которых подвергаются регрессионному анализу, что подробно будет описано в главе 3.

В следующих разделах проведена оценка инструментальных источников неопределенности для ГВЭТ 176-1-2010, а также рассмотрены пути повышения точности измерений.

2.3.1 Оценка неопределенности измерения pH и ЭДС

В данной работе для проведения оценки неопределенности измерений pH и ЭДС были использованы буферные растворы 2-го разряда (в соответствии с поверочной схемой ГОСТ 8.120-99).

Метрологические характеристики буферных растворов первого разряда приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2.- Метрологические характеристики буферных растворов 2-го разряда

№ п/п	Название химического вещества	Химическая формула	Значение pH буферных растворов при 25 °С	Абсолютная погрешность буферных растворов 2-го разряда
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
1	Калий тетраоксалат 2-водный	$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,48	±0,01 при температуре 25°С
2	Калий тетраоксалат 2-водный	$\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,65	
3	Калий гидротартрат	$\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	3,56	
4	Калий гидрофталат	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$	4,01	

Продолжение таблицы 2.2.

1	2	3	4	5
5	Калий дигидрофосфат	KH_2PO_4	6,86	±0,01 при температуре 25°C
6	Натрий гидрофосфат	Na_2HPO_4	7,41	
7	Калий дигидрофосфат	KH_2PO_4	7,43	
8	Натрий тетраборнокислый 10-водный	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	9,18	
9	Натрий карбонат	Na_2CO_3	10,00	

Проведены измерения единицы рН и мВ в различных точках диапазона измерений единиц рН и ЭДС. Измерения проводили не менее пяти раз в каждой точке.

Таблица 2.3.- Сравнительная характеристика оценённых метрологических характеристик и указанных в паспорте на средство измерения

Параметр	Метрологические характеристики, указанные в паспорта на средство измерений	Метрологические характеристики, оценённые при разработке ГВЭТ 176-1-2010	Алгоритм оценивания метрологических характеристик при разработке ГВЭТ 176-1-2010
Диапазон измерений единицы рН	0 - 14	0 – 14	$u_A = \sqrt{\frac{\sum (pH_i - p\bar{H})^2}{n(n-1)}}$,
Расширенная неопределенность результатов измерений единицы рН	±0,05	±0,03	$u_B = \sqrt{u_o^2 + \frac{(p\bar{H} - pH_o)^2}{3}}$,
Диапазон измерений единицы электродвижущей силы (ЭДС), мВ	-2000 – 2000	-2000 – 2000	$u_C = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}$
Стандартная неопределенностью типа А измерений единицы ЭДС, мВ	±0,05	±0,025	$u_A = \sqrt{\frac{\sum (E_i - \bar{E})^2}{n(n-1)}}$

2.3.2 Оценка неопределенности дозирования титранта

Оценка неопределенности дозирования титранта была проведена путем дозирования воды дистиллированной по ГОСТ 6709 в диапазоне от 1 до 20 см³ с шагом 1 см³. Поправку на плотность воды находили путем измерения температуры и использования стандартных справочных данных плотностей воды при различных температурах. Установлено, что относительная расширенная стандартная неопределенность измерений объема при дозировании титранта в диапазоне от 1 до 20 см³ составляет $u_o = 0,20 \%$. Схема проведения эксперимента представлена на рис. 2.3.



Рис. 2.3 Схема проведения эксперимента

Таблица 2.4.- Экспериментальные данные по оценке неопределенности дозирования титранта

№	Диапазон объема, см ³	Результат воспроизведения единицы объема, см ³					Результат воспроизведения объема, см ³	Результат, полученный на ГВЭТ 176-1-2010, см ³	Относительная расширенная неопределенность воспроизведения единицы объема, %
		1	2	3	4	5			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
1	1,00	0,9996	1,0004	1,0022	0,9997	1,0009	1,0006	0,9991	0,20
2	2,00	2,0002	2,0013	2,0009	2,0014	2,0014	2,0010	2,0016	0,15
3	3,00	3,0026	3,0010	3,0023	3,0011	3,0002	3,0015	3,0020	0,04
4	4,00	4,0028	4,0028	4,0007	4,0003	4,0013	4,0016	4,0070	0,11
5	5,00	5,0024	5,0026	5,0019	5,0039	5,0033	5,0028	5,0033	0,04
6	6,00	6,0056	6,0017	6,0003	6,0018	6,0019	6,0022	6,0006	0,07
7	7,00	7,0054	7,0042	7,0018	7,0036	7,0001	7,0030	7,0015	0,04
8	8,00	8,0009	8,0073	8,0015	8,0049	8,0055	8,0040	8,0064	0,07
9	9,00	9,0010	9,0011	9,0063	9,0083	9,0059	9,0045	9,0007	0,03
10	10,00	10,0061	10,0082	10,0039	10,0064	10,0053	10,0060	10,0069	0,11
11	11,00	11,0093	11,0011	11,0091	11,0009	11,0061	11,0053	11,0059	0,04
12	12,00	12,0064	12,0072	12,0035	12,0069	12,0011	12,0050	12,0002	0,07
13	13,00	13,0030	13,0112	13,0050	13,0040	13,0050	13,0056	13,0127	0,18
14	14,00	14,0001	14,0056	14,0053	14,0116	14,0064	14,0058	14,0020	0,10

Продолжение таблицы 2.4.

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>
15	15,00	15,0118	15,0037	15,0076	15,0082	15,0003	15,0063	15,0032	0,04
16	16,00	16,0013	16,0041	16,0100	16,0130	16,0036	16,0064	16,0095	0,09
17	17,00	17,0158	17,0017	17,0152	17,0122	17,0168	17,0124	17,0115	0,09
18	18,00	18,0158	18,0140	18,0144	18,0062	18,0131	18,0127	18,0131	0,03
19	19,00	19,0063	19,0184	19,0112	19,0028	19,0024	19,0082	19,0038	0,03
20	20,00	20,0134	20,0171	20,0191	20,0115	20,0189	20,0160	20,0353	0,04

2.3.3 Неопределенность молярной концентрации титранта

Для приготовления раствора титранта использовали стандарт-титры с неопределенностью аттестованного значения 1 % отн. Для уточнения аттестованного значения молярной концентрации титранта использовали стандартные образцы первого разряда, массовая доля основного вещества в которых аттестована на ГЭТ 176-2013.

За счет использования стандартного образца утвержденного типа состава карбоната натрия ГСО 4086-87 при стандартизации удалось не только повысить точность определения молярной концентрации титранта более чем в три раза, но и обеспечить прослеживаемость аттестованного значения стандартного образца к ГЭТ 176-2013. Составленная нами схема прослеживаемости представлена на рисунке 2.4.

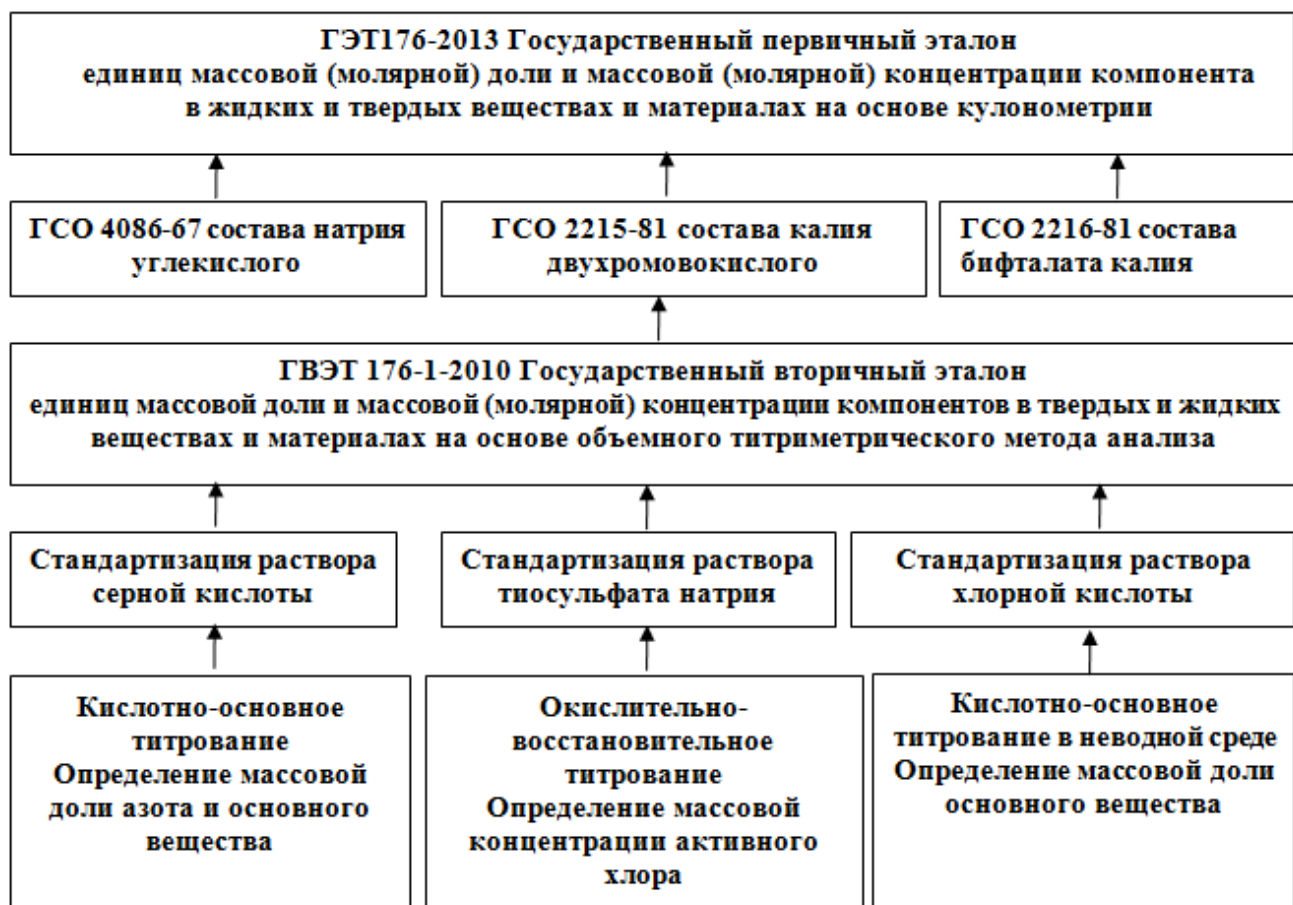


Рисунок 2.4.- Схема метрологической прослеживаемости измерений с помощью ГВЭТ 176-1-2010

2.3.4 Выбор математической модели для определения конечной точки титрования

Известно множество подходов к обработке данных кривой титрования, основанных на различных математических приемах. Однако при оценке метрологических характеристик математических приемов оцениваются только среднеквадратические отклонения результатов измерений, при этом остается важным и нерешенным вопрос о возможном смещении положения точки эквивалентности, которое дает тот или иной математический прием. Проверка правильности путем численного эксперимента возможна лишь при наличии СО состава чистых химических веществ, аттестованных абсолютными первичными методами, одним из которых является метод кулонометрического титрования.

Оценку неопределенности определения конечной точки титрования проводили с помощью двух стандартных образцов состава раствора хлороводородной кислоты и состава карбоната натрия. Возможный вид кривых титрования раствора карбоната натрия раствором хлороводородной кислоты представлен на рисунке 2.5.

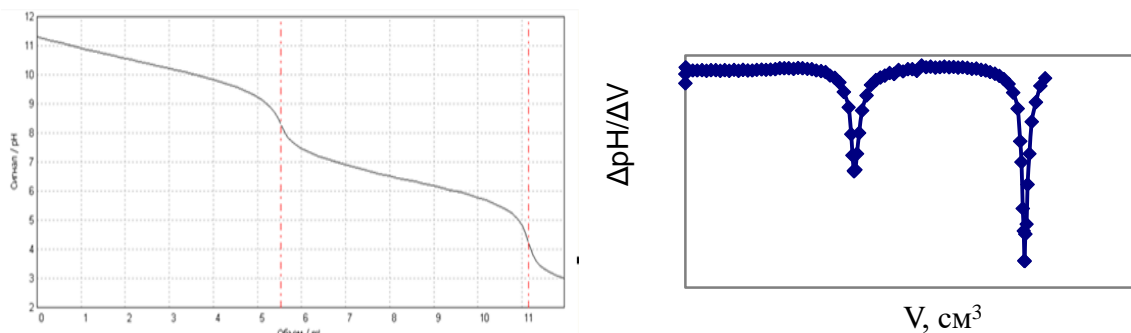


Рисунок 2.5.- Вид кривых титрования
а - интегральная кривая (S-образная кривая); б - дифференциальная кривая.

Для обработки данных кривой кислотно-основного титрования использована интегральная (S-образная кривая (зависимость $pH = f(V)$), а также дифференциальная кривая (зависимость $\Delta pH / \Delta V = f(V)$). Дифференциальная кривая вычислялась численно по первичным данным. Затем полученные зависимости были описаны функциями Гаусса, Лоренца, Войта, Больцмана, модифицированной функцией Гаусса, а также с помощью логнормального распределения. Количество точек, используемых при обработке, варьировалось от 10 до 15 до и после точки эквивалентности. Точки выбирались вручную.

Таблица 2.5.- Уравнения функций распределения

№ п/п	Название функции	Вид функции
1	2	3
1	Функция Гаусса модифицированная	$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi}/2} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}}$
2	Функция Лоренца	$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2}$
3	Функция Гаусса (аппроксимация по амплитуде)	$y = y_0 - A e^{-\frac{(x-x_c)^2}{2w^2}}$
4	Функция Гаусса модифицированная	$f(x) = y_0 + \frac{A}{t_0} e^{\frac{1}{2}\left(\frac{w}{t_0}\right)^2 - \frac{x-x_c}{t_0}} \cdot \int_{-\infty}^z \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2}} dy$ $z = \frac{x-x_c}{w} - \frac{w}{t_0}$

Продолжение таблицы 2.5.

1	2	3
5	Функция Гаусса (GGAS)	$f(z) = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2}} \left(1 + \sum_{i=3}^4 \frac{a_i}{i!} H_i(z) \right)$ $z = \frac{x - x_c}{w}$ $H_3 = z^3 - 3z$ $H_4 = z^4 - 3z^2 + 3$
6	Логнормальное распределение	$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi}wx} e^{-\frac{\left[\ln \frac{x}{x_c}\right]^2}{2w^2}}$
7	Функция Войта (1)	$y = y_0 + A \left[\frac{m_u}{\pi} \frac{2}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1-m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{w^2} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2}(x-x_c)^2} \right]$
8	Функция Войта (2)	$y = y_0 + A \left[\frac{m_u}{A} \frac{2}{4(x-x_c)^2 + w_L^2} + (1-m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi}w_G} e^{-\frac{4 \ln 2}{w_G^2}(x-x_c)^2} \right]$
9	Функция Больцмана	$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x-x_0)/dx}} + A_2$

Обеспечение возможности оценки смещения достигается путем использования стандартных образцов утвержденных типов состава натрия углекислого и состава соляной кислоты ГСО 4086-87 и ГСО 8654-2010 соответственно, аттестация которых проведена на ГЭТ 176-2013.

ГСО 4086-87 состава натрия углекислого имеет следующие метрологические характеристики: аттестованное значение массовой доли основного вещества 99,98 %, абсолютная погрешность аттестованного значения $\pm 0,03$ % при $P=0,95$.

ГСО 8654-2010 состава хлороводородной кислоты имеет следующие метрологические характеристики: аттестованное значение молярной концентрации раствора соляной кислоты $C(HCl) = 0,10007$, абсолютная погрешность аттестованного значения $\pm 0,00004$ моль/дм³ при $P=0,95$.

При проведении эксперимента выполняли следующие операции. На сухом часовом стекле взвешивали натрий углекислый ГСО 4086-87 массой 0,1 г, навеску переносили в колбу для титрования, часовое стекло вновь взвешивали. Массу навески находили по разнице между первым и вторым взвешиванием.

В колбу для титрования добавляли 50 см³ дистиллированной воды. Колбу помещали в стенд для титрования. В ходе титрования использовали датчик DGI – 111- SC для прямых измерений pH и кислотно-основного титрования в водной среде.

При титровании фиксировали показания pH-электрода. Программным обеспечением блока титрования автоматически проводилась обработка результатов измерений, фиксировались данные $pH = f(V)$. Пример экспериментальной кривой титрования карбоната натрия хлороводородной кислотой представлен на рисунке 2.6.

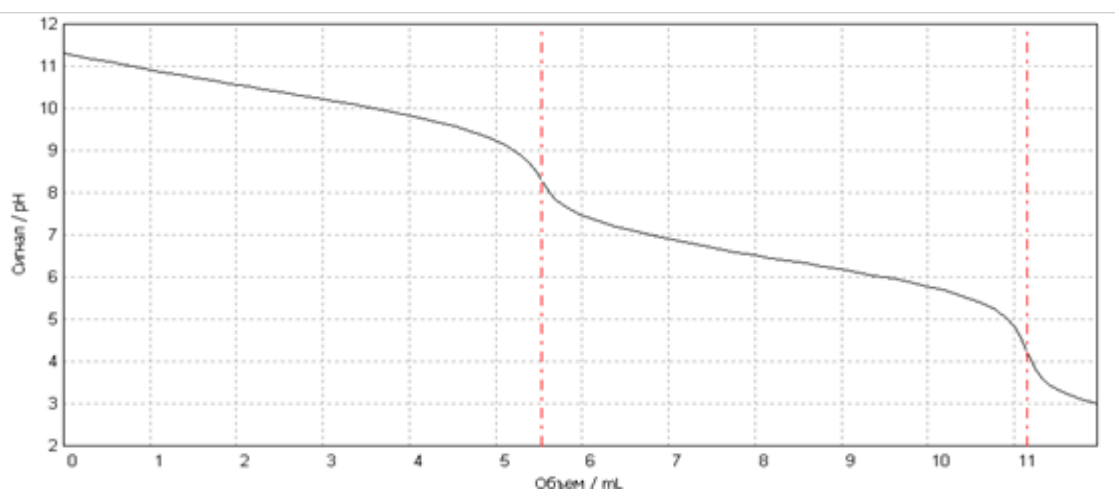


Рисунок 2.6.- Кривая титрования раствора карбоната натрия 0,1 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты

Эксперимент проведен в десяти параллелях на ГВЭТ176-1-2010.

Первичные данные $pH = f(V)$, записанные программным обеспечением титратора LabXtitration, скопированы и обработаны с помощью Origin Pro 7.5.

На кривой титрования (рис. 2.5) имеются две точки эквивалентности, действительные объемы хлороводородной кислоты рассчитаны по формулам:

$$V_1(HCl) = \frac{w(Na_2CO_3) \cdot m(Na_2CO_3) \cdot 1000}{C(HCl) \cdot M(Na_2CO_3)} \quad (2.1)$$

$$V_2(HCl) = \frac{w(Na_2CO_3) \cdot m(Na_2CO_3) \cdot 1000}{C(HCl) \cdot M_э(Na_2CO_3)} \quad (2.2)$$

где $M_э(Na_2CO_3) = M(Na_2CO_3) \cdot f_экв$, $f_экв = \frac{1}{2}$

$M_э(Na_2CO_3)$ — масса моля эквивалента натрия углекислого, г/моль;

$M_{(Na_2CO_3)}$ - молярная масса натрия углекислого, г/моль;

$m_{(Na_2CO_3)}$ - масса навески ГСО 4086-87 1-го разряда натрия углекислого, г;

$V_1(HCl)$ – объем раствора хлороводородной кислоты ГСО 8654-2010, израсходованный на титрование до первой точки эквивалентности, см³;

$V_2(HCl)$ – объем раствора хлороводородной кислоты ГСО 8654-2010, израсходованный на титрование до второй точки эквивалентности, см³;

w - аттестованное значение массовой доли основного вещества в ГСО 4086-87;

$C(HCl)$ - аттестованное значение молярной концентрации ГСО 8654-2010, равное 0,10007, моль/дм³;

1000 – коэффициент пересчета из см³ в дм³;

Расчет неопределенности объемов по формулам (2.1) и (2.2) произведен в соответствии с [38] по формуле:

$$u_c = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial f_i}{\partial x_i} \right)^2 u_{x_i}^2} \quad (2.3)$$

Таблица 2.6.- Бюджет неопределенности по расчету действительного объема по первой точке эквивалентности

Обозначение вклада	Оценка	Ед. измерения	Неопределенность u_{x_i}	Коеф. влияния $\frac{\partial f_i}{\partial x_i}$	Закон распределения	Число степеней свободы	$\left(\frac{\partial f_i}{\partial x_i} \right) u_{x_i}$	Вклад источников в неопределенность, %
$C(HCl)$	0,10007	моль/дм ³	$2,00 \cdot 10^{-5}$	-94,20	R	∞	-0,00188	27,42
$m_{(Na_2CO_3)}$	0,1	г	$2,89 \cdot 10^{-5}$	94,26	R	∞	0,00272	57,12
$M_{(Na_2CO_3)}$	105,9890	г/моль	$7,00 \cdot 10^{-4}$	-0,089	R	∞	-0,00006	0,030
w	0,9998	%	$1,50 \cdot 10^{-4}$	9,43	R	∞	0,00141	15,43

Суммарная стандартная неопределенность - $1,30 \cdot 10^{-5}$ см³;

Расширенная неопределенность - $2,95 \cdot 10^{-5}$ см³;

Относительная расширенная неопределенность - 0,0003, %.

Таблица 2.7.- Бюджет неопределенности по расчету действительного объема по второй точке эквивалентности

Обозначение вклада	Оценка	Ед. измерения	Неопределенность u_{x_i}	Коэф. Влияния $\frac{\partial f_i}{\partial x_i}$	Закон распределения	Число степеней свободы	$\left(\frac{\partial f_i}{\partial x_i}\right) u_{x_i}$	Вклад источников в неопределенность, %
C(HCl)	0,10007	М	$2,00 \cdot 10^{-5}$	-188,40	R	∞	-0,00377	27,39
$m_{(Na_2CO_3)}$	0,1	г	$2,89 \cdot 10^{-5}$	188,53	R	∞	0,00544	57,07
$M_{\varepsilon(Na_2CO_3)}$	52,9945	г/моль	$7,00 \cdot 10^{-4}$	-0,36	R	∞	-0,00024	0,12
w	0,9998	%	$1,50 \cdot 10^{-4}$	18,86	R	∞	0,00282	15,42

Суммарная стандартная неопределенность - $5,19 \cdot 10^{-5}$, см³;

Расширенная неопределенность - $1,04 \cdot 10^{-4}$, см³;

Относительная расширенная неопределенность - 0,00055, %.

Таким образом, значения объемов хлороводородной кислоты, рассчитанные по формулам (2.1) и (2.2), можно считать истинным для данной задачи, т.к. неопределенность ГВЭТ 176-1-2010 выше на порядок, чем относительная расширенная неопределенность этих объемов.

При обработке данных рассчитывали относительное смещение объемов от действительных, рассчитанных по формулам (2.1) и (2.2), относительную неопределенность по типу А, также был учтен коэффициент корреляции модели: в обработку были приняты только те функции, коэффициент корреляции которых более 0,95.

Относительное смещение рассчитывали по следующим формулам:

$$\sigma_1 = \frac{V_1(HCl) - V_1'(HCl)}{V_1(HCl)} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

$$\sigma_2 = \frac{V_2(HCl) - V_2'(HCl)}{V_2(HCl)} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

где $V_1(HCl)$ - объем раствора хлороводородной кислоты, рассчитанный по формуле (2.1), см³;

$V_1'(HCl)$ - объем раствора хлороводородной кислоты ГСО 8654-2010, израсходованный на титрование до первой точки эквивалентности, полученный с помощью программы Origin Pro 7.5, см³;

$V_2(HCl)$ - объем раствора хлороводородной кислоты, рассчитанный по формуле (2.2), см³;

$V_2'(HCl)$ - объем раствора хлороводородной кислоты ГСО 8654-2010, израсходованный на титрование до второй точки эквивалентности, полученный с помощью программы Origin Pro 7.5, см³;

Относительную неопределенность типа А, которая характеризует случайный разброс результатов измерений, рассчитывали по формуле:

$$u_A = \frac{100}{\bar{V}'} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (V_i' - \bar{V}')^2}{n(n-1)}}, \quad (2.5)$$

Значения объемов, полученных при обработке данных дифференциальной кривой (первой производной $(f(\Delta pH / \Delta V) = V')$) разными функциями и интегральной кривой (s-образной), представлены в таблицах 2.8 и 2.9.

При обработке интегральной кривой использовали функцию Больцмана и кубический сплайн (полином третьей степени). Были опробованы полиномы более высоких степеней, что не приводило к повышению точности определения объема в конечной точке титрования, в связи с трудностью выбора оптимального количества точек для описания кривой, а также с увеличением количества решений таких функций.

Таблица 2.8.- Величины объемов, полученные при обработке экспериментальных данных путем описания разными функциями дифференциальной и интегральной кривых в первой точке эквивалентности, см³

Номер параллельных определений	Функции									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	9,572	9,567	9,572	9,349	9,721	9,578	9,565	9,566	9,476	9,510
2	9,990	9,558	9,563	9,350	9,695	9,569	9,554	9,555	9,508	9,514
3	9,456	9,453	9,456	9,425	9,603	9,461	9,452	9,452	9,338	9,424
4	9,445	9,442	9,445	9,237	9,305	9,451	9,441	9,442	9,339	9,366
5	9,445	9,441	9,444	9,251	9,567	9,448	9,440	9,440	9,365	9,404
6	8,361	9,411	9,417	9,417	9,282	9,421	9,409	9,410	9,340	9,376
7	9,390	9,386	9,389	9,204	9,513	9,393	9,386	9,386	9,310	9,356
8	9,385	9,379	9,382	9,225	9,473	9,384	9,377	9,377	9,317	9,325
9	9,391	9,393	9,392	9,333	9,451	9,393	9,387	9,397	9,327	9,287
10	9,262	9,261	9,262	9,245	9,445	9,264	9,262	9,264	9,032	9,153
Среднее	9,370	9,429	9,432	9,304	9,506	9,436	9,427	9,429	9,335	9,371
Коэффициент корреляции, R	0,97	0,99	0,97	0,97	0,97	0,97	0,99	0,99	0,95	0,95
u _A , отн., %	1,37	0,30	0,30	0,28	0,49	0,31	0,29	0,29	0,43	0,36
Смещение отн., %	-0,60	0,03	0,06	-1,30	0,84	0,10	0,01	0,02	-0,97	-0,58

где **I** – функция Гаусса; **II** – функция Лоренца; **III** - функция Гаусса по амплитуде; **IV** - функция Гаусса Mod; **V** - функция Гаусса (GGAS); **VI** - логнормальное распределение; **VII** - функция PsdVoight 1; **VIII** – функция PsdVoight 2; **IX** - функция Больцмана; **X**- Кубический сплайн.

Таблица 2.9.- Величины объемов, полученные при обработке экспериментальных данных путем описания разными функциями дифференциальной и интегральной кривых во второй точке эквивалентности, см³

Номер параллельных определений	Функции									
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	19,141	19,138	19,141	18,992	19,241	19,142	19,137	19,138	19,236	19,082
2	19,138	19,133	19,138	18,991	19,226	19,138	19,133	19,133	19,063	19,093
3	19,002	18,998	19,002	18,851	19,097	19,002	18,998	18,998	18,897	18,959
4	18,934	18,932	18,935	18,795	19,019	18,935	18,932	18,932	18,840	18,892
5	18,935	18,932	18,936	18,783	19,018	18,936	18,932	18,932	18,841	18,863
6	18,856	18,853	18,856	18,720	18,956	18,856	18,854	18,854	18,782	18,841
7	18,855	18,851	18,854	18,697	18,942	18,855	18,851	18,851	18,765	18,782
8	18,821	18,818	18,821	18,685	18,917	18,822	18,816	18,818	18,698	18,751
9	18,820	18,819	18,820	18,664	18,925	18,821	18,819	18,820	18,712	18,798
10	18,669	18,666	18,669	18,500	18,774	18,670	18,666	18,666	18,553	18,656
Среднее	18,917	18,914	18,917	18,768	19,012	18,918	18,914	18,914	18,839	18,872
Коэффициент корреляции, R	0,97	0,99	0,97	0,97	0,97	0,97	0,99	0,99	0,95	0,95
и _д , отн., %	0,25	0,25	0,25	0,25	0,24	0,25	0,25	0,24	0,33	0,24
Смещение отн., %	0,34	0,32	0,34	-0,45	0,84	0,34	0,32	0,32	-0,08	0,10

где **I** – функция Гаусса; **II** – функция Лоренца; **III** - функция Гаусса по амплитуде; **IV** - функция Гаусса Mod; **V** - функция Гаусса (GGAS); **VI** - логнормальное распределение; **VII** - функция PsdVoight 1; **VIII** – функция PsdVoight 2; **IX** - функция Больцмана; **X**- Кубический сплайн.

Характерные примеры описания экспериментальных данных разными функциями представлены на рисунке 2.7.

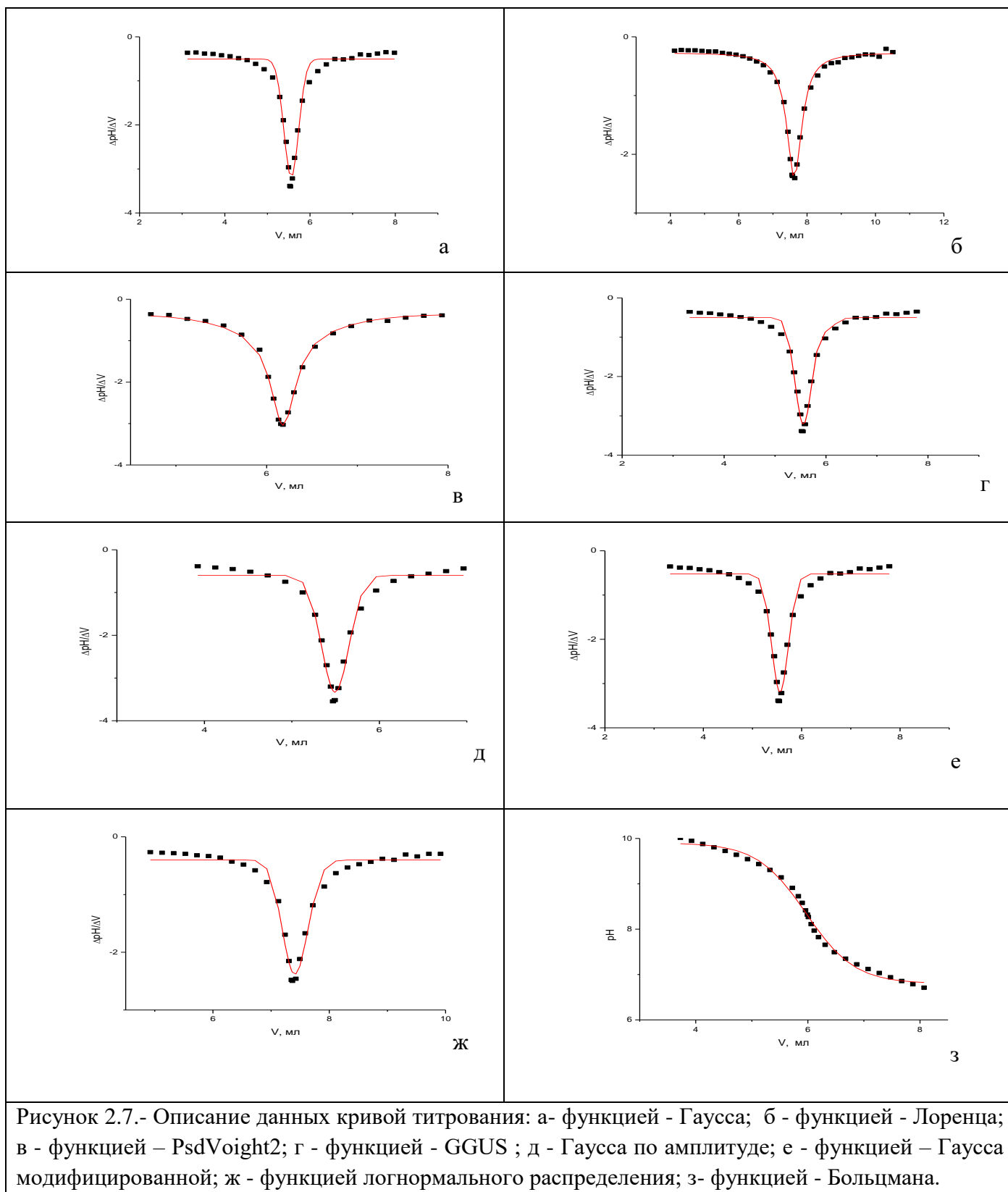


Рисунок 2.7.- Описание данных кривой титрования: а- функцией - Гаусса; б - функцией - Лоренца; в - функцией – PsdVoight2; г - функцией - GGUS ; д - Гаусса по амплитуде; е - функцией – Гаусса модифицированной; ж - функцией логнормального распределения; з- функцией - Больцмана.

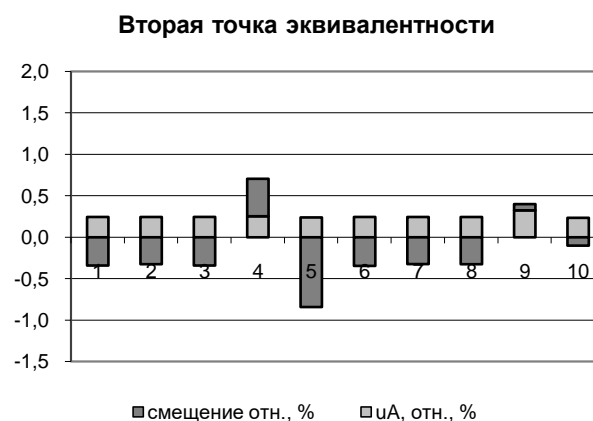


Рисунок 2.8а- Вклады в неопределенность определения первой точки эквивалентности при титровании карбоната натрия 0,1 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты при использовании различных функций распределения для обработки данных кривой титрования

Рисунок 2.8б- Вклады в неопределенность определения второй точки эквивалентности при титровании карбоната натрия 0,1 моль/дм³ раствором хлороводородной кислоты при использовании различных функций распределения для обработки данных кривой титрования

Анализ таблиц 2.8 и 2.9, в которых представлены объемы, израсходованные на титрование до первой и до второй точек эквивалентности для всех методов, показывает, что объем во второй точке эквивалентности больше, чем удвоенный объем в первой точке эквивалентности. Это обстоятельство объясняется тем, что даже при тщательном высушивании ГСО 4086-87 состава карбоната натрия перед анализом, он содержит примеси гидрокарбоната натрия. Как видно из рисунка 2.8, относительная стандартная неопределенность результатов измерений объема в точке эквивалентности типа А для всех методов меньше при использовании второй точки конца титрования. Кроме того, нужно отметить, что именно для второй точки эквивалентности для большинства методов наблюдается минимальное значение смещения объема от действительного значения. Оптимальное сочетание показателей точности измерений (минимальные значения смещения и стандартной неопределенности по типу А), получаемых нами, реализуется при использовании для обработки кубического сплайна.

2.3.5 Неопределенность определения конечной точки титрования

Неопределённость определения конечной точки титрования оценивали путем проведения процедуры предтитрования, которая заключается в последовательном введении в титриметрическую ячейку двух навесок анализируемого вещества такой массы, чтобы

получались две одинаковые кривые титрования. При этом вторая навеска анализируемого вещества вводится после того, как оттитрована предыдущая. Искомый объем титранта находится по формуле $V = V_2 - V_1$, где V_1 - объем, израсходованный на титрование первой навески анализируемого вещества, V_2 - объем, израсходованный на титрование второй навески (рис. 2.9). Данный прием позволяет свести к минимуму неопределенность, связанную с применением индикатора.

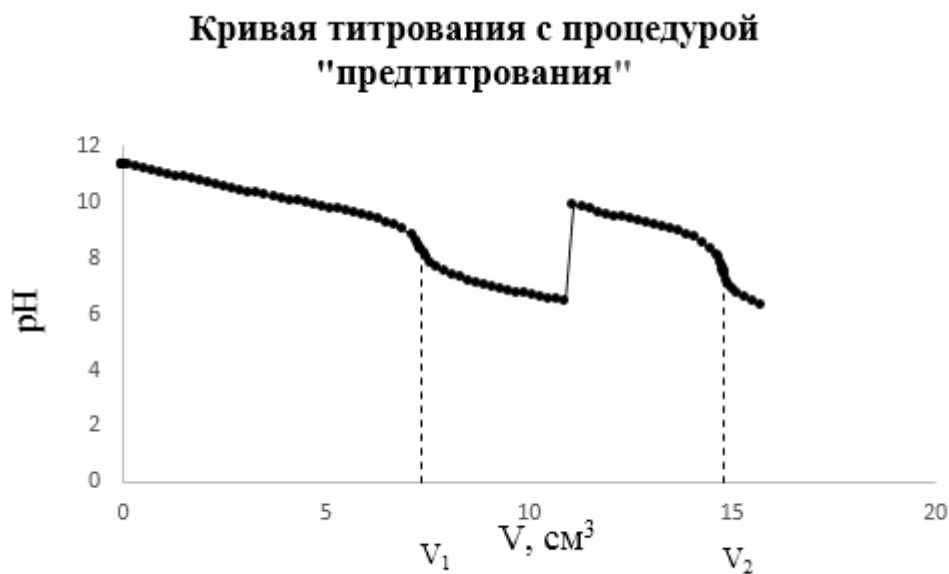


Рисунок 2.9.- Кривая титрования с процедурой предтитрования

При этом оптимальной функцией для описания кривой титрования и нахождения конечной точки титрования как показано выше является кубический сплайн, вторая производная, равная нулю, отвечает за точку перегиба функции, что в нашем случае является конечной точкой титрования:

$$I = b_0 + b_1V_1 + b_2V_1^2 + b_3V_1^3, \quad (2.6)$$

$$\frac{\partial^2 I}{\partial V_1^2} = 2b_2 + 6b_3V_1, \quad (2.7)$$

$$V_1 = -\frac{b_2}{3b_3}. \quad (2.8)$$

Неопределенность определения конечной точки титрования выражается следующей формулой

$$u_V = \sqrt{\left(\frac{1}{3b_3}\right)^2 u_{b_2}^2 + \left(\frac{b_2}{3b_3^2}\right)^2 u_{b_3}^2}. \quad (2.9)$$

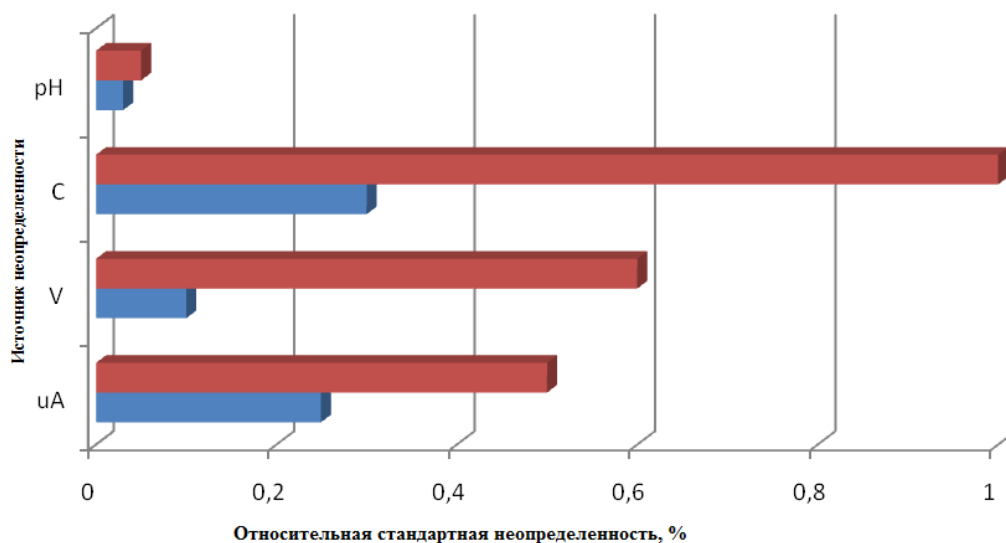
2.3.6 Неопределенность измерения массы навески

Масса навески пробы определяется по разности взвешиваний массы тары с навеской пробы и пустой тары. Каждый из этих двух результатов подвержен изменчивости при повторных взвешиваниях.

Стандартную неопределенность вычисляли из предположения о равномерном распределении результатов измерений.

Этот вклад следует учесть дважды: при взвешивании тары и при взвешивании пробы с тарой, поскольку результат каждого взвешивания является независимым наблюдением.

Таким образом, применение стандартных образцов 2-го разряда, калибровка датчиков по буферным растворам 1-го разряда, оценка неопределенности дозирования титранта, проведение многократных наблюдений приводят к уменьшению неопределенностей определения рН, объема и концентрации титранта, стандартной неопределенности типа А (рис. 2.10).



■ Характеристики СИ в соответствии с Государственным реестром ■ ГВЭТ 176-1-2010

Рисунок 2.10.- Составляющие неопределенности, характерные для титриметрического метода анализа:

- красный цвет – вклады от различных источников в соответствии со стандартными значениями применяемых средств измерений;
- синий цвет - вклады от различных источников после проведения калибровки.

2.3.7 Оценка неопределенности определения массовой доли компонента на ГВЭТ 176-1-2010

При оценке неопределенности использовали подходы, изложенные в Руководстве по выражению неопределенности [38]. Стандартную неопределенность типа А, u_A , рассчитывали как среднее квадратическое отклонение среднего значения

$$u_A = \sqrt{\frac{(\bar{W} - W_i)^2}{n(n-1)}} \quad (2.10)$$

Стандартную неопределенность типа В, u_B , оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных инструментальными источниками неопределенности, которые непосредственно входят в уравнение измерений, и методическими источниками неопределенности, которые рассмотрены ниже, в ходе разработки высокоточных референтных методик. Стандартную неопределенность типа В, обусловленную инструментальными источниками неопределенности, получают суммированием неопределенностей от массы навески, объема титранта, установления молярной массы титранта, молярной массы определяемого компонента, а также неопределенности от определения конечной точки титрования, которая не входит непосредственно в уравнение измерений, но оказывает влияние на результат воспроизведения.

$$u_B = \sqrt{\left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)^2 u_X^2} \quad (2.11)$$

Суммарную неопределенность вычисляли по формуле

$$u_C = \sqrt{u_B^2 + u_A^2} \quad (2.12)$$

Расширенную неопределенность рассчитывали по формуле

$$U(k=2) = k \cdot u_C = 2 \cdot \sqrt{u_A^2 + u_B^2}, \quad (2.13)$$

где k - коэффициент охвата (при $P=0,95$).

В ходе разработки ГВЭТ 176-1-2010 были оценены метрологические характеристики веществ и материалов, указанных в таблице 10, при измерении массовой доли азота, массовой концентрации титруемых кислот и кислотности.

Таблица 2.10.- Результаты оценки метрологических характеристик при разработке
ГВЭТ 176-1-2010

НАИМЕНОВАНИЕ	Результат измерений	Относительная стандартная неопределенность типа А, %	Относительная стандартная неопределенность типа В, %	Относительная расширенная неопределенность, %
Результаты измерений массовой доли азота в органических соединениях				
Реактив квалификации «х.ч.» Глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	18,65	0,02	0,21	0,43
Реактив квалификации «х.ч.» Ацетанилид $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}$	10,21	0,24	0,22	0,65
Реактив квалификации «ос.ч.» Триптофан	13,69	0,13	0,23	0,53
Результаты измерений массовой доли азота в неорганических соединениях				
Реактив квалификации «х.ч.» Нитрат аммония NH_4NO_3	17,44	0,11	0,23	0,51
Реактив квалификации «х.ч.» Нитрат аммония NH_4NO_3 (на два атома)	20,46	4,18	0,33	9,31
Реактив квалификации «ос.ч.» сульфат аммония $(\text{NH})_2\text{SO}_4$	21,8	0,09	0,24	0,52
Результаты измерения массовой доли азота в натуральных веществах				
ОК ПП. СОМ-5 Образец для контроля молока сухого	5,57	0,29	0,30	0,80
Стандартный образец состава зерна пшеницы молотой (РЗМП-01) ГСО 8244- 2003	2,36	0,40	0,20	0,89
Стандартный образец состава пшеницы молотой (МП-1) ГСО8870-2007	2,18	0,17	0,20	0,53
Стандартный образец минерального состава воды (МСВ №-2) ГСО 8657-2005	2,07	0,21	0,28	0,57
Результаты измерений массовой концентрации титруемых кислот в вине виноградном				
Вино виноградное	4,868 г/дм ³	0,22	0,27	0,70
Результаты измерений кислотности майонеза в пересчете на уксусную кислоту				
Майонез по ГОСТ Р 50174-92	0,339	0,19	0,21	0,57

Метрологические характеристики разработанного эталона ГВЭТ 176-1-2010 приведены в таблице 2.11.

Таблица 2.11.- Метрологические характеристики ГВЭТ 176-1-2010

Наименование характеристик	Массовая доля	Массовая концентрация	Молярная концентрация
Диапазон	от 0,05 до 100 %	от 0,05 до 100 г/дм ³	от $1 \cdot 10^{-3}$ до 2 моль/дм ³
Стандартная неопределенность по типу А, u_{A0} , % отн. (10 независимых результатов измерений)	0,02 - 0,4	0,05 - 0,3	0,05 - 0,2
Стандартная неопределенность по типу В, u_{B0} , % отн.	0,2 - 0,35	0,2 - 0,35	0,2 - 0,35
Расширенная неопределенность, U_0 , % отн. ($k=2$)	0,4-1,0	0,4-1,0	0,4-1,0

Разработанный нами государственный вторичный эталон прослеживается к государственному первичному эталону на основе кулонометрического титрования ГЭТ 176-2013 и по своим метрологическим характеристикам соответствует полю вторичных эталонов, требования к которому сформулированы в ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования» [37].

В процессе разработки ГВЭТ 176-1-2010 его измерительные возможности были подтверждены участием в международных пилотных сличениях под эгидой КОOMET № 508/RU/10 по определению содержания азота в молоке сухом (рис.2.11), а также участием в межлабораторных сравнительных испытаниях по определению иона аммония в воде (рис.2.12).

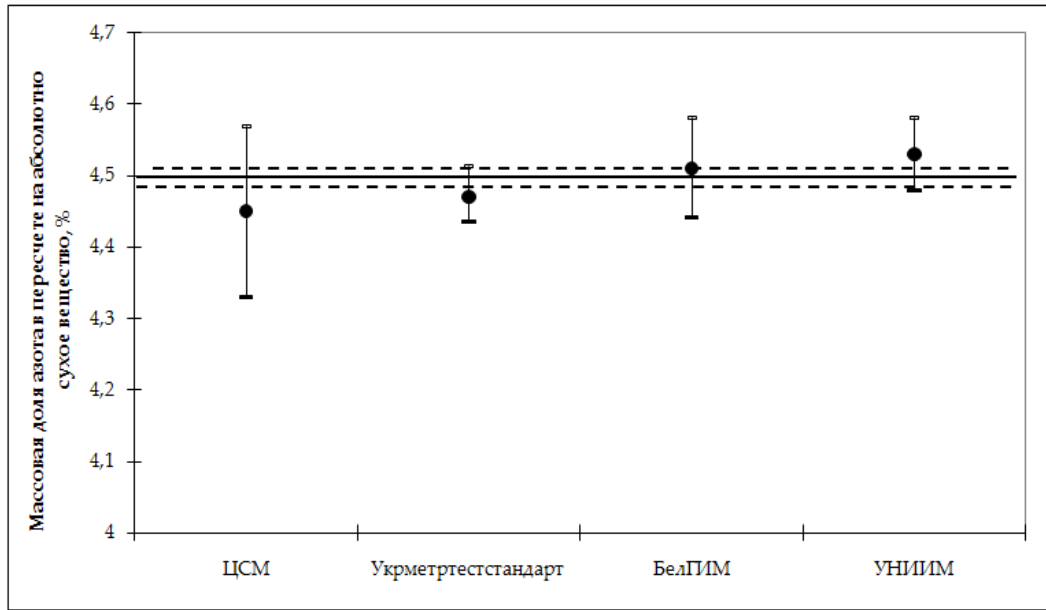


Рисунок 2.11.- Результаты пилотных сличений RU/508/10 по определению массовой доли азота в молоке сухом цельном в пересчете на абсолютно-сухое вещество при выборе в качестве оценки опорного значения – средневзвешенное

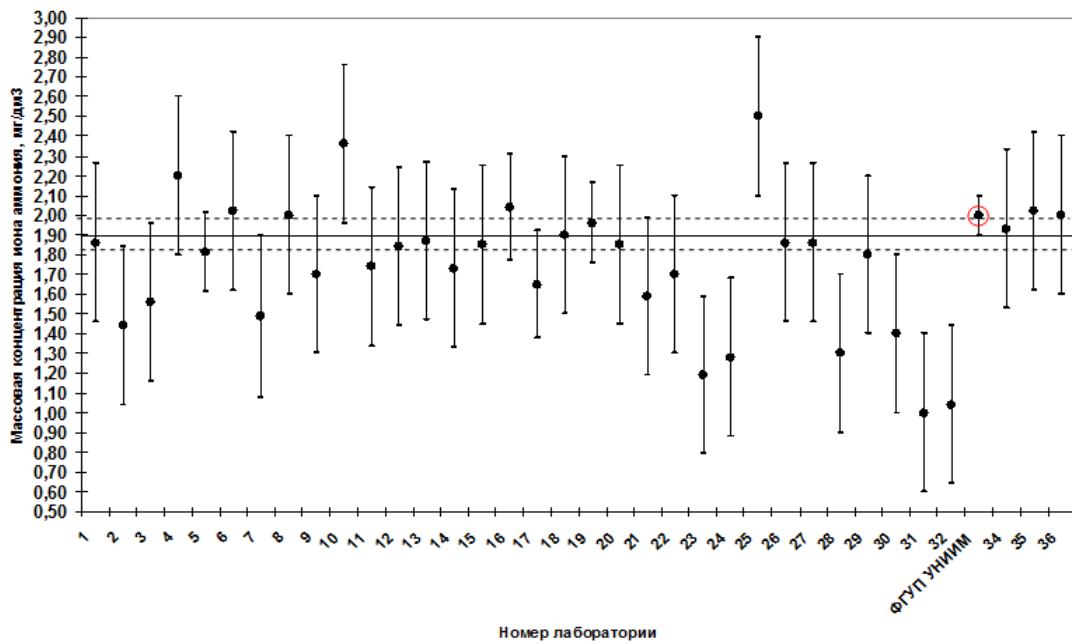


Рисунок 2.12.- Результаты МСИ при измерении массовой концентрации NH_4^+ в питьевой воде.

Выводы по главе 2

1 На основе анализа измерительного процесса, а также научно-технической литературы выявлены источники неопределенности, характерные для объемного титриметрического метода анализа. Проведены экспериментальные исследования по оценке неопределенности молярной концентрации титранта, объема титранта, массы навески, неопределенности измерений рН и ЭДС, неопределенность от определения конечной точки титрования и неопределенности типа А.

2 Подобрана математическая модель, представляющая собой кубический сплайн, которая описывает данные кривой потенциометрического титрования наиболее оптимальным способом. Проведена оценка неопределенности от определения конечной точки титрования.

3 Показано, что повышение точности измерений массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонента осуществляется не только за счет автоматизации процесса титрования, использования высокоточных СИ, проведения большого количества параллельных измерений, с учетом специфики физико-химических свойств анализируемого материала, но и за счет повышения точности измерений рН, объема титранта и молярной концентрации титранта.

4 Проведены экспериментальные исследования эталона с использованием веществ и материалов различной природы: глицин, ацетанилид, триптофан, нитрат аммония, сульфат аммония, сухое молоко, зерно, вода, вино, майонез. Для каждого из объектов составлены бюджеты неопределенности. Показано, что основной вклад в неопределенность измерений содержания компонента с применением разработанного ГВЭТ 176-1-2010 вносят неопределенности определения объема титранта, молярной концентрации титранта и стандартная неопределенность типа А.

5 На основании проведенных исследований установлены метрологические характеристики ГВЭТ 176-1-2010. Показано, что разработанный эталон по метрологическим характеристикам попадает в поле вторичных эталонов в соответствии с государственной поверочной схемой ГОСТ Р 8.735.1-2011 «ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Передача размера единиц от государственного первичного эталона на основе кулонометрического титрования».

6 Показано, что ГВЭТ 176-1-2010 подтвердил свои измерительные возможности путем участия в международных пилотных сличения в рамках КОOMET № 508/RU/2010 по определению содержания азота в молоке сухом, а также участием в межлабораторных сравнительных испытаниях по определению иона аммония в воде.

Глава 3 Разработка методик воспроизведения

Эталон - это средство измерений (или комплекс средств измерений), предназначенное для воспроизведения и (или) хранения единицы и передачи ее размера нижестоящим по поверочной схеме средствам измерений и утвержденное в качестве эталона в установленном порядке [72]. При этом одной из особенностей первичных и вторичных эталонов в области физико-химических измерений, существующих в рамках обобщенной поверочной схемы в соответствии с ГОСТ 8.735 "Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения" является необходимость разработки методик воспроизведения на эталонах. Методика воспроизведений для эталона в области количественного химического анализа предполагает собой совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результатов воспроизведений с установленными характеристиками погрешности (неопределенности) [73]. Большое разнообразие изучаемых веществ и материалов, а также исследуемых показателей делает необходимым разработку методик воспроизведений для каждого показателя и объекта измерений. Кроме того, накопленный опыт получения измерительной информации показал, что основная потеря точности при измерениях происходит не за счет неидеальной калибровки применяемых средств измерений, а, в первую очередь, за счет несовершенства параметров методик воспроизведений. Точность измерений зависит от точности применяемых средств измерений (инструментальные источники), влияющих параметров методики измерений (методические источники), условий окружающей среды и дефинитной неопределенности.

Дефинитная неопределенность связана с неидеальностью применяемой модели или теории. В случае титриметрического метода измерений данные неопределенности возникают в следующих случаях:

- несовпадение фиксируемой точки конца титрования с точкой эквивалентности;
- неполнота протекания химической реакции, связанная с частичным растворением осадка, конкурирующими процессами комплексообразования и др.;
- неполное разложение или растворение пробы;
- потери пробы в процессе разложения.

Безусловно, все эти возможные источники дефинитной неопределенности путем выбора оптимальных параметров методик воспроизведения измерений необходимо свести к минимуму.

Вклад от различных источников может быть существенно неодинаковым [74, 75].

Так и для разработанного нами эталона ГВЭТ 176-1-2010, при разработке которого выявлены и оценены инструментальные источники неопределенности, характерные для титриметрического метода анализа, необходимо разработать методики воспроизведения единиц массовой доли азота в молоке сухом, зерне и продуктах его переработки и глицине; методики воспроизведения массовой концентрации активного хлора в воде; методики воспроизведения массовой доли основного вещества в глицине.

При разработке методик воспроизведения нами особое внимание уделялось поиску оптимальных методических параметров и оценки их влияния на результат измерений.

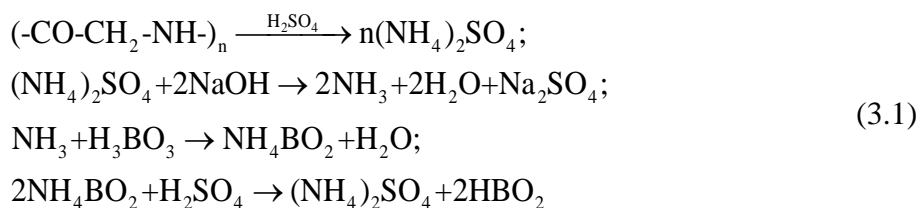
Таким образом, методики воспроизведения единиц содержания компонентов в твердых и жидких веществах и материалах являются неотъемлемой составной частью ГВЭТ 176-1-2010.

3.1 Разработка методик воспроизведения единиц массовой доли азота в молоке сухом, зерне и продуктах его переработки и глицине

Для воспроизведения массовой доли азота в молоке сухом, зерне и глицине нами используется метод Кьельдаля, признанный в качестве арбитражного международными организациями [56].

На основе классификации ССQM титриметрический метод считается относительно первичным, так как для количественных измерений необходимо знать концентрацию титранта.

Метод основан на количественном переводе азота органического (полипептидные связи белков) при нагревании в концентрированной серной кислоте в присутствии катализаторов в аммонийную форму. Из сернокислого аммония концентрированной щелочью вытесняется аммиак, который с водяным паром отгоняется в приемник с определенным объемом борной кислоты. На заключительной стадии проводится кислотное титрование раствором серной кислоты для измерения содержания азота. После окончания перегонки измеряется количество аммиака в набранном дистилляте и рассчитывается массовая доля азота в анализируемом веществе. Уравнения протекающих реакций представлены ниже



Массовую долю азота w в образце вычисляли по формуле

$$W = \frac{(V_1 - V_0) \cdot C \cdot M}{10(m_2 - m_1)}, \quad (3.2)$$

где w – массовая доля азота в пробе, %;

V_1 – объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование при анализе пробы, см³;

V_0 – объем раствора серной кислоты, израсходованный на титрование в холостом опыте, см³;

C – молярная концентрация серной кислоты, использованной для титрования, моль/дм³;

m_1 – масса часового стекла, г;

m_2 – масса навески и часового стекла, г;

M – атомная масса азота, г/моль ($M = 14,00674$ г/моль) [65].

Методики воспроизведения массовой доли азота в молоке сухом, зерне и глицине разработаны на основе стандартизованных методик. Повышение точности воспроизведений на ГВЭТ 176-1-2010 достигнуто путем оптимизации факторов:

- 1 - масса навески,
- 2 - режим дистилляции,
- 3 - способ фиксации конечной точки титрования.

Рассмотрим пример оптимизации на примере методики воспроизведения массовой доли азота в молоке сухом.

1 Выбор оптимальной массы навески сухого молока

С целью поиска оптимальной массы навески был проведен эксперимент по определению массовой доли азота, в ходе которого массу навески меняли от 0,1 г до 1,5 г. Как видно из рисунка 3.1, наименьшее относительное среднеквадратичное отклонение наблюдается для массы навески около 1 г. Дальнейшее увеличение массы не приводит к значительному уменьшению СКО результатов измерений массовой доли азота, однако, приводит к увеличению времени разложения пробы, что в свою очередь может приводить к потерям азота, а также к существенному увеличению расхода реактивов.

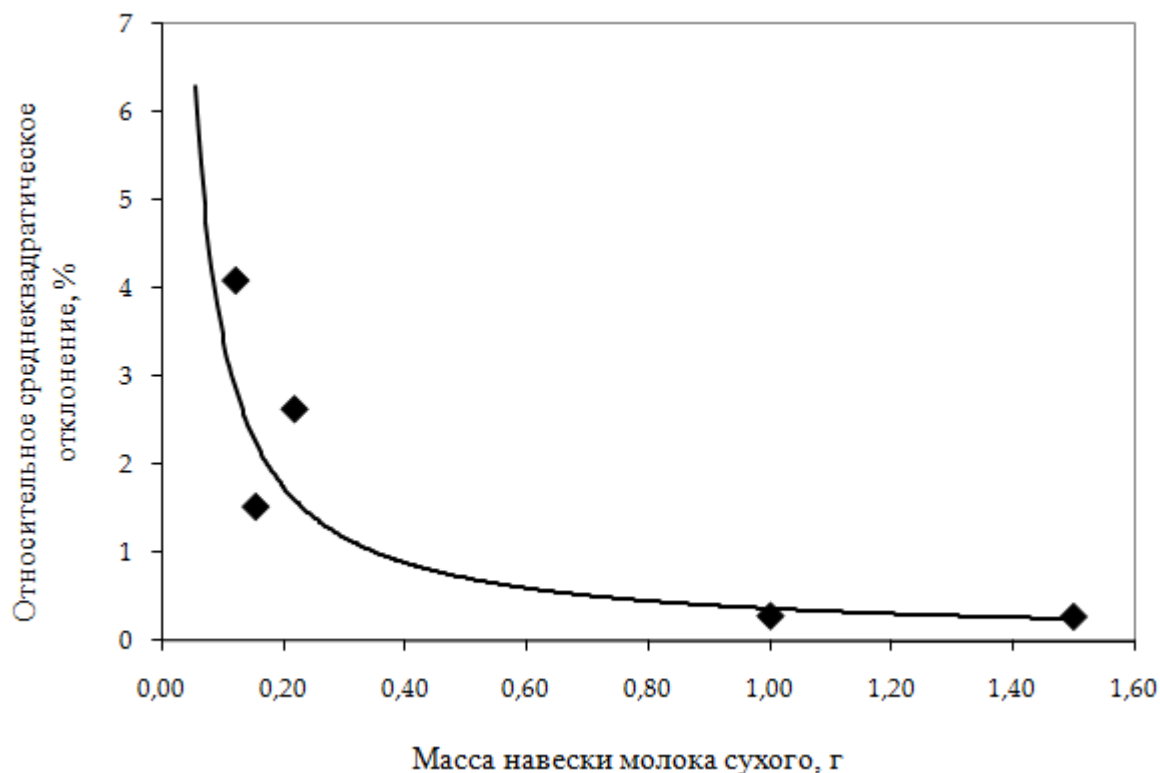


Рисунок 3.1.- Зависимость относительного СКО результатов измерений массовой доли азота от массы навески молока сухого

3.1.2 Выбор режима дистилляции

Процедуру перегонки аммиака с водяным паром проводили на автоматическом паровом дистилляторе Behr S1 фирмы Labor Technick, который входит в состав блока пробоподготовки ГВЭТ 176-1-2010 и имеет возможность регулировки времени и мощности дистилляции. При проведении отгонки аммиака, необходимо обеспечить 100 % извлечения азота. Для нахождения условий измерений, обеспечивающих данные требования, был проведен эксперимент по отгонке сульфата аммония (х.ч.) с дальнейшим определением степени извлечения азота по формуле (3.3). Мощность дистилляции во всех опытах поддерживалась постоянной (80 %), а время менялось от нескольких секунд до 10 минут.

Степень извлечения азота N рассчитывали по формуле

$$N = \frac{W_{изм}}{W_{расч}} \cdot 100\%, \quad (3.3)$$

где $W_{изм}$ - массовая доля азота в пробе сульфата аммония, %

$W_{расч}$ - массовая доля азота в сульфате аммония, полученная расчетным путем с учетом массовой доли основного вещества в реактиве, %

В ходе эксперимента установлено, что аммиак количественно перегоняется с водяным паром за восемь минут. Однако, на практике для обеспечения некоторого запаса время дистилляции было увеличено до 10 минут. При этом установлено, что за 10 минут с мощностью дистиллятора 80 % объем отгоняемого дистиллята составляет (250 ± 5) см³, следовательно, объем отгоняемого дистиллята может использоваться в качестве дополнительного критерия 100 % извлечения азота.

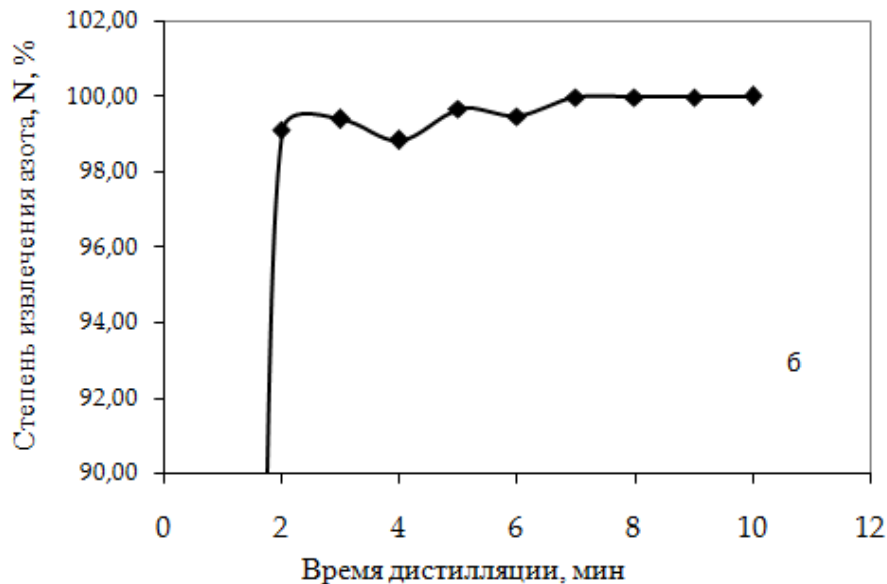
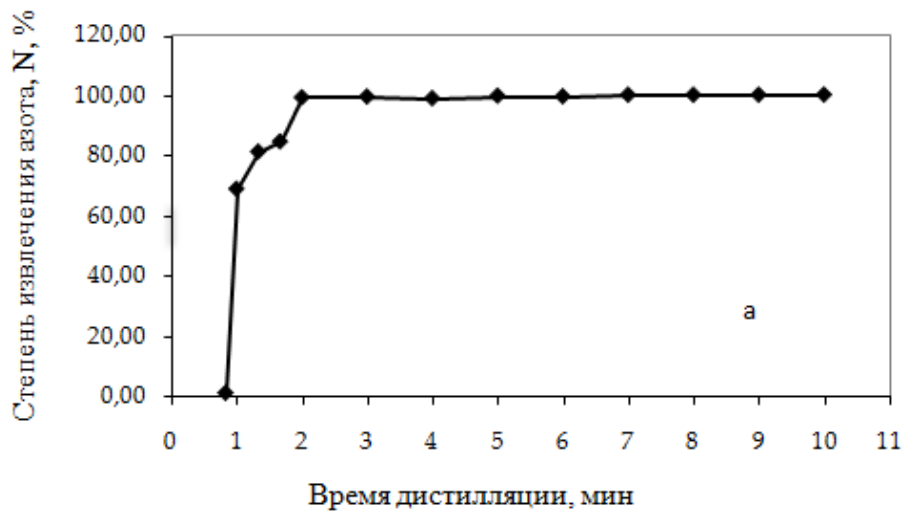


Рисунок 3.2.- Зависимость степени извлечения азота от времени дистилляции: (а), (б) – одни и те же данные представлены в различных участках для наглядности.

3.1.3 Выбор оптимального способа фиксации конечной точки титрования

Оборудование, входящее в состав ГВЭТ 176-1-2010, позволяет проводить кислотно-основное титрование либо со стеклянным электродом, либо с фототродом в присутствии индикатора. Фототрод позволяет проводить анализ при пяти длинах волн: 520, 555, 590, 620 и 660 нм. Для выбора оптимальной длины волны, устанавливаемой на фототроде, были получены спектры поглощения в видимой области со смешанным индикатором (метиленовый красный и бромкрезоловый зеленый) при различных значения рН на спектрофотометре Helios α (Thermo Spectronic).

Как видно из рисунка 3.3, максимальная разница оптической плотности кислотной и основной форм индикатора наблюдается при длине волны 530 нм. Таким образом, оптимальной длиной волны, устанавливаемой на фототроде, выбрана ближайшая из имеющихся длин волн 520 нм.

Анализируя кривые титрования, полученные с помощью указанных датчиков, было отмечено, что скачок на кривой титрования с фототродом составляет около 500 мВ, в то время как со стеклянным электродом - менее 300 мВ (рис. 3.4). Кривая титрования, полученная с помощью стеклянного электрода и изображенная на рисунке 3.4, была перенесена на 1000 мВ вверх по оси ординат без изменения абсолютного значения скачка титрования для удобства сравнения вида двух кривых.

Таким образом, применение фототрода позволяет существенно повысить чувствительность системы индикации к.т.т., так как скачок на кривой титрования с фототродом более чем в 1,5 раза больше по сравнению со скачком, полученным при использовании стеклянного электрода.

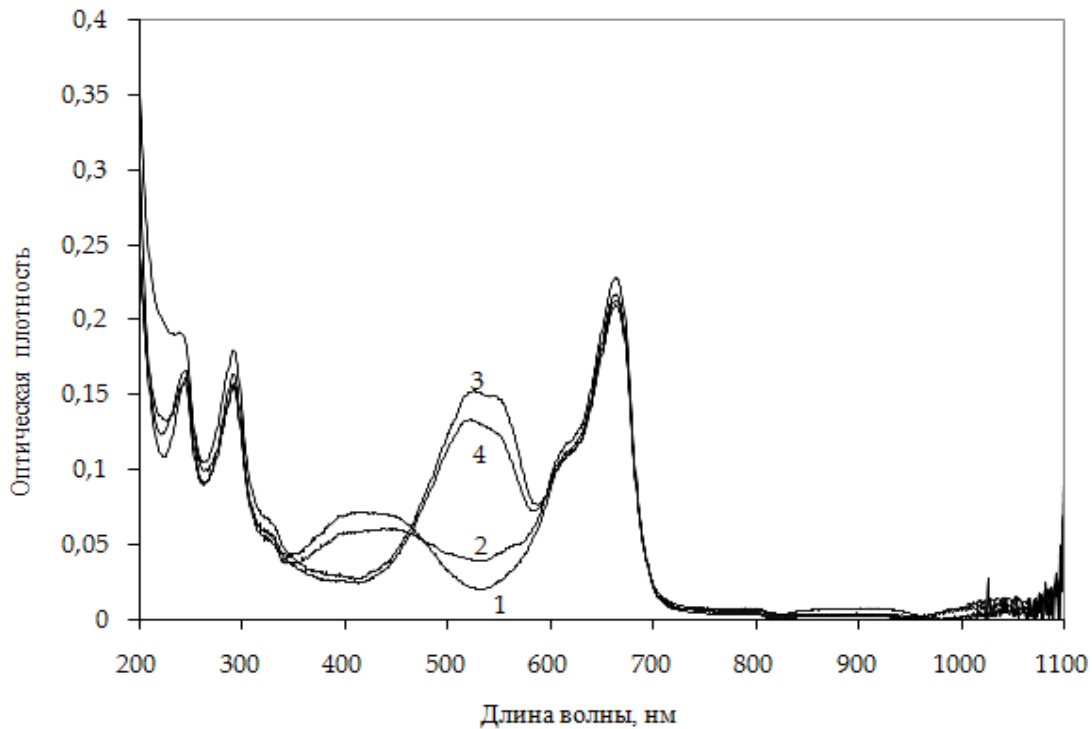


Рисунок 3.3.- Зависимость оптической плотности раствора индикатора от длины волны при различных значениях рН раствора: 1- рН=8,18; 2 – рН=5,56; 3 – рН=3,33; 4 - рН=2,50. (Т = (20±2) °С, спектрофотометр Helios α, L=10 мм).

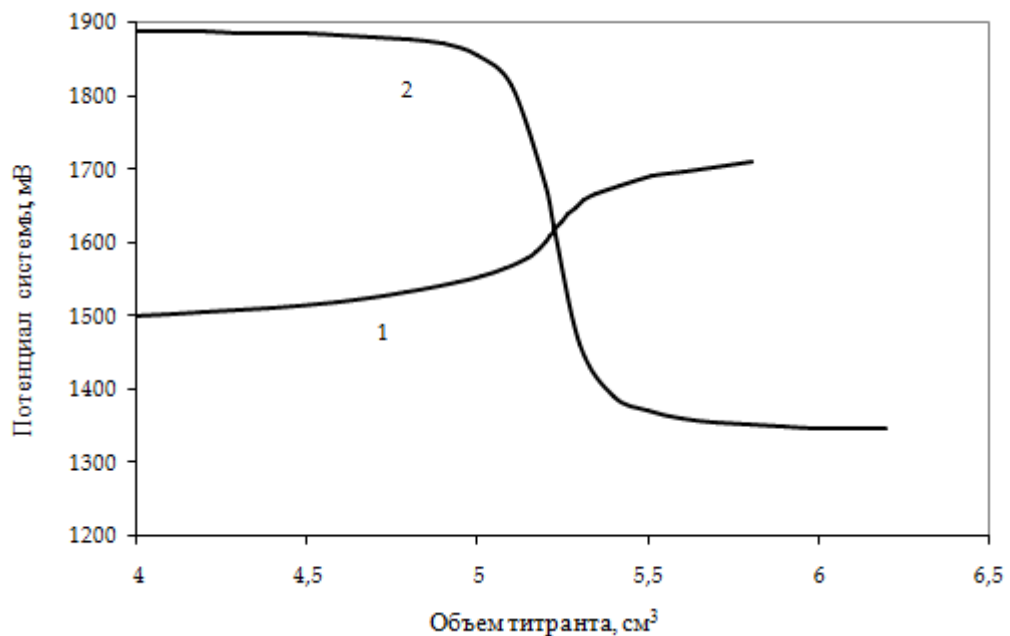


Рисунок 3.4.- Кривые титрования, полученные при помощи фототрода и стеклянного электрода:

1 – кривая титрования (стеклянный электрод)

2– кривая титрования (фототрод, $\lambda=520$ нм).

Источники неопределенности, входящие в уравнение (3.2), характерны для титриметрического метода анализа и проанализированы и оценены при разработке ГВЭТ 176-1-2010.

На основе проведенных исследований рекомендованы следующие оптимальные режимы методик воспроизведения (таблица 3.1).

Таблица 3.1.- Методические параметры референтной методики измерений массовой доли азота в молоке сухом

Параметры методики воспроизведения массовой доли азота в молоке сухом	
Титрант	H ₂ SO ₄
Установление молярной концентрации титранта	ГСО 4086-87 состава натрия углекислого
Индикатор	Смешанный метиленовый красный и бромкрезоловый зеленый
Датчик	Фототрод - датчик для автоматического определения цветовых переходов, $\lambda = 520$ нм
Время разложения	10 минут
Объем дистиллята	250 см ³
Масса навески	1,0 г
Объем NaOH	40 см ³
Объем H ₂ SO ₄ конц.	10 см ³
Объем H ₂ O ₂	10 см ³
Масса катализатора	2,0 г

Другие источники неопределенности связаны с вариациями методических источников относительно выбранных оптимальных значений (таблица 3.1). Данные источники не входят непосредственно в уравнение измерений, однако влияют на результат измерений. Они обусловлены подготовкой пробы и оценивались путем проведения многофакторных экспериментов. Факторами первого эксперимента являлись время разложения, объем отгоняемого дистиллята и масса навески, факторами второго - масса катализатора, объем серной кислоты, объем перекиси водорода и объем гидроксида натрия. Планы многофакторных экспериментов, составленные с учетом [77-81], представлены в таблицах 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2.- Результаты первого многофакторного эксперимента

№	X_1 (t , время анализа, ч)	X_2 (m , масса навески, г)	X_3 (объем дистиллята, см^3)	Результаты определения массовой доли азота, $W(N)$, %	Результаты определения массовой доли азота при оптимальных условиях, $W_0(N)$, %	$W(N) - W_0(N)$
1	2,5	1,1	330	4,37	4,31	0,05
2	4,5	0,9	330	4,48		0,17
3	2,5	1,1	120	4,27		-0,04
4	4,5	0,9	120	4,37		0,06
5	2,5	1,1	330	4,37	4,34	0,02
6	4,5	0,9	330	4,48		0,14
7	2,5	1,1	120	4,27		-0,07
8	4,5	0,9	120	4,37		0,03

Таблица 3.3.- Результаты второго многофакторного эксперимента

№	X_1 (масса катализатора $m_{кат}$, г)	X_2 (объем серной кислоты, $V_{H_2SO_4}$, см^3)	X_3 (объем перекиси водорода, $V_{H_2O_2}$, см^3)	X_4 (объем гидроксида натрия, V_{NaOH} , см^3)	Результаты определения массовой доли азота, $W(N)$, %	Результаты определения массовой доли азота при оптималь- ных условиях, $W_0(N)$, %	$W(N) - W_0(N)$
1	2,5	8	12	50	4,60	4,40	0,20
2	1,5	12	12	50	4,34		-0,06
3	2,5	12	12	50	4,43		0,02
4	1,5	8	12	50	4,29		-0,12
5	2,5	8	8	50	4,19		-0,22
6	1,5	12	8	50	4,18		-0,23
7	2,5	12	8	50	4,25		-0,16
8	1,5	8	8	50	4,17		-0,23
9	2,5	8	12	30	4,29		-0,11
10	1,5	12	12	30	4,13		-0,28
11	2,5	12	12	30	4,34		-0,07
12	1,5	8	12	30	4,41		0,00
13	2,5	8	8	30	4,10		-0,31
14	1,5	12	8	30	4,26		-0,14
15	2,5	12	8	30	4,10		-0,30
16	1,5	8	8	30	4,20		-0,20

На основании полученных данных (табл. 3.2 и табл. 3.3) для оценки вкладов в неопределенность результатов измерений массовой доли азота строили линейные модели методом множественной регрессии для проведенных факторных экспериментов.

Уравнение регрессии первого эксперимента:

$$\Delta = W(N) - W_0(N) = b_0 + b_1 t + b_2 m + b_3 V, \quad (3.4)$$

где b_0, b_1, b_2, b_3 – неопределенные коэффициенты модели;

t - время разложения, час;

m - масса навески анализируемого вещества, г;

V - объем отгоняемого дистиллята, см³;

$W(N)$ - результат измерений массовой доли азота при $t, m, V, \%$;

$W_0(N)$ - результат измерений массовой доли азота при оптимальных параметрах $t_0, m_0, V_0, \%$ которые установлены экспериментальным путем и регламентированы в референтных методиках измерений, входящих в состав Руководства по эксплуатации ГВЭТ 176-1-2010.

Уравнение регрессии второго эксперимента

$$\Delta = W(N) - W_0(N) = b_0 + b_1 m_{кат} + b_2 V_{H_2SO_4} + b_3 V_{H_2O_2} + b_4 V_{NaOH}, \quad (3.5)$$

где b_0, b_1, b_2, b_3 – неопределенные коэффициенты модели,

$m_{кат}$ - масса катализатора, г;

$V_{H_2SO_4}$ - объем серной кислоты, см³;

$V_{H_2O_2}$ - объем перекиси водорода, см³;

$W(N)$ - результат измерений массовой доли азота при $m_{кат}, V_{H_2SO_4}, V_{H_2O_2}, V_{NaOH}$;

$W_0(N)$ - результат измерений массовой доли азота при оптимальных параметрах $m_{кат}^0, V_{H_2SO_4}^0, V_{H_2O_2}^0, V_{NaOH}^0$, которые установлены экспериментальным путем и регламентированы в референтных методиках измерений, входящих в состав Руководства по эксплуатации ГВЭТ 176-1-2010.

После оценки неопределенных коэффициентов первая модель имеет вид [71]:

$$\text{- первый эксперимент - } \Delta = 0,01t - 0,64m + 0,0004V, R^2 = 0,98 \quad (3.6)$$

$$\text{- второй эксперимент - } \Delta = 0,038m_{кат} - 0,0069V_{H_2SO_4} + 0,043V_{H_2O_2} + 0,0038V_{NaOH} \quad (3.7)$$

По F-критерию (Фишера) показана адекватность моделей (3.6, 3.7), а по t-критерию Стьюдента проведена проверка значимости коэффициентов регрессий. Значимым являются только коэффициенты b_2 и b_3 для первой модели и b_3 для второй модели, однако при построении бюджета неопределенности было решено учесть все вклады.

На рисунке 3.5 представлена диаграмма «причина–следствие», характерная для объемного титриметрического метода анализа на примере определения массовой доли азота в молоке сухом.

Бюджет неопределенности результатов измерений массовой доли азота представлен в таблице 3.4.

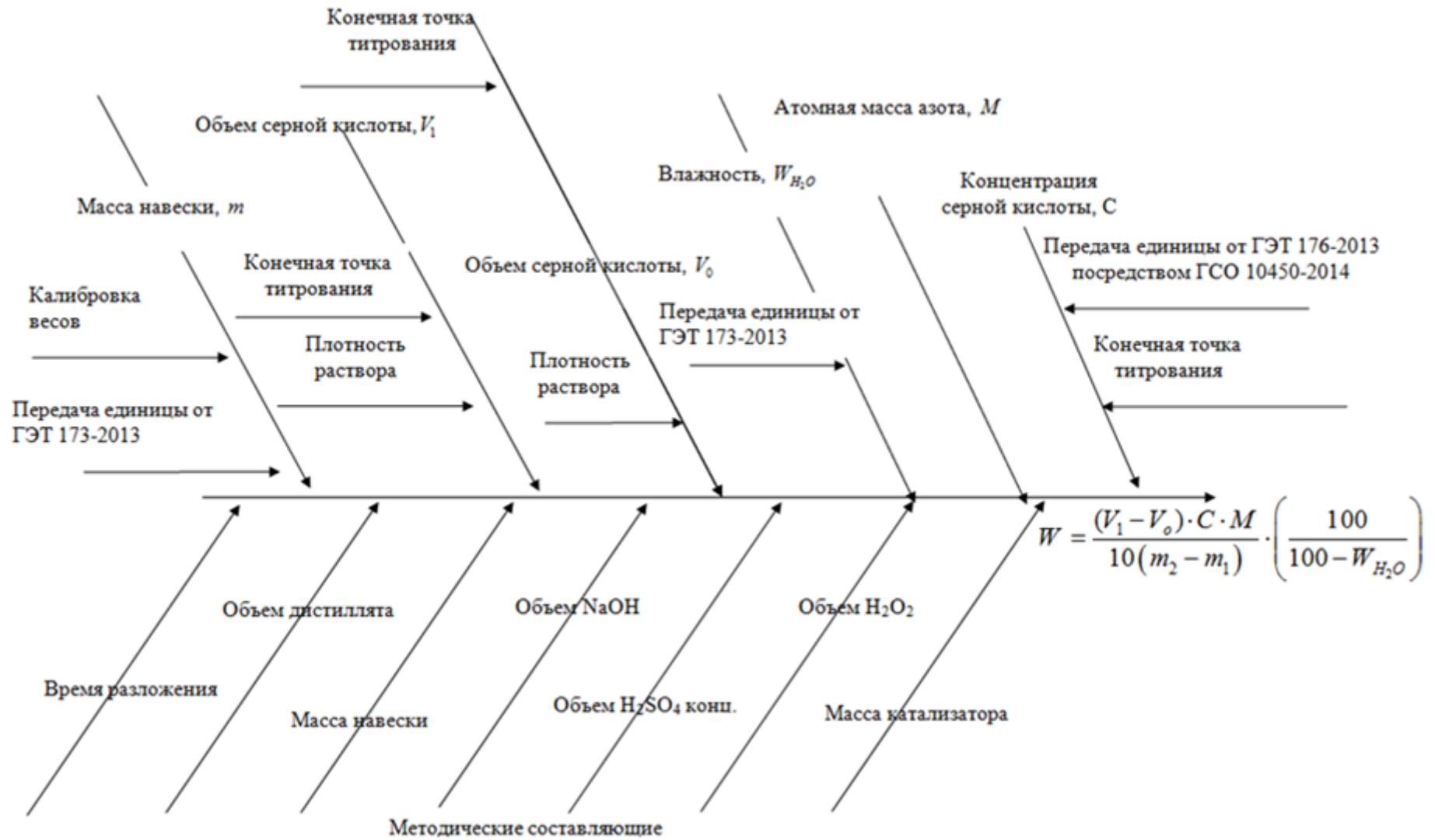


Рисунок 3.5.- Диаграмма «причина–следствие» по определению массовой доли азота.

Таблица 3.4.- Бюджет неопределенности при воспроизведении массовой доли азота в молоке сухом

Источник	Оценка	Ед. изм.	u_i	Коэф. чувств. c_i	Закон распр.	Число степ. свободы, ν_i	$c_i u_i$
W_0	4,49	%	$7,12 \cdot 10^{-3}$	1	N	9	$7,12 \cdot 10^{-3}$
m_2	0,8900	г	$2,89 \cdot 10^{-5}$	-0,3637	R	∞	$-1,05 \cdot 10^{-5}$
m_1	0,0087	г	$2,89 \cdot 10^{-5}$	0,3637	R	∞	$1,05 \cdot 10^{-5}$
V_1	28,3026	см ³	$3,59 \cdot 10^{-2}$	0,1589	R	∞	$5,71 \cdot 10^{-3}$
V_0	0,05	см ³	$6,35 \cdot 10^{-5}$	0,1589	R	∞	$1,01 \cdot 10^{-5}$
M	14,0067	г/моль	$4,04 \cdot 10^{-6}$	0,3206	R	∞	$1,30 \cdot 10^{-6}$
C	0,1	моль/дм ³	$1,73 \cdot 10^{-4}$	44,9000	R	∞	$7,78 \cdot 10^{-3}$
<i>к.т.т.</i>	1600	мВ	$1,30 \cdot 10^{-4}$	1,0000	R	∞	$1,30 \cdot 10^{-4}$
t	3	час	$2,89 \cdot 10^{-1}$	0,0100	R	∞	$2,89 \cdot 10^{-3}$
$m_{нав}$	1	г	$5,77 \cdot 10^{-3}$	0,6400	R	∞	$3,70 \cdot 10^{-3}$
V	250	см ³	2,8867	0,0004	R	∞	$1,15 \cdot 10^{-3}$
$m_{кат}$	2	г	0,0577	0,0380	R	∞	$2,19 \cdot 10^{-3}$
$V_{H_2SO_4}$	10	см ³	0,0577	0,0069	R	∞	$3,98 \cdot 10^{-4}$
$V_{H_2O_2}$	10	см ³	0,0577	0,0430	R	∞	$2,48 \cdot 10^{-3}$
V_{NaOH}	40	см ³	0,5773	0,0038	R	∞	$2,19 \cdot 10^{-3}$
Суммарная стандартная неопределенность						u_C , %	0,015
Расширенная неопределенность						U (k=2), %	0,030

Аналогично были разработаны методики воспроизведения массовой доли азота в зерне продуктах его переработки и глицине. Параметры методик воспроизведения представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5.- Параметры методик воспроизведения массовой доли азота

Параметры методики воспроизведения массовой доли азота	Зерно и продукты его переработки	Глицин
1	2	3
Титрант	H ₂ SO ₄	
Стандартизация титранта	ГСО 4086-87состава натрия углекислого	
Индикатор	Смешанный метиленовый красный и бромкрезоловый зеленый	
Датчик	Фототрод - датчик для автоматического определения цветовых переходов, $\lambda = 520$ нм	
Время разложения	10 минут	

Продолжение таблицы 3.5

1	2	3
Объем дистиллята	250 см ³	
Масса навески	0,7 г	0,15 г
Объем NaOH	40 см ³	
Объем H ₂ SO ₄ конц.	15 см ³	15 см ³
Объем H ₂ O ₂	12 см ³	12 см ³
Масса катализатора	2,5 г	2,5 г
Время размола	30 секунд	-

3.2 Разработка методики воспроизведения массовой доли основного вещества в глицине

Для воспроизведения массовой доли основного вещества в глицине нами использован метод неводного титрования в ледяной уксусной кислоте. Актуальность исследования данного метода с целью повышения точности результатов воспроизведений подтверждается тем, что он чаще других применяется для оценки массовых долей основного вещества азотсодержащих органических соединений, что указано в паспортах на реактивы этих соединений.

Метод титрования в неводной среде основан на способности азотсодержащих органических соединений, обладающих слабыми основными свойствами в водной среде, проявлять сильные основные свойства в среде органических растворителей. Метод заключается в титровании навески глицина в среде ледяной уксусной кислоты раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте [83]. В ходе анализа протекает следующая реакция:



Массовую долю основного вещества вычисляют по формуле:

$$W = \frac{C(\text{HClO}_4) \cdot V(\text{HClO}_4) \cdot M}{10 \cdot m_{\text{нав}}}, \quad (3.9)$$

где $C(\text{HClO}_4)$ - молярная концентрация хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, моль/дм³;

$V(HClO_4)$ - объем раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте, израсходованный на титрование, см³;

M – молярная масса глицина, г/моль;

$m_{нав}$ - масса навески глицина, г;

Методика воспроизведения массовой доли основного вещества в глицине разработана на основе стандартизованной методики [83]. Повышение точности измерений на ГВЭТ 176-1-2010 достигнуто путем оптимизации таких факторов: как масса навески, режим титрования, способ фиксации конечной точки титрования.

Выбор оптимальной массы навески глицина

С целью поиска оптимальной массы навески глицина был проведен эксперимент по определению массовой доли основного вещества в глицине, в ходе которого массу навески глицина меняли от 0,05 г до 0,3 г. Как видно из рисунка 3.6, наименьшее относительное среднеквадратичное отклонение наблюдается для массы навески около 0,17 г. Дальнейшее увеличение массы приводит к незначительному увеличению СКО результатов измерений массовой доли основного вещества, что вероятно, связано с большим расходом объема титранта, поскольку автоматической бюретке приходится нагонять объем титранта более, чем четыре раза (т.е. уходит объем в четыре раза превышающий объем встроенной бюретки).

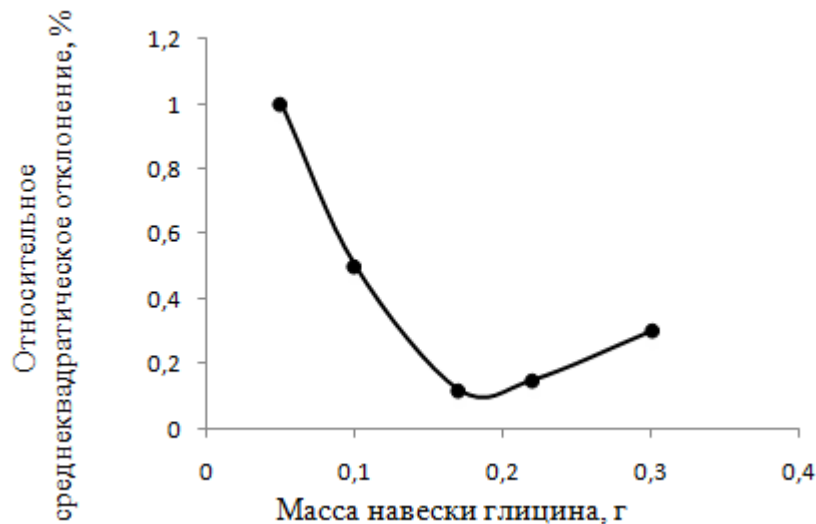


Рисунок 3.6.- Зависимость отн. СКО результатов измерений массовой доли основного вещества от массы навески глицина

Молярная концентрация титранта

Приготовление титранта – раствора хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте
 $C(HClO_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$

Объем раствора хлорной кислоты, необходимый для приготовления 1 дм³ уксуснокислого раствора кислоты концентрации $c(HClO_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$ вычислен по формуле, см³:

$$V = \frac{10,046 \cdot 100}{A \cdot \rho}, \quad (3.10)$$

где A – массовая доля кислоты хлорной кислоты, %;

ρ – плотность применяемого раствора хлорной кислоты, г/см³.

Стандартизация раствора хлорной кислоты проведена по стандартному образцу утвержденного типа состава калия фталевокислого кислого ГСО 2216-81 ($A=99,982\%$; $\Delta_A = \pm 0,018\%$).

В ходе стандартизации протекает следующая реакция:



Точную концентрацию раствора хлорной кислоты вычисляли по формуле:

$$C(HClO_4) = \frac{10 \cdot m(C_8H_5O_4K) \cdot \omega(C_8H_5O_4K)}{V(HClO_4) \cdot M(C_8H_5O_4K)}, \quad (3.12)$$

где $V(HClO_4)$ – объем раствора хлорной кислоты, израсходованной на титрование испытуемого раствора, см³;

$m(C_8H_5O_4K)$ – масса навески калия фталевокислого кислого, г;

$\omega(C_8H_5O_4K)$ – массовая доля основного вещества в ГСО калия фталевокислого кислого, %;

$M(C_8H_5O_4K)$ – молярная масса калия фталевокислого кислого, г/моль.

Таблица 3.6.- Расчет молярной массы калия фталевокислого кислого:

Элемент	Количество атомов элемента в молекуле	Атомная масса	Неопределенность атомной массы
С	8	12,0107	0,0008
Н	5	1,00794	0,00007
О	4	15,9994	0,0003
К	1	39,0983	0,0001
$M(C_8H_5O_4K) = 204, 2212 \text{ г/моль}, U=0,0038 \text{ г/моль}$			

Атомные веса и их неопределенности использованы в соответствии с [76].

Расчет неопределенности молярной концентрации раствора хлорной кислоты

Стандартную неопределенность по типу А определяют по следующему выражению:

$$u_A(C(HClO_4)) = \sqrt{\frac{\sum (C_{HClO_4,i} - \bar{C}_{HClO_4})^2}{n(n-1)}}. \quad (3.13)$$

Стандартную неопределенность по типу В вычисляют следующим образом:

$$u_B(C(\text{HClO}_4)) = \sqrt{\sum_{j=1}^i c_j^2 u_{x_j}^2}. \quad (3.14)$$

Коэффициенты чувствительности C_i вычисляли по следующим выражениям:

$$C_1 = \frac{\partial C(\text{HClO}_4)}{\partial m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})} = \frac{10 \cdot \omega(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})}{V(\text{HClO}_4) \cdot M(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})}; \quad (3.15)$$

$$C_2 = \frac{\partial C(\text{HClO}_4)}{\partial \omega(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})} = \frac{10 \cdot m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})}{V(\text{HClO}_4) \cdot M(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})}; \quad (3.16)$$

$$C_3 = \frac{\partial C(\text{HClO}_4)}{\partial V(\text{HClO}_4)} = -\frac{10 \cdot m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}) \cdot \omega(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})}{V^2(\text{HClO}_4) \cdot M(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})} = -\frac{C(\text{HClO}_4)}{V(\text{HClO}_4)}; \quad (3.17)$$

$$C_4 = \frac{\partial C(\text{HClO}_4)}{\partial M(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})} = -\frac{10 \cdot m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}) \cdot \omega(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})}{V(\text{HClO}_4) \cdot M^2(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})} = -\frac{C(\text{HClO}_4)}{M(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})}. \quad (3.18)$$

Суммарную стандартную и расширенную неопределенности рассчитывали аналогично по формулам 2.12 и 2.13.

Бюджет неопределенности представлен в таблице 3.7.

Таблица 3.7.– Бюджет неопределенности стандартизации раствора титранта хлорной кислоты HClO_4

Источник	Оценка	Ед. изм.	u_i	Коэф. чувств. c_i	Закон распр.	Число степ. свободы, ν_i	$c_i u_i$
$C(\text{HClO}_4)$	0,0969	моль/дм ³	4,0E-05	1,0000	N	4	4,0E-05
$m(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})$	0,2749	г	1,2E-04	0,3526	R	∞	4,4E-05
$V(\text{HClO}_4)$	13,8851	см ³	1,6E-02	-0,0070	R	∞	-1,1E-04
$M(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})$	204,2212	г/моль	3,8E-03	-0,0005	R	∞	-1,8E-06
$\omega(\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K})$	99,982	%	1,0E-02	0,0010	R	∞	1,0E-05
Суммарная стандартная неопределенность, u_C , моль/дм ³							0,00013
Расширенная неопределенность, U ($k=2$), моль/дм ³							0,00025
Относительная расширенная неопределенность $U_{\text{отн.}}$ ($k=2$), %							0,26

П р и м е ч а н и е – Расчет стандартной неопределенности молекулярной массы калия фталевокислого кислого был проведен в соответствии с данными [76].

Основные вклады в бюджет неопределенности результатов воспроизведений основного вещества в глицине методом неводного титрования представлены на рис. 3.7. Источники неопределенности воспроизведений массовой доли основного вещества по типу В, исходя из уравнения (3.9), обусловлены измерениями: массы навески, объема раствора титранта (HClO_4),

молекулярной массы, неопределенностью определения конечной точки эквивалентности, а также концентрации титранта (HClO_4).

На рисунке 3.8 представлена диаграмма «причина–следствие», характерная для методики измерений массовой доли основного вещества в глицине методом неводного титрования.

Параметры методики воспроизведений массовой доли основного вещества в глицине представлены в таблице 3.8.

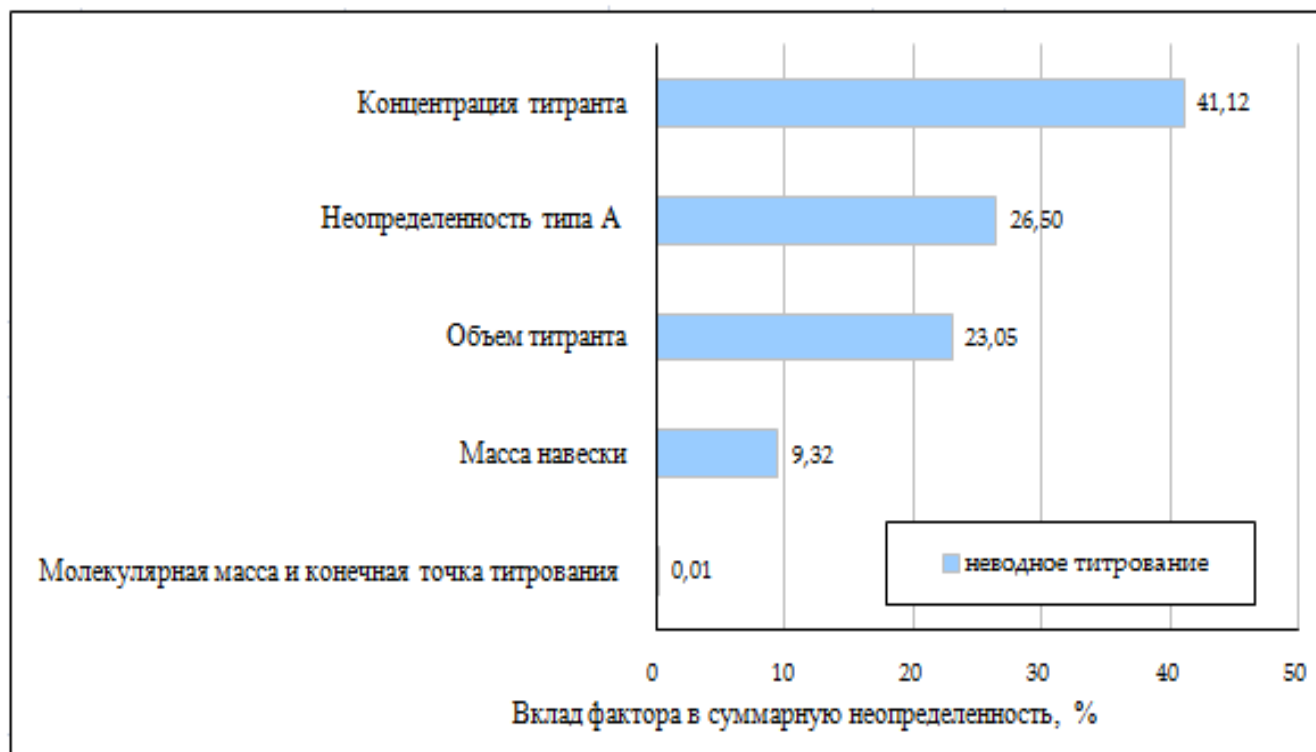


Рисунок 3.7.- Вклады в неопределенность при определении массовой доли основного вещества неводным титрованием

Таблица 3.8.- Параметры методики воспроизведений массовой доли основного вещества в глицине

Параметры методики воспроизведений массовой доли основного вещества в глицине	
Титрант	HClO_4
Измерение концентрации титранта	ГСО 2216-81 состава калия фталевокислого кислого
Индикатор	Не требуется
Датчик	Датчик DGI 113-SC - комбинированный стеклянный электрод для кислотно- основного титрования в неводной среде
Растворитель	Ледяная уксусная кислота
Масса навески	0,2 г

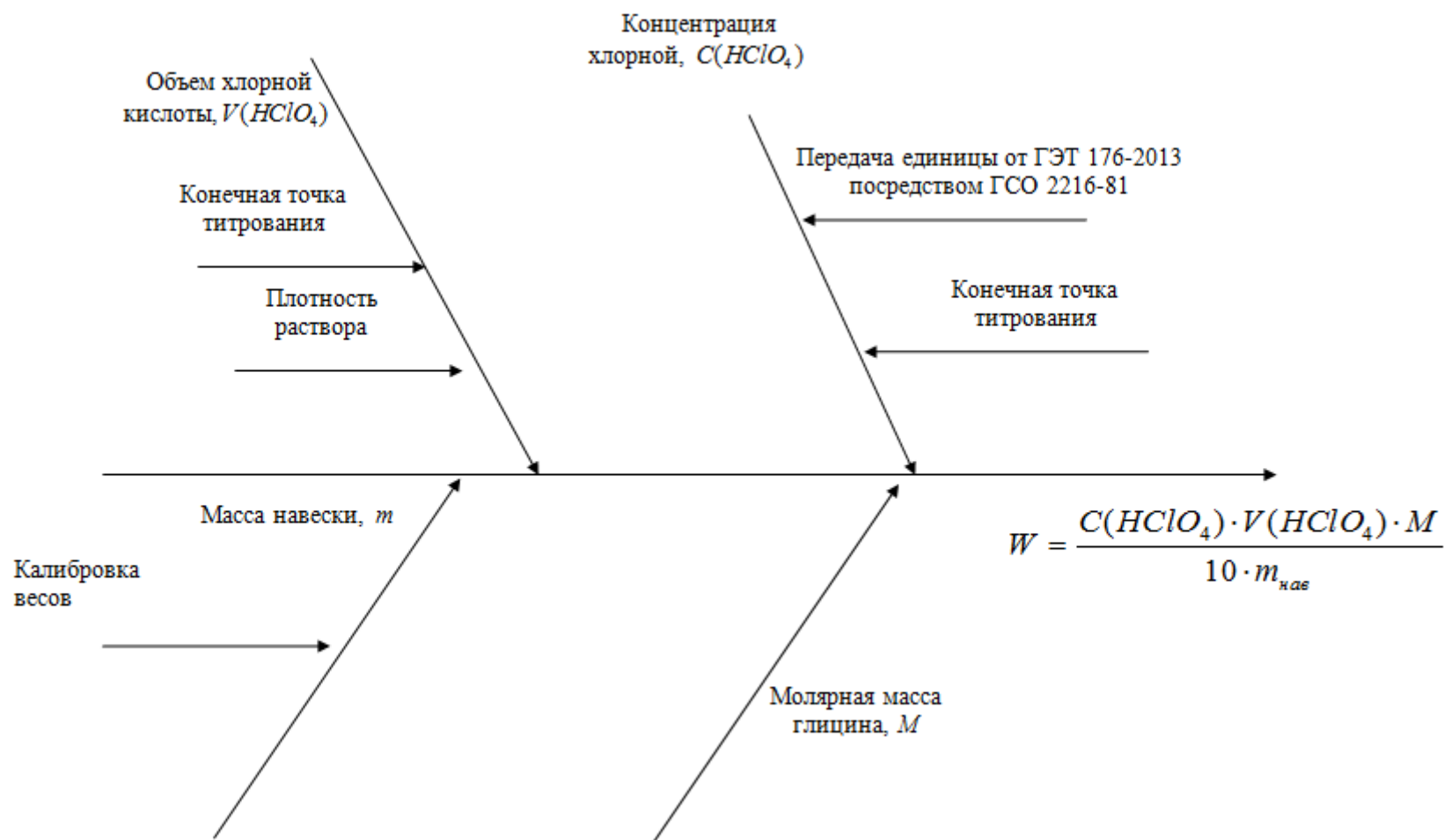


Рисунок 3.8. - Диаграмма «причина–следствие» по определению массовой доли основного вещества в глицине

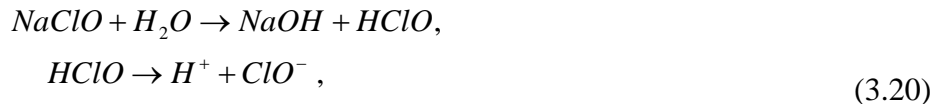
3.3 Разработка методики воспроизведений массовой концентрации активного хлора в воде

Для воспроизведений массовой концентрации активного хлора в воде использован метод окислительно-восстановительного титрования, поскольку этот метод является относительно первичным и не требует градуировки по существующим СО. Данный метод основан на окислении йодида активным хлором до йода, который титруют тиосульфатом натрия.

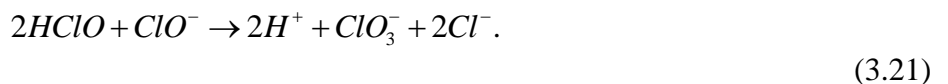
Особенность измеряемого показателя делает необходимым приведение пояснений по поводу измеряемой величины. Особый интерес к показателю "активный хлор" вызван тем фактом, что хлорирование воды до сих пор остается самым распространенным способом ее обеззараживания [58-68]. При этом для хлорирования воды применяются чаще всего либо гипохлориты, либо газообразный хлор. Если рассмотреть процессы, происходящие в результате взаимодействия с водой газообразного хлора или его заменителя – гипохлорита натрия, можно увидеть, что продукты реакции во многом совпадают. В случае обработки газообразным хлором [84]:



В случае обработки гипохлоритом натрия:



в слабощелочной среде:



Таким образом, при любых исходных компонентах, в условиях установившегося равновесия в воде будут находиться такие продукты реакции, как хлор молекулярный, радикалы хлора, хлорноватистая кислота и гипохлорит-ион. Совокупность этих соединений характеризуется обобщённым показателем, называемым «активный хлор». Активный хлор определяется как количество хлора, выделяющееся в свободном виде при взаимодействии данного вещества с соляной кислотой. Однако, поскольку окислить HCl до Cl_2 без потерь и проанализировать количество выделившегося хлора трудно, на практике определяют активный хлор иначе – как массу хлора, которая способна выделить из раствора KJ такое же количество йода, что и 100 г анализируемого вещества. На практике поступают так: навеску анализируемого вещества растворяют в воде и добавляют избыток подкисленного раствора KI , затем выделившийся йод (который хорошо растворяется в избытке раствора KI) титруют

раствором тиосульфата натрия известной концентрации [84]. Этот метод определения активного хлора положен в основу разрабатываемой нами референтной методики измерений.

Каждая из форм хлора получила свое название и, к сожалению, не одно. Существует огромная путаница в наименованиях различных форм хлора в воде. Так, например, «остаточный активный хлор», этот показатель характеризует долю активного хлора, которая остаётся в обеззараженной воде по окончании процесса обработки. Иногда этот показатель даже именуют «остаточный хлор», подразумевая, что речь идёт всё же об активном хлоре, а не о хлоре, как элементе, входящем в состав химических соединений. В отечественной аналитической практике используется термин «остаточный активный хлор», за рубежом этот же показатель именуется «общий хлор», или «общий остаточный хлор». В свою очередь, этот показатель может подразделяться на «свободный», «потенциально свободный» и «связанный» хлор. Для сопоставления результатов измерений, выполненных, с помощью приборов, градуированных по различным стандартам, необходимо понимание взаимосвязи этих понятий, что иллюстрируется схемой, представленной на рис.3.9 [73].

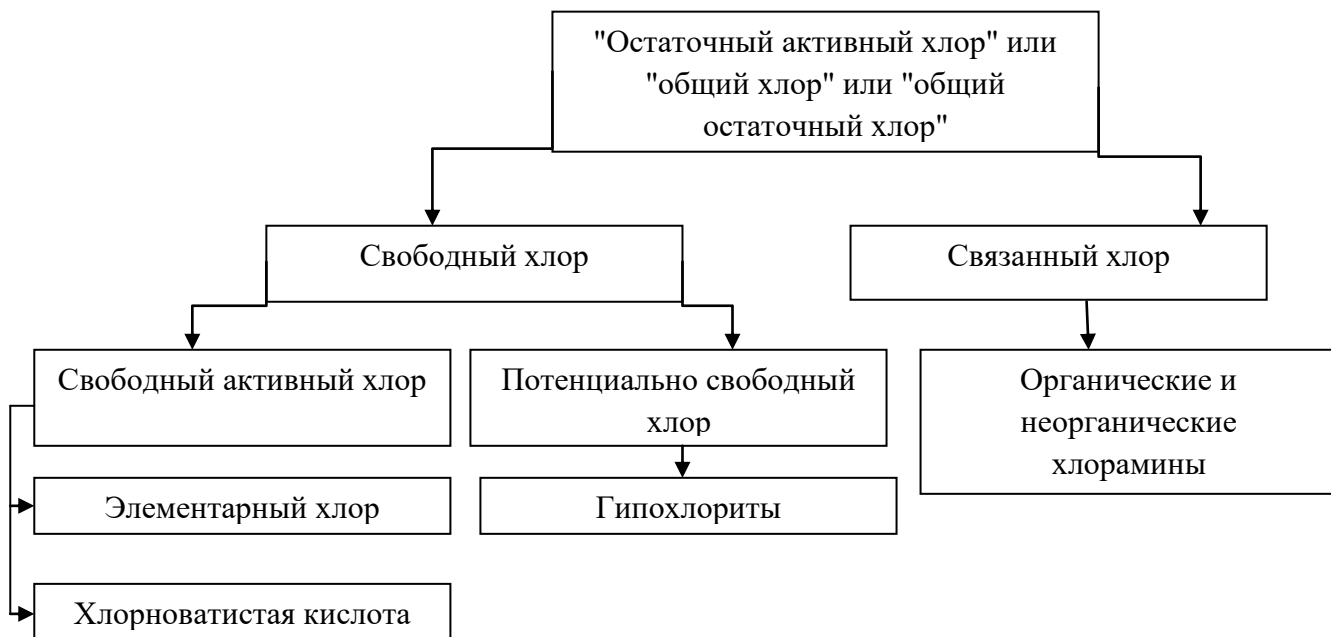
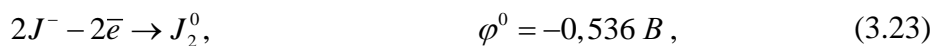
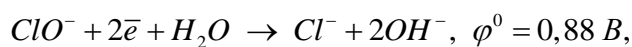
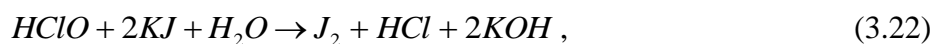
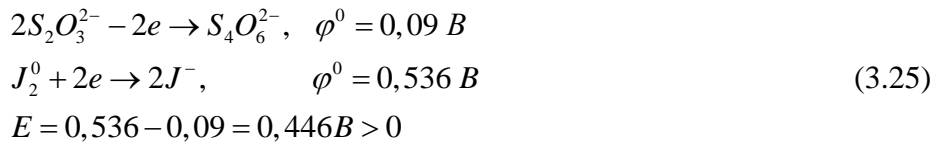
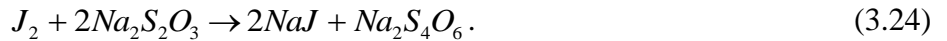


Рисунок 3.9.- Формы хлора, существующие в воде

Реакции, протекающие в ходе анализа:



$$E = 0,88 - 0,536 = 0,344 \text{ В} > 0$$



Массовую концентрацию активного хлора вычисляли по формуле, мг/дм³:

$$C = \frac{\rho \cdot N_3(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3) \cdot M_3(Cl) \cdot 1000}{m(H_2O)}, \quad (3.26)$$

где ρ - плотность воды, которая определяется в зависимости от температуры пробы анализируемой воды, г/см³;

$N(Na_2S_2O_3)$ - нормальная концентрация раствора тиосульфата натрия (~0,1 н), г-экв/дм³;

$V(Na_2S_2O_3)$ - объем тиосульфата натрия, пошедшего на титрование, см³;

$M_3(Cl)$ - атомная масса хлора, г/моль;

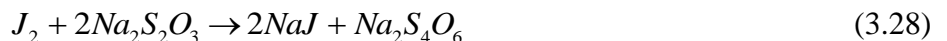
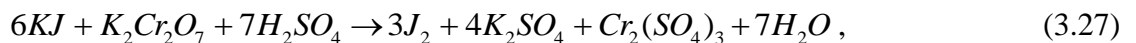
$m(H_2O)$ - масса пробы воды, взятой на анализ, г;

Под активным хлором понимаем массовую концентрацию атомарного хлора, который выделяет эквивалентное количество йода из раствора.

Молярная концентрация тиосульфата натрия

Установление молярной концентрации титранта 0,1 н раствора тиосульфата натрия по ГСО 2215-81. Перед стандартизацией пробу ГСО 2215-81 состава дихромата калия высушивали при температуре 180 °С до постоянной массы.

В ходе установления молярной концентрации титранта протекали следующие реакции:



Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия определяют по формуле:

$$N(Na_2S_2O_3) = \frac{10 \cdot m(K_2Cr_2O_7) \cdot \omega(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3) \cdot M_3(K_2Cr_2O_7)}, \quad (3.29)$$

где $N(Na_2S_2O_3)$ - нормальная концентрация раствора титранта тиосульфата натрия, г-экв/дм³;

$m(K_2Cr_2O_7)$ - масса навески дихромата калия, г;

$\omega(K_2Cr_2O_7)$ - массовая доля основного вещества СО состава дихромата калия, %;

$V(Na_2S_2O_3)$ - объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;

$M_3(K_2Cr_2O_7)$ - молярная масса эквивалента дихромата калия, г-экв/моль.

Расчет неопределенности нормальной концентрации раствора тиосульфата натрия (~

0,1 н).

Стандартную неопределенность по типу А определяли по следующему выражению:

$$u_A(N) = \sqrt{\frac{\sum (N_i - \bar{N})^2}{n(n-1)}}. \quad (3.30)$$

Стандартную неопределенность по типу В вычисляли следующим образом:

$$u_B(N) = \sqrt{\sum_{j=1}^i c_j^2 u_{x_j}^2}. \quad (3.31)$$

Коэффициенты чувствительности C_i вычисляли по следующим выражениям:

$$C_1 = \frac{\partial N(Na_2S_2O_3)}{\partial m(K_2Cr_2O_7)} = \frac{10 \cdot \omega(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3) \cdot M_3(K_2Cr_2O_7)}; \quad (3.32)$$

$$C_2 = \frac{\partial N(Na_2S_2O_3)}{\partial \omega(K_2Cr_2O_7)} = \frac{10 \cdot m(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3) \cdot M_3(K_2Cr_2O_7)}; \quad (3.33)$$

$$C_3 = \frac{\partial N(Na_2S_2O_3)}{\partial V(Na_2S_2O_3)} = -\frac{10 \cdot m(K_2Cr_2O_7) \cdot m(K_2Cr_2O_7)}{V^2(Na_2S_2O_3) \cdot M_3(K_2Cr_2O_7)} = -\frac{N(Na_2S_2O_3)}{V(Na_2S_2O_3)}; \quad (3.34)$$

$$C_4 = \frac{\partial N(Na_2S_2O_3)}{\partial M_3(K_2Cr_2O_7)} = -\frac{10 \cdot m(K_2Cr_2O_7) \cdot m(K_2Cr_2O_7)}{V(Na_2S_2O_3) \cdot M_3^2(K_2Cr_2O_7)} = -\frac{N(Na_2S_2O_3)}{M(K_2Cr_2O_7)}. \quad (3.35)$$

Суммарную стандартную и расширенную неопределенности рассчитывали аналогично по формулам 2.12 и 2.13.

Таблица 3.9.-Результаты стандартизации раствора титранта (тиосульфата натрия) $Na_2S_2O_3$ по ГСО 2215-81 $K_2Cr_2O_7$

№ п/п	Масса навески $K_2Cr_2O_7$, м, г	Температура раствора, Т, °С	Объем титранта, V, см ³	Объем титранта, $V_{Na_2S_2O_3}$ при T=20 °С, см ³	ρ (р-ра), г/см ³	$N(Na_2S_2O_3)$, г-экв/дм ³
1	0,0499	27,9	10,3937	10,373	0,996268	0,0981
2	0,0506	27,8	10,4448	10,425	0,996297	0,0990
3	0,0499	28,4	10,3345	10,313	0,996125	0,0987
4	0,0507	27,1	10,4361	10,418	0,996492	0,0992
5	0,0505	27,5	10,4712	10,452	0,996381	0,0985

Примечание: плотность раствора получена путем построения зависимости справочных данных по плотности воды от температуры. В ходе анализа температуру раствора измеряли датчиком температуры РТ 1000, который опускался в ячейку для титрования. В соответствии с измеренной температурой, определялась плотность раствора по уравнению:
 $\rho = 4 \cdot 10^{-16} T^5 - 5 \cdot 10^{-14} T^4 + 3 \cdot 10^{-12} T^3 - 5 \cdot 10^{-6} T^2 - 5 \cdot 10^{-6} T + 1,003$ Погрешность (неопределенность) определения плотности раствора не учитывалась и была принята равной нулю, т.к. является незначимой на фоне получаемой расширенной неопределенности.

Таблица 3.10.- Бюджет неопределенности стандартизации раствора титранта (тиосульфата натрия) $Na_2S_2O_3$

Наименование вклада	Оценка	Размерность	Стандартная неопределенность, u_i	Кэф. чувствит., c_i	Вид распределения	$c_i u_i$	Вклад в неопределенность, %
$N(Na_2S_2O_3)$	0,0987	Г-экв/дм ³	0,0001	1	N	0,0001	4,00
$m(K_2Cr_2O_7)$	0,05032	г	0,0001	1,961	R	0,0002	10,70
$\omega(K_2Cr_2O_7)$	99,971	%	0,0173	0,001	R	0,0000	0,06
$V(Na_2S_2O_3)$	10,396	см ³	0,0120	-0,009	R	-0,0001	2,71
$M_3(K_2Cr_2O_7)$	49,032	Г-экв/моль	0,0047	-0,002	R	-9,40E-06	0,02
Суммарная стандартная неопределенность, u_c , Г-экв/дм ³							0,0003
Расширенная неопределенность, U , Г-экв/дм ³							0,0006
Относительная расширенная неопределенность $U_{отн.}$, %							0,59

Примечание: Расчет стандартной неопределенности молярной массы дихромата калия был проведен в соответствии с данными [76].

Параметры оптимизации методики воспроизведений массовой концентрации активного хлора в воде представлены в таблице 3.11. Пример бюджета неопределенности представлен в таблице 3.12.

Таблица 3.11.- Параметры оптимизации разработанной методики воспроизведений массовой концентрации активного хлора

Параметры методики воспроизведений массовой концентрации активного хлора в воде	
Титрант	$Na_2S_2O_3$
Измерение концентрации титранта	ГСО 2215-81 состава дихромата калия
Индикатор	Не требуется
Датчик	Датчик DMI 140-SC – комбинированный электрод с платиновым кольцом и керамической диафрагмой для окислительно-восстановительного титрования в водной среде
Масса иодида калия	0,5 г
Масса навески анализируемой воды	150 г
Время реакции (выделение йода)	5 минут
Объем H_2SO_4 (1:1)	5 см ³

Таблица 3.12.- Бюджет неопределенности результатов воспроизведений массовой концентрации активного хлора в воде

Источник	Оценка	Ед. изм.	u_i	Коэф. чувств. c_i	Закон распр.	Число степ. свободы, ν_i	$c_i u_i$
C	213,5	мг/д ³	0,0744	1	N	4	0,07
N(Na ₂ S ₂ O ₃)	0,0987	н	0,0003	2162,96	R	∞	0,72
V(Na ₂ S ₂ O ₃)	18,509	см ³	0,0214	11,53	R	∞	0,25
Mэ(Cl)	17,7265	г- ЭКВ/МОЛЬ	0,0006	12,04	R	∞	0,01
m(H ₂ O)	151,14	г	0,0173	-1,41	R	∞	-0,02
ПЛ-ТЬ раствора	0,996398	г	0,0001	214,26	R	∞	0,02
$u_{\text{к.т.т}}$	307	mB	0,0247	11,53	R	∞	0,28
Суммарная стандартная неопределенность, u_C ,							0,819
Расширенная неопределенность, U , мг/дм ³							1,64

Метрологические характеристики разработанных нами методик воспроизведений массовой доли азота (белка) в молоке сухом, зерне и продуктах его переработки, массовой доли азота в глицине и массовой концентрации активного хлора в воде представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13.- Метрологические характеристики методик воспроизведений

Метод измерений	Объект анализа	Измеряемая величина	Единица измерений	Диапазон измерений	Суммарная стандартная неопределенность, u_C	Расширенная неопределенность, $U (k = 2)$
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Метод Кьельдаля	Сухое молоко	Массовая доля азота	%	2,0 - 6,0	0,016	0,03
Метод Кьельдаля	Зерно и продукты его переработки	Массовая доля азота	%	1,0 - 8,0	0,01	0,02

Продолжение таблицы 3.13

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Метод Кьельдаля	Глицин	Массовая доля азота	%	18,47 - 18,85	0,05	0,10
Метод Кьельдаля		Массовая доля основного вещества	%	99,0 - 100,00	0,31	0,62
Неводное титрование в ледяной уксусной кислоте		Массовая доля основного вещества	%	99,0 - 100,00	0,24	0,48
Йодометрическое титрование	Водный раствор	Массовая концентрация активного хлора в воде	мг/дм ³	200 - 1000	0,24	0,48

Суммарная стандартная неопределенность u_C при разработке стандартных образцов может быть использована в качестве стандартной неопределенности от характеристики СО, т.е.

$$u_C = u_{char} \cdot$$

Выводы по главе 3

1 Разработаны методики воспроизведений массовой доли азота в молоке сухом, зерне и продуктах его переработки и глицине. Представлены результаты оптимизации методических параметров и оценен их вклад в бюджет неопределенности воспроизведений на ГВЭТ 176-1-2010. Оригинальность разработанных методик воспроизведений заключается в оптимизации параметров автоматизированных средств измерений, а также в выборе спектрофотометрического титрования для высокочувствительного способа фиксации к.т.т. Показано, что основными источниками неопределенности являются неопределенность типа А, неопределенности от определения объема титранта и молярной концентрации титранта.

2 Разработана методика воспроизведений массовой доли основного вещества в глицине, в основу которой положен метод неводного титрования. Показано, что основными источниками неопределенности являются неопределенности определения молярной концентрации и объема титранта, а также неопределенность определения конечной точки титрования.

3 Разработана методика воспроизведений массовой концентрации активного хлора в воде, представлены пояснения понятия "активный хлор". Показано, что основными источниками неопределенности являются неопределенность типа А, неопределенности от определения объема титранта и молярной концентрации титранта.

4 В основу всех разработанных нами методик воспроизведений положен титриметрический метод анализа, который является относительно первичным. При разработке всех методик нами оптимизировались и оценивались методические составляющие, что позволяет получать результаты измерений с высокой точностью. Применение титриметрического метода для измерения массовой доли азота, массовой концентрации активного хлора в воде, а также оценки массовой доли основного вещества азотсодержащих органических соединений является признанным различными российскими и международными организациями. Совокупность всех вышеуказанных факторов указывает на оптимальность их применения для разработки стандартных образцов утвержденных типов.

Глава 4. Разработка стандартных образцов состава матричных и высокочистых веществ

4.1 Разработка стандартных образцов состава молока сухого, зерна и продуктов его переработки, глицина и стандартного образца массовой концентрации активного хлора в воде

Данная глава посвящена разработке стандартных образцов состава молока сухого, зерна и продуктов его переработки с аттестованным значением массовой доли азота (белка), стандартного образца состава глицина с аттестованными значениями массовой доли азота и массовой доли основного вещества, а также стандартного образца с массовой концентрации активного хлора в воде.

В целом процесс создания стандартного образца проходит в несколько стадий. Стадии разработки СО, которые были использованы нами при создании стандартных образцов утвержденных типов, представлены на рисунке 4.1. В данном разделе рассмотрим первый этап "Параметры выбора СО" или, другими словами, актуальность разработки данных типов стандартных образцов.



Рисунок 4.1.- Стадии разработки стандартных образцов

Актуальность разработки СО с аттестованным значением массовой доли азота (белка) объясняется наличием большого количества экспресс анализаторов, основанных на различных

физико-химических методах анализа. Наибольшее распространение получили методы инфракрасной спектроскопии, рефрактометрический и ультразвуковой методы (см. табл. 2.1). Массовая доля азота (белка) является важнейшим показателем качества подавляющего большинства пищевых продуктов и продовольственного сырья, в частности, молока сухого цельного. Белки-ферменты катализируют ряд химических реакций; белок наряду с жирами и углеводами является одним из показателей, характеризующих энергетическую ценность пищевых продуктов, поэтому его определение является обязательным для всех продуктов питания. Требования к массовой доле белка регламентированы в ряде технических регламентов, в частности в [85, 86].

Аналогичных стандартных образцов состава матричных и высокочистых веществ с аттестованным значением азота (белка) в России нет. Однако, есть ряд зарубежных стандартных образцов(CRM) состава матричных веществ, выпускаемых национальными метрологическими институтами Англии и Бельгии, и CRM 6022 состава глицина, выпускаемый Национальным метрологическим институтом Японии с аттестованным значением массовой доли основного вещества. Метрологические характеристики стандартных образцов - аналогов зарубежного выпуска представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Метрологические характеристики стандартных образцов зарубежного выпуска

Номер CRM	BCR-380R	BCR-685	ERM- BB501a	CRM 6022a
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Материал CRM	Цельное сухое молоко	Обезжиренное сухое молоко	Мясо	Глицин
Аттестованная характеристика	Массовая доля белка	Массовая доля белка	Массовая доля азота	Массовая доля основного вещества
Значение аттестованной характеристики CO, %	28,66	38,2	23,0	99,9
Абсолютная расширенная неопределенность аттестованной характеристики CO, %	0,28	0,4	0,7	0,2

Продолжение таблицы 4.1

<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Использованный метод анализа	Метод Кьельдаля	Метод Кьельдаля	Метод Кьельдаля и Дюма	Йодометрическое титрование, метод Кьельдаля и ВЭЖХ
Метод аттестации СО	Межлабораторный эксперимент			Аттестация на эталоне
	10 участников	8 участников	17 участников	
Производитель СО	Бельгия (IRMM)	Бельгия (IRMM)	Англия (LGC)	Япония (AIST)

Требования к массовой концентрации активного хлора регламентированы в ряде технических регламентов [87, 88]. Для метрологического обеспечения измерений массовой концентрации активного хлора в настоящее время имеются стандартные образцы состава иодата калия, являющиеся имитаторами массовой концентрации активного хлора в водных средах - ГСО 7104÷7106-94, ГСО 8203-2003, и предназначенные для градуировки анализаторов, основанных на йодометрическом методе определения массовой концентрации активного хлора.

В то время как в государственном реестре насчитывается около 30 типов средств измерений массовой концентрации активного хлора, работающих на основе методов фотометрии, спектрофотометрии, спектрофлуориметрии. В основе принципа действия анализаторов положена фотометрическая регистрация окрашенных растворов. Окраска растворов является результатом взаимодействия активного хлора с соответствующим индикатором. СО на основе иодата калия не вступают в соответствующее химическое взаимодействие, следовательно, не могут быть использованы ни для поверки, ни для градуировки таких анализаторов. Схема реакции взаимодействия хлора с типичным индикатором, применяемым спектральными методами для определения содержания активного хлора, представлена на рисунке 4.2.

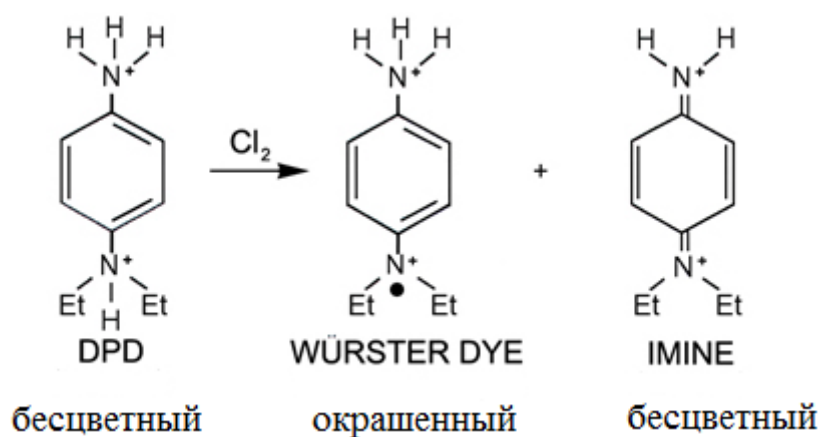


Рисунок 4.2.- Схема реакции взаимодействия активного хлора с индикатором DPD

4.2 Подготовка и идентификация материалов стандартных образцов

Среди основных требований, которые предъявляются к материалу стандартных образцов, выделяют достаточную однородность и стабильность относительно одного или нескольких определяемых свойств. Таким образом, перед проведением основных исследований по установлению метрологических характеристик стандартных образцов было необходимо провести подготовительные работы.

СО состава молока сухого и СО состава зерна и продуктов его переработки представляют собой матричные стандартные образцы.

СО состава молока сухого

Исходным материалом для подготовки материала СО является молоко сухое цельное по ГОСТ Р 52791-2007 [89]. Материал приобретался у поставщика молока сухого цельного ООО «Айдиго» вместе с сертификатом соответствия, приложением к сертификату соответствия и удостоверением качества на приобретаемую партию молока сухого цельного. Молоко сухое цельное тщательно перемешивалось, после этого материал подвергали рассеиванию на вибрационной машине с набором сит от 100 до 600 мкм в течение двух часов. Для выбора наиболее однородной фракции, в каждой из них, а также в исходном, не рассеянном молоке сухом, проводили измерения массовой доли азота в соответствии с референтной методикой измерений, описанной в главе 3. Результаты измерений массовой доли азота в разных фракциях представлены в таблице 4.2. Молоко сухое цельное рассеивалось на три фракции, при этом каждая фракция характеризуется различным содержанием азота. Массовая доля с размером фракции от 200 до 300 мкм составляет 75 % и обладает наименьшим относительным среднеквадратическим отклонением результатов измерений массовой доли азота, поэтому именно эта фракция использована в качестве материала стандартного образца. СО массой от 50

г до 100 г расфасовывали в специальные влагонепроницаемые пакеты из полиэтилена размером 100 x 100 мм, с маркировкой.

Таблица 4.2.- Результаты измерений массовой доли азота в разных фракциях молока сухого

Фракция молока сухого	Массовая доля азота, %	Относительное среднеквадратическое отклонение(n=5), %	Массовая доля фракции, %
Исходное молоко сухое	3,15	0,83	100
100 - 200 мкм	3,66	0,57	9
200 - 300 мкм	3,25	0,22	75
300 - 400 мкм	2,01	0,33	16

СО состава зерна и продуктов его переработки

Исходным материалом для создания стандартного образца состава зерна и продуктов его переработки является зерно различных сортов и видов. Материал стандартного образца подвергался тщательной очистке от сорной и зерновой примесей, а также от дробленного зерна. Для достижения наибольшей однородности материала СО проводили усреднение очищенного материала путем тщательного его перемешивания, после чего он помещался в герметичную емкость. Стандартные образцы расфасовывали в герметичные полиэтиленовые пакеты с массой, соответствующей массе пробы зерна (продуктов переработки) измеряемой на анализаторе состава или указанной в методике измерений. Масса СО составляет от 60 до 600 г.

Массовую долю влаги в молоке сухом цельном и зерне и продуктах его переработки определяли на государственном первичном эталоне единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2013 в соответствии с методиками измерений, которые являются приложением к руководству по эксплуатации на эталон [90-95].

Исходным материалом для создания СО состава глицина и СО массовой концентрации активного хлора являются химические реактивы.

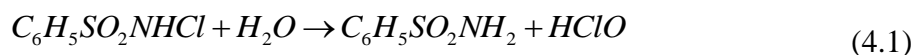
СО массовой концентрации активного хлора в воде

Как отмечено в главе 3, интерес к показателю активного хлора вызван отсутствием в государственном реестре стандартного образца массовой концентрации активного хлора, существуют только его имитаторы. Примеры стандартных образцов имитаторов представлены в таблице 4.3. Таким образом, необходимо было найти вещества, которые дают активный хлор при растворении. Одним из классов таких веществ являются хлорамины.

Таблица 4.3.- Примеры стандартных образцов имитаторов активного хлора

Индекс СО	Наименование компонента	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Ед. физ. величины	Относительная погрешность аттестованного значения, %
29К-1	КlO ₃	(1900 – 2100)	мг/дм ³	2,0
29К-2	КlO ₃	(475 – 525)	мг/дм ³	2,0
29К-3	КlO ₃	(190 – 210)	мг/дм ³	2,0

При растворении в воде хлорамины подвергаются реакции гидролиза с образованием активного хлора по схематической реакции (4.1) [96 -102], чем обусловлены их дезинфицирующие свойства:



В качестве материала для стандартного образца были выбраны хлорамин Б и хлорамин Т, т.к., в соответствии с [96-102], они являются наиболее стабильными среди хлораминов, имеют наибольшую температуру плавления и растворяются в воде. При этом отсутствие плавления может указывать на отсутствие изменений в его составе. Структурные формулы хлораминов Б и Т представлены на рисунке 4.3.

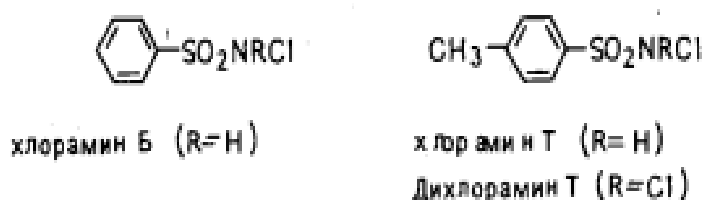


Рисунок 4.3.- Структурные формулы хлорамина Б и хлорамина Т

Хлорамин Т и хлорамин Б представляют собой белые кристаллические порошки, растворимые в воде, спирте и глицерине, нерастворимые в хлороформе, эфире и бензоле. В сухом виде и при хранении в темноте эти препараты весьма стойки, и в течение года содержание активного хлора не меняется. В водных растворах стойкость их значительно ниже, но в концентрированных растворах при хранении вдали от света потеря активного хлора в течение 10—15 дней невелика. Температура плавления хлорамина Т 175°С, хлорамина Б 185°С. [96-102]. Опираясь на физические свойства хлораминов Б и Т, выбрать один наиболее подходящий материал не удалось, поэтому было принято решение провести параллельные исследования обоих хлораминов.

Выбранные материалы стандартного образца массой по 1,5000 г для хлорамина Б и 1,8000 г для хлорамина Т были расфасованы в стеклянные ампулы объемом не менее 20 см³ для исследования метрологических характеристик. Масса материала стандартного образца, помещенного в ампулу, подбиралась таким образом, чтобы при приготовлении раствора в мерных колбах на 1000,0; 500,0; и 250,0 см³ аттестованное значение стандартного образца находилось в диапазоне от 200 до 1000 мг/дм³.

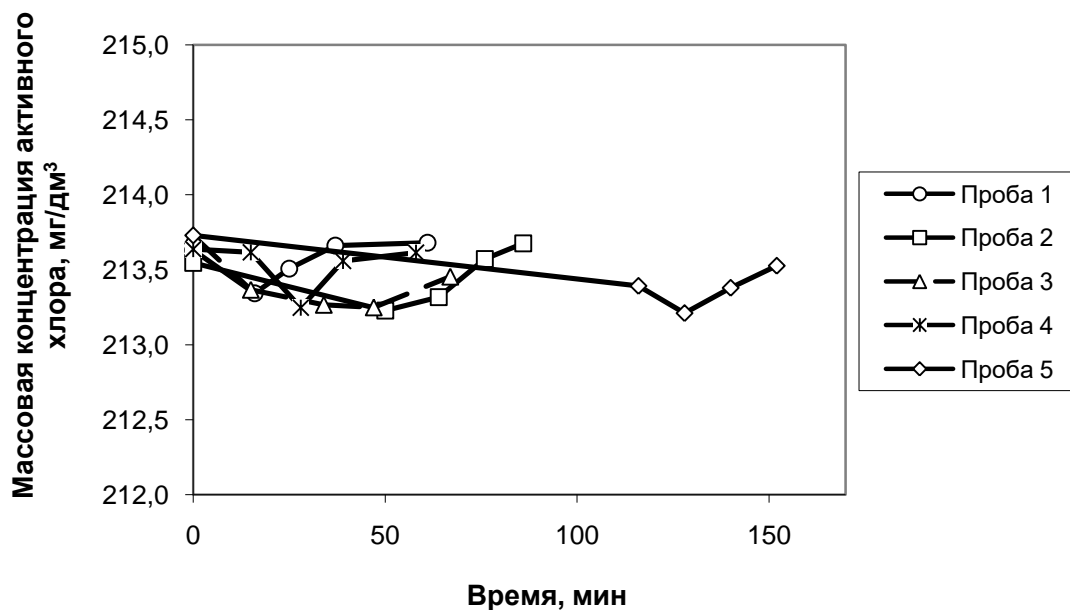
С целью выявления наиболее оптимального материала стандартного образца массовой концентрации активного хлора была исследована стабильность уже приготовленных растворов стандартных образцов на основе хлорамина Б и хлорамина Т. На рис. 4.4 представлены результаты исследования стабильности водных растворов, приготовленных на основе хлорамина Б (рис. 4.4 а) и хлорамина Т (рис. 4.4 б) в течение 90-150 минут.

Максимальное расхождение между результатами измерения массовой концентрации активного хлора в пробах на основе хлорамина Б в течение примерно двух часов составляет 0,519 мг/дм³ или 0,24 % отн. Данный вклад не значим на фоне заявленной неопределенности аттестованного значения стандартного образца — 2 % отн. Информация о необходимости использования растворов непосредственно после приготовления внесена в паспорт СО.

Максимальное расхождение между результатами измерения массовой концентрации активного хлора в пробах на основе хлорамина Т в течение примерно полутора часов составляет 2,67 мг/дм³ или 1,22 % отн. Это указывает на низкую стабильность растворов на основе хлорамина Т, поэтому хлорамин Т не может быть материалом СО.

В связи с тем, что хлорамин Т был признан непригодным материалом для создания СО, дальнейшие исследования проводили только для хлорамина Б.

(а)



(б)

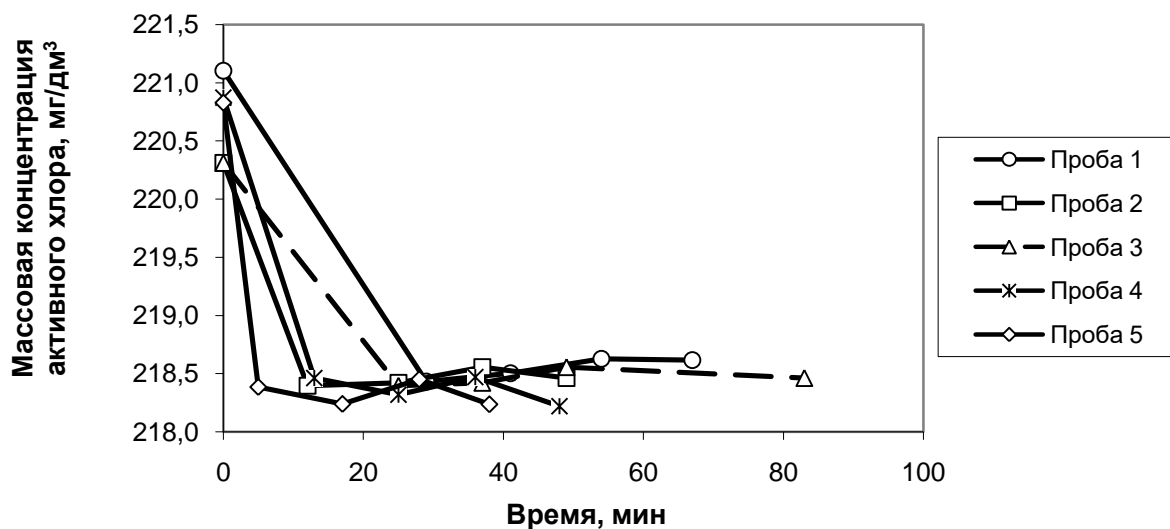


Рисунок 4.4.- Результаты исследования стабильности водных растворов на основе хлорамина Б (а), хлорамина Т (б) в течение 90-150 минут. Номера ампул обозначены цифрами от 1 до 5

Йодометрический метод анализа не является селективным, т.к. присутствие других окислителей мешает определению хлора. По этой причине для дополнительного анализа материала СО был привлечен метод газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором. Результаты измерений были получены на газовом хроматографе серии 7890А и масс-спектрометре серии 7000 Triple Quad фирмы Agilent (США) с капиллярной колонкой

30 м, с внутренним диаметром 0,25 мм, с неподвижной силиконовой фазой. В качестве газ-носителя использовали гелий, скорость потока составляла $2,25 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$ при хроматографировании пробы и $1,9 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ при ее вводе в режиме splitless (задержка продувки инжектора 1,5 мин). Разделение было проведено по следующей температурной программе: начальная температура $70 \text{ }^\circ\text{C}$ с последующим нагревом до $150 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $25 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$, затем до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью $8 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$. Температура инжектора $160 \text{ }^\circ\text{C}$, температура линии, соединяющей колонку и масс-спектрометр, $210 \text{ }^\circ\text{C}$. Газ, подаваемый в ячейку соударения - азот, поток $1,5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Энергия ионизирующих ионов - 70 эВ . Температура источника ионного тока $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Объем вводимой пробы – 1 мкл. Для получения хроматограмм были приготовлены растворы хлорамина Б с концентрацией $9,7 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$. Растворитель – изопропиловый спирт. Получено пять хроматограмм хлорамина Б в условиях повторяемости.

Идентификацию пиков на хроматограммах осуществляли с использованием базы данных «Mass spectral library», разработанной NIST (США).

На рис. 4.5 приведена хроматограмма раствора хлорамина Б в изопропиловом спирте, снятая для хлорамина Б. Самый большой пик соответствует аминосульфобензолу, образующемуся при растворении хлорамина Б. Кроме того, на хроматограмме присутствуют пики, соответствующие примесным соединениям: бензосульфонил хлориду, бензойной кислоте, метиламиносульфобензолу, бензосульфонил азиду.

Метиламиносульфобензол, как и хлорамин Б, при растворении в воде дает хлорноватистую кислоту, которая оттитровывается при йодометрическом титровании и, следовательно, учитывается при определении массовой концентрации активного хлора. Поэтому было решено, учитывать данное вещество при расчете массовой доли основного вещества в реактиве хлорамина Б.

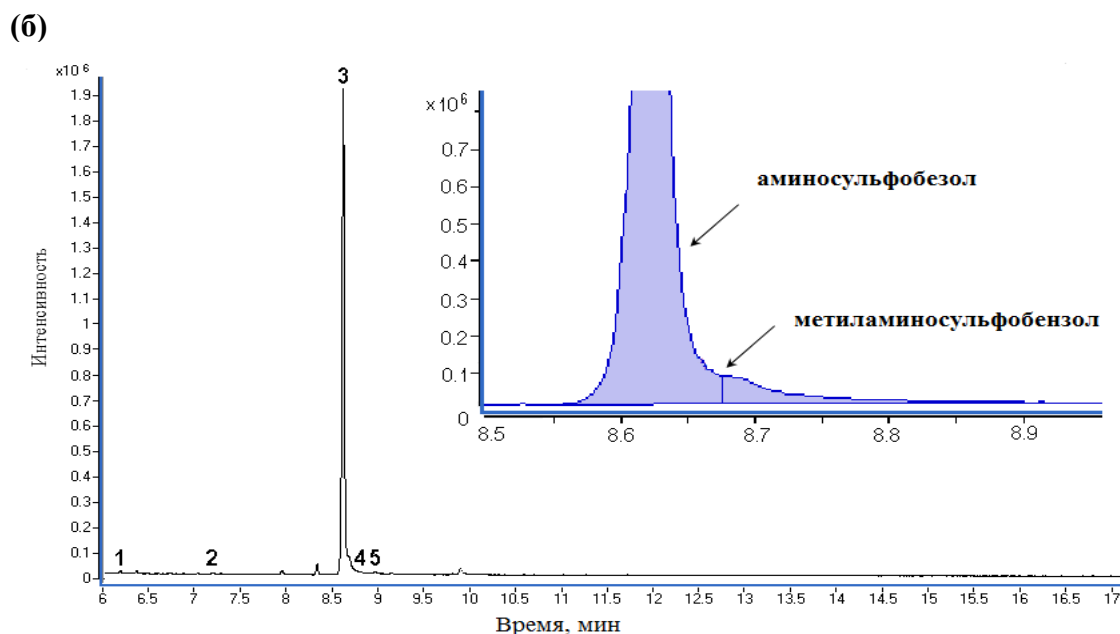
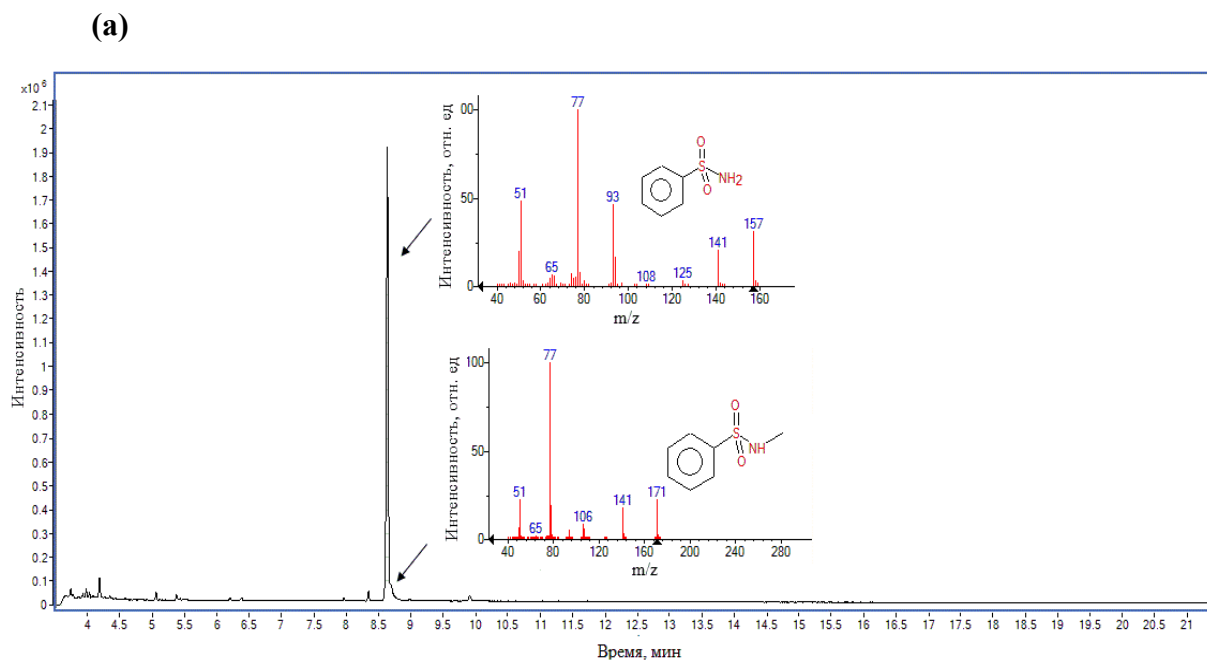


Рисунок 4.5.- Хроматограмма раствора хлорамина Б на НР-5 капиллярной колонке и масс-спектры аминсulfобезола и метиламинсulfобезола (а) и соответствующее увеличение хроматограммы (б)

В таблице 4.4 представлены результаты обработки хроматограммы по методу внутренней нормализации, при котором суммарная площадь всех пиков принимается равной 100 %. Полученное значение массовой доли основного вещества в исходном реактиве хлорамина Б хорошо согласуется с данными паспорта на реактив.

Таблица 4.4.– Результаты обработки площадей пиков хроматограмм хлорамина Б по методу внутренней нормализации

№ п/п	Соединение	Время выхода, мин	Площадь пика, $\times 10^4$ отн. ед.	Массовая доля, %
1	Benzenesulfonyl chloride Бензосульфони́л хлорид	6,199	1,64	$0,53 \pm 0,13$
2	Бензойная кислота	7,205	1,19	$0,38 \pm 0,13$
3	Аминоссульфобензол	8,622	297,93	$92,20 \pm 0,48$
4	Метиламиносульфобензол	8,675	21,11	$6,58 \pm 0,23$
5	Benzenesulfonylazide Бензосульфони́л азид	8,980	1,01	$0,32 \pm 0,16$

Примечание к таблице: Жирным шрифтом выделены пики, относящиеся к содержанию хлорамина Б

СО состава глицина

Исходным материалом стандартного образца состава глицина является реактив аминокислотной кислоты. Глицин (синонимы — аминокислотная кислота, аминоэтановая кислота) представляет собой простейшую алифатическую аминокислоту, единственную аминокислоту, не имеющую оптических изомеров. Структурная формула глицина представлена на рис. 4.6.

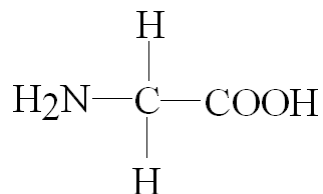


Рисунок 4.6.- Структурная формула глицина

Глицин представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде, нерастворимый в большинстве органических растворителей. Температура плавления глицина составляет 292 °С. Молекулярная масса – 75,07 г/моль, плотность – 1,607 г/см³. Теоретическое значение массовой доли азота в глицине составляет 18,66 %.

С целью выбора материала СО, обладающего наилучшими метрологическими характеристиками, было проведено по пять параллельных измерений ($n = 5$) массовой доли основного вещества в трех реактивах различных производителей. Характеристики исследуемых реактивов и результаты измерений представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5.- Характеристики материалов-кандидатов для изготовления СО

№ п/п	Производитель	Данные, указанные в паспорте на реактив			Результаты измерений	
		Фасовка, кг	Срок годности, лет	Массовая доля основного вещества, %	Массовая доля основного вещества, %	Относительное среднее квадратическое отклонение ($n = 5$), %
1	MERCK	0,1	5	> 99,7	99,90	0,36
2	SIGMA ALDRICH	0,1	3	≥ 98,5	99,83	0,43
3	FLUKA	1,0	2	99,9	99,98	0,34

Результаты сравнения экспериментальных данных с использованием критерия Фишера и критерия Кохрена, показали, что дисперсии однородны, результаты равноточны, между ними нет значимой систематической погрешности, выборки принадлежат одной генеральной совокупности, их можно объединять и совместно обрабатывать, т.е., любой из представленных реактивов может выступать как материал разрабатываемого СО. Однако для испытаний в целях утверждения типа и выпуска первой партии в качестве реактива для изготовления материала СО был выбран глицин, выпускаемый фирмой MERCK, так как он имеет наибольший срок годности.

Идентификацию материала СО проводили методом ИК-Фурье спектроскопии по основным полосам. Измерения проводили на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 6700 фирмы Thermo Fisher Scientific (США). Регистрацию спектров диффузного отражения проводили в диапазоне волновых чисел от 7400 см^{-1} до 400 см^{-1} . Данные об основных полосах на ИК-спектре, характерных для аминокислоты, представлены в таблице 4.6 [103].

Таблица 4.6.- Основные полосы ИК спектра, характерные для аминокислоты [103]

Структурные фрагменты	Волновые числа, см^{-1}	Типы колебаний / интенсивности	Комментарии
Содержание NH_2 -группы аминокислоты	3130 - 3030 1660 - 110 1550 - 1485	$\nu_{\text{N-H ср.}}$ $\delta_{\text{N-H сл.}}$ $\delta_{\text{N-H ср.}}$	Валентные колебания NH_3^+ ; Деформационные колебания NH_3^+ ; Деформационные колебания NH_3^+ ;
Все аминокислоты	1660 - 1560 2760 - 2530 2140 - 2080 1335 - 1300	с. сл. сл. ср.	Колебания - COO^-

Продолжение таблицы 4.6

1	2	3	4
Первичные амины R-NH ₂	3500 - 3300 1650 - 1580 900 - 650	ν_{N-H} ср.с. δ_{N-H} ср.с.	Две полосы; Плоские деформационные колебания
Предельные алифатические -CH ₂ -COOH	1760 1725 - 1700	Валентные колебания карбонильной группы	Мономеры Димеры

Известно [104, 105], что одним из мешающих факторов при разработке и испытаниях СО является поглощенная из воздуха вода. Поэтому для предотвращения влияния на аттестованные значения остаточной влаги пробы глицина перед расфасовкой высушивали. Для выбора параметров высушивания материала СО были снята кривая сушки глицина при температуре $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ и массе навески 5 г с использованием эталонной установки на основе воздушно-тепловой сушки Государственного первичного эталона массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2013 (далее – ГЭТ 173-2013) [106]. Проба при выполнении измерений была размещена на подвесе в сушильном шкафу, обеспечивающем воздухообмена до 5 объемов в час. Подвес закреплен под аналитическими весами, ежесекундно передающими результаты взвешивания на компьютер. Полученные результаты представлены на рис. 4.7.

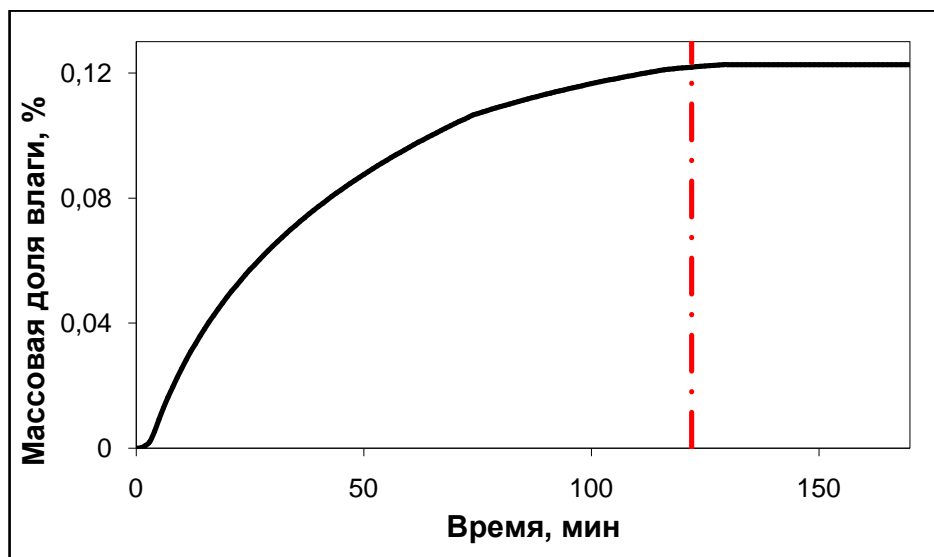


Рисунок 4.7.– Кривая сушки глицина. Вертикальной пунктирной линией обозначено время достижения постоянной массы

На основании полученной кривой сушки установлено время предварительного высушивания материала СО перед расфасовкой, равное 2 часам.

Для того чтобы проверить, что глицин не подвергается разрушению во время сушки при установленных выше параметрах были сняты ИК-спектры проб глицина до и после высушивания (рис. 4.8). Измерения проводили на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 6700 фирмы Thermo Fisher Scientific (США) в диапазоне длин волн от 400 до 4000 cm^{-1} .

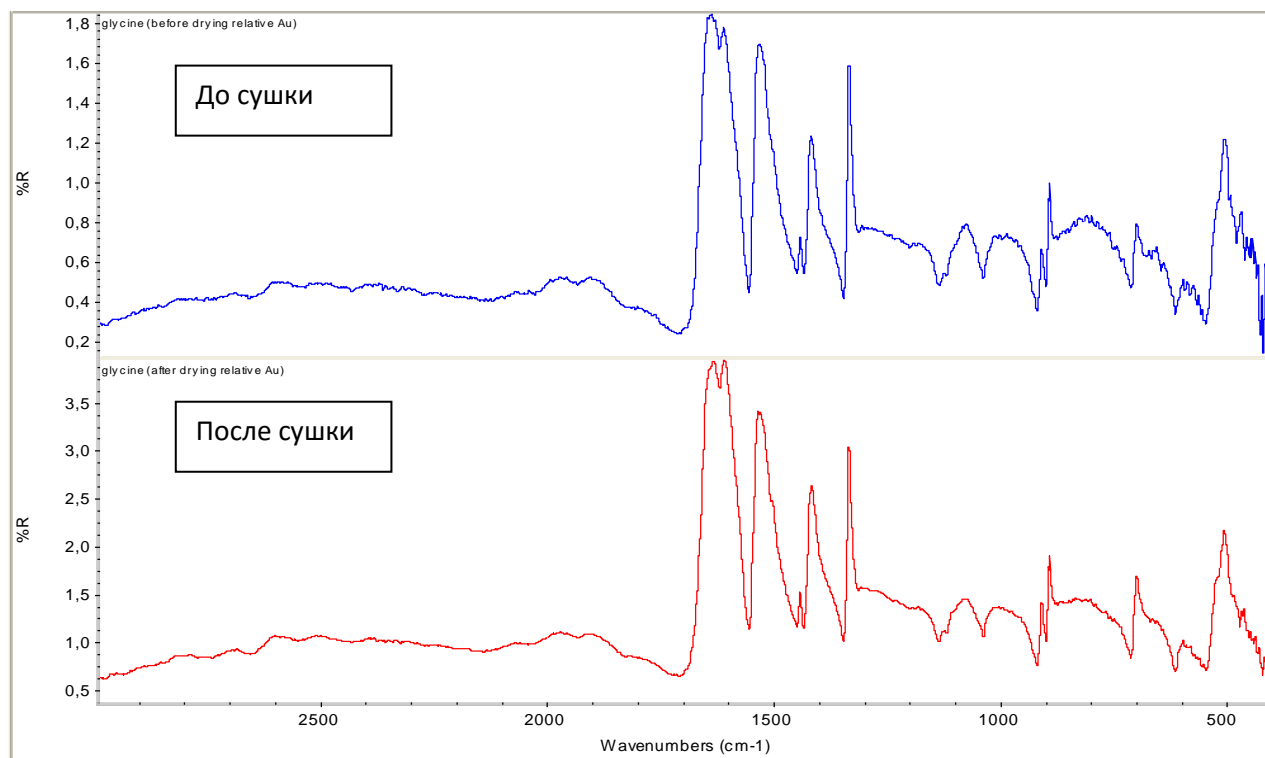


Рисунок 4.8.— ИК-спектры проб глицина. Верхний спектр соответствует исходному материалу, нижний – материалу после высушивания при (105 ± 2) °С в течение 2 часов

Спектры исходного и высушенного материала являются идентичными, следовательно, материал не подвергается разрушению при высушивании, и параметры сушки выбраны верно.

Для проведения дальнейших исследований предварительно высушенный реактив глицина, выпускаемой фирмой MERCK, был расфасован по 5 г в стеклянные виалы из темного стекла, снабженные герметичными винтовыми крышками. Баночки дополнительно запаивали во влагонепроницаемый пакет из полиэтилена.

В паспорте на СО состава глицина в разделе дополнительной информации представлено значение константы кислотной ионизации аминокислотной кислоты. Решение о проведении экспериментальных работ по определению константы кислотной ионизации связано с тем, что кислотные свойства аминокислот играют большое значение для метаболических процессов. При этом не секрет, что аминокислотная кислота является действующим веществом для фармацевтических препаратов ноотропного направления, т.е. лекарственные средства предназначены для активизации энергетических процессов головного мозга человека,

улучшения умственной деятельности, памяти, нормализации кровоснабжения и устойчивости клеток мозга к кислородному голоданию.

При определении констант ионизации авторами работ чаще обсуждаются вопросы зависимости констант ионизации от температуры, вопросы применения различных методов для определения констант ионизации, однако, вопрос о точности определения констант ионизации не рассматривается. Кроме того в справочниках значения приведены без какой-либо информации о точности их определения, поэтому нами в данной работе предпринята попытка не только определить константу кислотной ионизации аминокислотной кислоты, но и оценить ее точность.

Для определения константы кислотной ионизации глицина была собрана система, состоящая из титриметрической ячейки, в которую были опущены датчик для проведения кислотно-основного титрования в среде воды и термопара. Датчик – комбинированный стеклянный электрод - был предварительно откалиброван по буферным растворам 2-го разряда (в соответствии с поверочной схемой ГОСТ 8.120-99) [107]. В ячейку для титрования в ходе анализа подавался азот, во избежание влияния кислорода атмосферы на результаты анализа. Навеску глицина массой 0,0746 г помещали в ячейку для титрования объемом 250 см³, добавляли 100 см³ прокипяченной дистиллированной воды. Титрование проводили раствором гидроксида натрия, стандартизация которого была проведена предварительно по стандартному образцу утвержденного типа состава калия фталевокислого кислого ГСО 2216-81. Сама ячейка была расположена в термостате, в котором была установлена температура 25 ± 0,1 °С. Схема собранной системы представлена на рисунке 4.9.

В ходе анализа протекала следующая реакция:



В соответствии законом действия масс выражение для реальной концентрационной константы реакции (4.2) записывается следующим образом (4.3)

$$K = \frac{[NH_2 - CH_2 - COO^-]}{[NH_2 - CH_2 - COOH][OH^-]}, \quad (4.3)$$

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

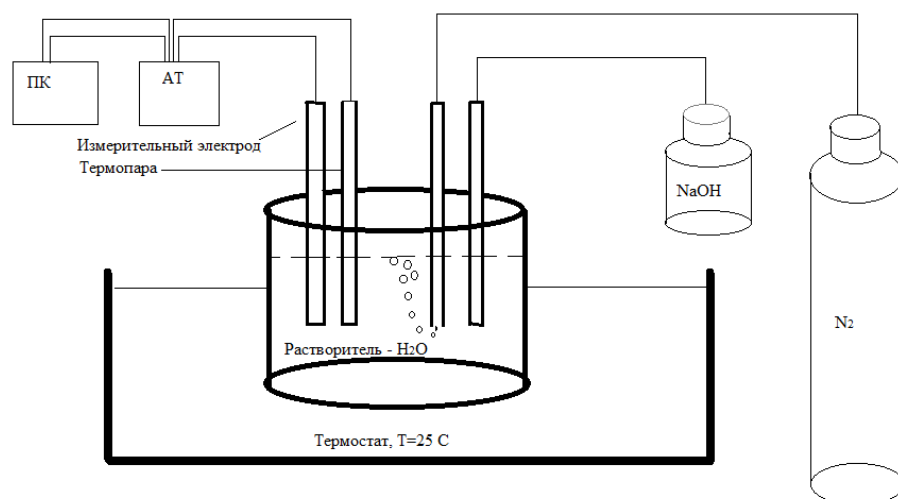


Рисунок 4.9.- Титриметрическая система для определения константы ионизации

Однако, выражение (4.3) справедливо лишь в случае идеальных систем. Электростатические взаимодействия приводят к отклонениям в поведении системы от идеальной. Влияние электростатических факторов учитывают с помощью приема активностей. Константа равновесия, выраженная через активности реагирующих частиц

$$K^0 = \frac{a_{NH_2-CH_2-COO^-}}{a_{NH_2-CH_2-COOH} \cdot a_{OH^-}}, \quad (4.4)$$

где K^0 - термодинамическая константа равновесия;

a_X - активность частицы X .

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

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

$$K^0 = K \cdot \frac{\gamma_{NH_2-CH_2-COONa}}{\gamma_{NH_2-CH_2-COOH} \cdot \gamma_{NaOH}}, \quad (4.5)$$

где γ_X - коэффициент активности соответствующей частицы X .

Таким образом, для учета влияния ионной силы, были проведены титрования глицина при различных значениях ионной силы раствора, путем введения в ячейку для титрования различных навесок сильного электролита. Измерения при каждом значении ионной силы были проведены в трех параллелях.

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

$$pK_a = pH - \lg \frac{[NH_3 - CH_2 - COO]^-}{[NH_2 - CH_2 - COOH]} \quad (4.6)$$

Значение константы получали путем экстраполяции полученных данных на значение нулевой ионной силы.

Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7- Результаты проведенного эксперимента

№ опыта	Молярная концентрация растворителя (KCl), моль/дм ³	pKa	pKa среднее	Ионная сила раствора растворителя, моль/дм ³
1	0,01	9,81	9,76	0,01
2	0,01	9,72		
3	0,01	9,77		
4	0,05	9,83	9,75	0,05
5	0,05	9,67		
6	0,05	9,75		
7	0,1	9,77	9,74	0,1
8	0,1	9,73		
9	0,1	9,71		
10	0,2	9,73	9,74	0,2
11	0,2	9,72		
12	0,2	9,75		
13	0,3	9,85	9,82	0,3
14	0,3	9,79		

Расчет неопределенности значения константы кислотной ионизации глицина, полученной методом потенциометрического титрования проводили в соответствии с подходами, изложенными в Руководстве по выражению неопределенности (GUM) [38].

В ходе проведения эксперимента нами были получены зависимости $pH = f(V)$, константа ионизации pKa в каждой точке вычислялась в соответствии с выражением

$$pKa_i = pH_i + \log \frac{(CV)_{NH_2-CH_2-COOH} - (CV_i)_{NaOH}}{(CV_i)_{NaOH}} \quad (4.7)$$

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

$$u_A = \sqrt{\frac{(pKa_i - p\bar{Ka})^2}{n(n-1)}} \quad (4.8)$$

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

$$u_B = \sqrt{\left(\frac{\partial pKa}{\partial X}\right)^2 u_X^2} \quad (4.9)$$

Коэффициенты чувствительности рассчитывали в соответствии с выражениями:

$$\frac{\partial pKa}{\partial pH} = 1 \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial pKa}{\partial C_{NH_2-CH_2-COOH}} = \frac{V_{NH_2-CH_2-COOH}}{((CV)_{NH_2-CH_2-COOH} - (CV)_{NaOH}) \ln 10}, \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial pKa}{\partial V_{NH_2-CH_2-COOH}} = \frac{C_{NH_2-CH_2-COOH}}{((CV)_{NH_2-CH_2-COOH} - (CV)_{NaOH}) \ln 10}, \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial pKa}{\partial C_{NaOH}} = \frac{-V_{NaOH}^2 C_{NaOH} - ((CV)_{NH_2-CH_2-COOH} - (CV)_{NaOH}) V_{NaOH}}{(CV)_{NaOH} ((CV)_{NH_2-CH_2-COOH} - (CV)_{NaOH}) \ln 10}, \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial pKa}{\partial C_{NaOH}} = \frac{-V_{NaOH} C_{NaOH}^2 - ((CV)_{NH_2-CH_2-COOH} - (CV)_{NaOH}) C_{NaOH}}{(CV)_{NaOH} ((CV)_{NH_2-CH_2-COOH} - (CV)_{NaOH}) \ln 10}. \quad (4.14)$$

Суммарную неопределенность вычисляли по формуле

$$u_C = \sqrt{u_B^2 + u_A^2} \quad (4.15)$$

Расширенную неопределенность рассчитывали с коэффициентом охвата, равным 2

Результаты расчетов значений констант кислотной ионизации глицина при различных значениях ионной силы раствора, а также их соответствующие неопределенности представлены на рисунке 4.10.

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

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

Неопределенность определения константы ионизации рассчитывали по формуле

$$u = \sqrt{u_{b_0}^2 + \bar{u}_A^2} \quad , \quad (4.16)$$

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

$\bar{u}_A^2 = \sqrt{\frac{\sum u_{Ai}^2}{n}}$, u_{Ai} - стандартная неопределенность типа А значения константы кислотной ионизации глицина при i -ой ионной силе.

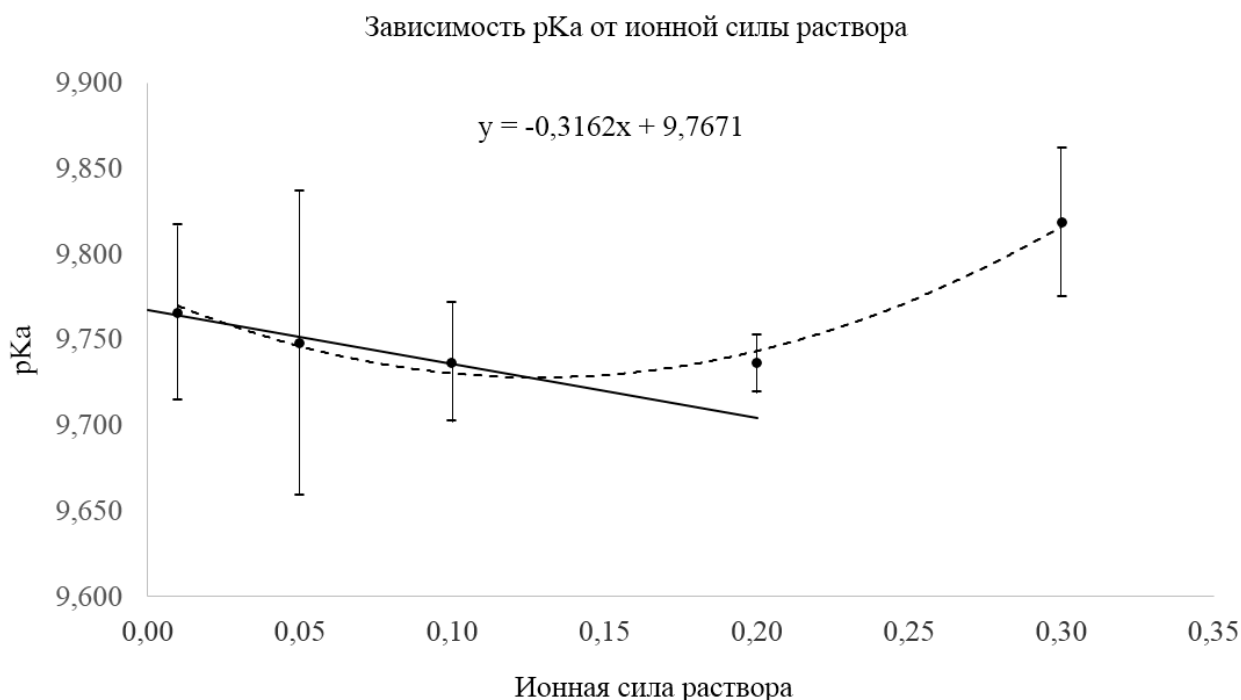


Рисунок 4.10.- Зависимость константы кислотной ионизации глицина и ее расширенной неопределенности от ионной силы раствора

Таким образом, в ходе работы была определена константа кислотной ионизации глицина, которая составила 9,767 с расширенной неопределённой 0,060 при коэффициенте охвата 2. Полученное значение хорошо согласуется со справочными данными [108].

4.3 Статистический принцип аттестации стандартных образцов

В данной работе аттестация стандартных образцов была проведена с учетом положений ISO Guide 35 и РМГ 93-2009.

Необходимым условием разработки стандартного образца является расчет расширенной неопределенности (или границ погрешности) аттестованного значения.

В соответствии с [109, 110] в общем случае суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения стандартного образца определяют по уравнению:

$$u_C(A) = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{lts}^2 + u_{sts}^2}, \quad (4.17)$$

где u_{char} - неопределенность от способа характеристики СО;

u_h - неопределенность от неоднородности материала СО;

u_{lts} - неопределенность от долговременной нестабильности материала СО;

u_{sts} - неопределенность от кратковременной нестабильности материала СО.

Расширенную неопределенность аттестованного значения рассчитывали с коэффициентом охвата равным 2 при доверительной вероятности $P=0,95$.

Определение аттестованных значений стандартных образцов и оценивание стандартной неопределенности от способа определения аттестованных значений

Оценивание стандартной неопределенности от способа определения аттестованного значения (характеризации) проводили на ГВЭТ 176-1-2010 с применением референтных методик измерений, разработка которых представлена в главе 3, т.е. использован один из подходов создания стандартного образца, который называется "с использованием эталонов" [110].

Для разработки СО состава молока сухого и СО состава зерна и продуктов его переработки с аттестованными значениями массовой доли азота (белка) и СО состава глицина с аттестованным значением массовой доли азота использованы референтные методики измерений массовой доли азота (белка), основанные на методе Къедьдаля. Оценка стандартной неопределенности от способа характеристики СО осуществлена при разработке соответствующей референтной методики измерений. Пример бюджета неопределенности представлен в главе 3, таблицы 3.4 и 3.12.

Для разработки СО массовой концентрации активного хлора использована референтная методика измерений массовой концентрации активного хлора в воде. Оценка стандартной неопределенности от способа характеристики СО осуществлена при разработке соответствующей референтной методики измерений, пример бюджета неопределенности представлен в главе 3, таблицы 3.11 и 3.12.

Результаты оценки стандартной неопределенности от характеристики стандартных образцов приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8.- Неопределенность от характеристики СО

Наименование СО	Аттестуемая характеристика СО	Единица измерений	Метод измерений	u_A	u_B	u_{char}
СО состава молока сухого	Массовая доля азота	%	Метод Кьельдаля	0,011	0,012	0,016
СО состава зерна и продуктов его переработки	Массовая доля азота	%	Метод Кьельдаля	0,006	0,007	0,010
СО состава глицина	Массовая доля азота	%	Метод Кьельдаля	0,014	0,048	0,050
	Массовая доля основного вещества	%	Метод Кьельдаля	0,18	0,26	0,31
	Массовая доля основного вещества	%	Неводное титрование	0,12	0,21	0,24
СО массовой концентрации активного хлора в воде	Массовая концентрация активного хлора	мг/дм ³	Йодометрическое титрование	0,07	0,82	0,82

Обозначения в таблице:

u_A – стандартная неопределенность типа А, %;

u_B – стандартная неопределенность типа В, %;

u_{char} – стандартная неопределенность от способа характеристики, %.

Измерения массовой доли основного вещества в СО состава глицина можно проводить в соответствии с референтной методикой измерений, основанной на методе Кьельдаля, и в соответствии с референтной методикой измерений, основанной на неводном титровании в среде ледяной уксусной кислоты.

Как видно из таблицы 4.8, методика определения основного вещества, основанная на титровании в неводной среде, имеет более высокую точность по сравнению с методикой, основанной на методе Кьельдаля, поэтому она была выбрана для оценки аттестованного значения массовой доли основного вещества в СО состава глицина.

Для определения аттестованных значений разрабатываемых СО были использованы результаты измерений, полученные при оценивании стандартной неопределенности от неоднородности материалов СО.

Аттестованные значения в СО рассчитывали как среднее арифметическое значение результатов измерений по формуле (4.21). Алгоритм оценивания аттестованных характеристик и результаты оценки приведены ниже.

Установление аттестованного значения массовой доли основного вещества СО состава глицина проводили в соответствии с референтной методикой на основе неводного титрования в ледяной уксусной кислоте.

Общее число наблюдений J , необходимых для оценки аттестованного значения массовой доли основного вещества, определяли, исходя из значений систематической и случайной составляющих погрешности эталона и неоднородности материала СО.

В соответствии [111] минимальное число наблюдений равно 3. Так как методика измерений предполагает получение результата измерений по пяти параллельным определениям, то для определения аттестованного значения анализируется три пробы материала СО, в каждой из которых проводится по пять измерений массовой доли основного вещества.

Таблица 4.9.- Сводные результаты измерений массовой доли основного вещества глицина

в процентах

Номер пробы n ($N=3$ проб)	Номер измерения j ($J=5$)					Средний результат W_n
	1	2	3	4	5	
1	99,53	100,25	99,64	99,92	99,84	99,835
2	100,26	99,90	99,90	99,56	100,03	99,933
3	99,50	99,99	100,24	99,81	99,91	99,889

Аттестованное значение массовой доли основного вещества глицина в СО рассчитывали как среднее арифметическое значение результатов измерений по трем пробам по формуле:

$$W_A = \bar{W} = \frac{\sum_{n=1}^N W_n}{N} = 99,89 \%, \quad (4.18)$$

где W_n – среднее значение аттестуемой характеристики в n -пробе.

N – число проб ($N=3$).

Оценивание неопределенности от неоднородности

Анализ однородности партии необходим для демонстрации того, что партия упаковок является однородной. Даже если предполагать, что материал однороден, как в случае с растворами, оценка неоднородности от упаковки к упаковке является необходимой.

Для определения числа отбираемых упаковок СО рассчитывали соотношение Q по формуле [110]

$$Q = \frac{U_{\text{дон}}}{S_{\text{МИ}}}, \quad (4.19)$$

где $U_{\text{дон}}$ - допускаемое значение расширенной неопределенности аттестованного значения стандартного образца;

$S_{\text{МИ}}$ - стандартное отклонение повторяемости или промежуточной прецизионности методики измерений (в нашем случае использована стандартная неопределенность типа - u_A).

Для разработанных нами методик измерений число Q лежит в диапазоне от 5 до 6. Таким образом, в соответствии с [110] для оценки неопределенности от неоднородности случайным образом отбирали $N = 6$ упаковок стандартных образцов, в каждом из которых проводили $J = 5$ параллельных измерений. Схема эксперимента представлена на рисунке 4.11. Эксперимент составлен в соответствии со схемой однофакторного дисперсионного анализа ANOVA с учетом положений [109, 110]. Измерения проводили на ГВЭТ 176-1-2010 в соответствии с разработанными референтными методиками измерений.

Основная модель для исследования однородности может быть выражена как [109]:

$$x_{nj} = \mu + A_i + \varepsilon_{nj}, \quad (4.20)$$

где x_{nj} - результат единичного измерения при исследовании неоднородности;

μ - математическое ожидание, которое равно значению общего среднего, когда число повторных измерений стремится к бесконечности.

A_i - неопределенность от неоднородности;

ε_{nj} - случайная погрешность измерений.



Рисунок 4.11.- Схема эксперимента по оценке неоднородности СО

Вычисляли средние арифметические значения \bar{X} всех NJ результатов измерений

$$\bar{X} = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J X_{nj}}{NJ}, \quad (4.21)$$

где x_{nj} - результат единичного измерения при исследовании неоднородности;

Вычисляли средние арифметические значения \bar{X}_n для каждой упаковки

$$\bar{X}_n = \frac{\sum_{j=1}^J X_{nj}}{J}, \quad (4.22)$$

Вычисляли сумму квадратов отклонений MS_{within} результатов измерений от средних значений каждой упаковки, которая характеризует разброс результатов измерений внутри упаковки СО

$$MS_{within} = \frac{\sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (X_{n,j} - \bar{X}_n)^2}{[N(J-1)]}. \quad (4.23)$$

Вычисляли сумму квадратов отклонений MS_{among} средних результатов измерений для каждой упаковки от среднего арифметического значения всех результатов измерений, которая характеризует разброс результатов измерений между упаковками СО

$$MS_{among} = \frac{J \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{X})^2}{N-1}. \quad (4.24)$$

Если $MS_{within} < MS_{among}$, то неопределенность от неоднородности оценивают по формуле

$$u_h = \sqrt{\frac{MS_{among} - MS_{within}}{J}}. \quad (4.25)$$

Если $MS_{within} > MS_{among}$, то неопределенность от неоднородности оценивают по формуле

$$u_h = \sqrt{\frac{MS_{within}}{J}} \sqrt[4]{\frac{2}{MS_{within}}}. \quad (4.26)$$

Результаты измерений аттестуемых характеристик СО, полученных для оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности материалов СО, представлены в таблицах 4.10 - 4.13.

Таблица 4.10.- Результаты измерений массовой доли азота в молоке сухом

В процентах

Номер упаковки СО (N = 6)	Номер измерения (J=5)				
	1	2	3	4	5
1	4,747	4,741	4,727	4,718	4,737
2	4,740	4,781	4,733	4,737	4,734
3	4,644	4,644	4,736	4,736	4,710
4	4,702	4,784	4,750	4,730	4,761
5	4,747	4,748	4,722	4,770	4,734
6	4,860	4,717	4,748	4,736	4,737

Таблица 4.11.- Результаты измерений массовой доли азота в зерне пшеницы

В процентах

Номер упаковки СО (N = 6)	Номер измерения (J=5)				
	1	2	3	4	5
1	1,7877	1,7708	1,7523	1,7786	1,76
2	1,708	1,7415	1,6489	1,7487	1,7352
3	1,7244	1,8544	1,7156	1,7085	1,7265
4	1,7071	1,8178	1,6578	1,8222	1,7451
5	1,6327	1,6661	1,7982	1,7853	1,7351
6	1,5299	1,6335	1,7513	1,7514	1,7364

Таблица 4.12.- Результаты измерений массовой доли азота в глицине

В процентах

Номер упаковки СО (N = 6)	Номер измерения (J=5)				
	1	2	3	4	5
1	18,569	18,727	18,693	18,759	18,611
2	18,519	18,661	18,485	18,474	18,570
3	18,581	18,692	18,558	18,603	18,605
4	18,612	18,621	18,543	18,724	18,792
5	18,689	18,615	18,573	18,689	18,629
6	18,646	18,645	18,647	18,611	18,660

Таблица 4.13.- Результаты измерений массовой концентрации активного хлора

В процентах

Номер упаковки СО (N = 6)	Номер измерения (J=5)				
	1	2	3	4	5
1	213,632	213,545	213,728	213,639	213,731
2	213,343	213,227	213,368	213,616	213,393
3	213,509	213,319	213,2667	213,247	213,212
4	213,661	213,573	213,2499	213,56	213,38
5	213,68	213,677	213,4535	213,615	213,528

Результаты проведенных расчетов по оценке аттестованных характеристик и стандартной неопределенности от неоднородности материалов СО представлены в таблице 4.14.

Для оценки стандартной неопределенности от неоднородности для материала СО состава массовой концентрации активного хлора наряду с йодометрическим титрованием использовали ИК-Фурье спектроскопию. [112].

Абсолютное значение массовой концентрации активного хлора было получено за счет проведения градуировки ИК-Фурье спектрометра по полосе с валентными колебаниями R-SO₂-Cl в области 1190-1160 см⁻¹ [112, 113]. Градуировочная зависимость построена по хлорамину Б и Т, которые имеют различную массовую концентрацию активного хлора, определенную предварительно методом йодометрического титрования.

Были получены инфракрасные спектры отдельных навесок в пяти параллелях. На рис.4.12 представлены спектры пяти результатов измерений в условиях повторяемости.

Значение характеристики однородности материала, полученное титриметрическим методом, составляет 0,13 мг/дм³, методом ИК-Фурье спектроскопии - 0,14 мг/дм³, что указывает на перспективность метода ИК-спектроскопии для оценки однородности тонкодисперсных материалов.

Таблица 4.14.- Результаты оценки аттестованных значений и стандартной неопределенности от неоднородности материалов СО

Наименование СО	Аттестуемая характеристика СО	Аттестованное значение	MS_{within}	MS_{among}	Стандартные неопределенности от неоднородности u_h
1	2	3	4	5	5
СО состава молока сухого	Массовая доля азота	4,74 %	0,001 (%) ²	0,003 (%) ²	0,016 %
СО состава зерна и продуктов его пререработки	Массовая доля азота	1,74 %	0,004 (%) ²	0,005 (%) ²	0,012 %
СО состава глицина	Массовая доля азота	18,64 %	0,005 (%) ²	0,011 (%) ²	0,036 %
	Массовая доля основного вещества	99,89 %	0,025 (%) ²	0,059 (%) ²	0,193 %
СО массовой концентрации активного хлора в воде	Массовая концентрация активного хлора	213,49 мг/дм ³	0,015 (мг/дм ³) ²	0,080 (мг/дм ³) ²	0,127 мг/дм ³

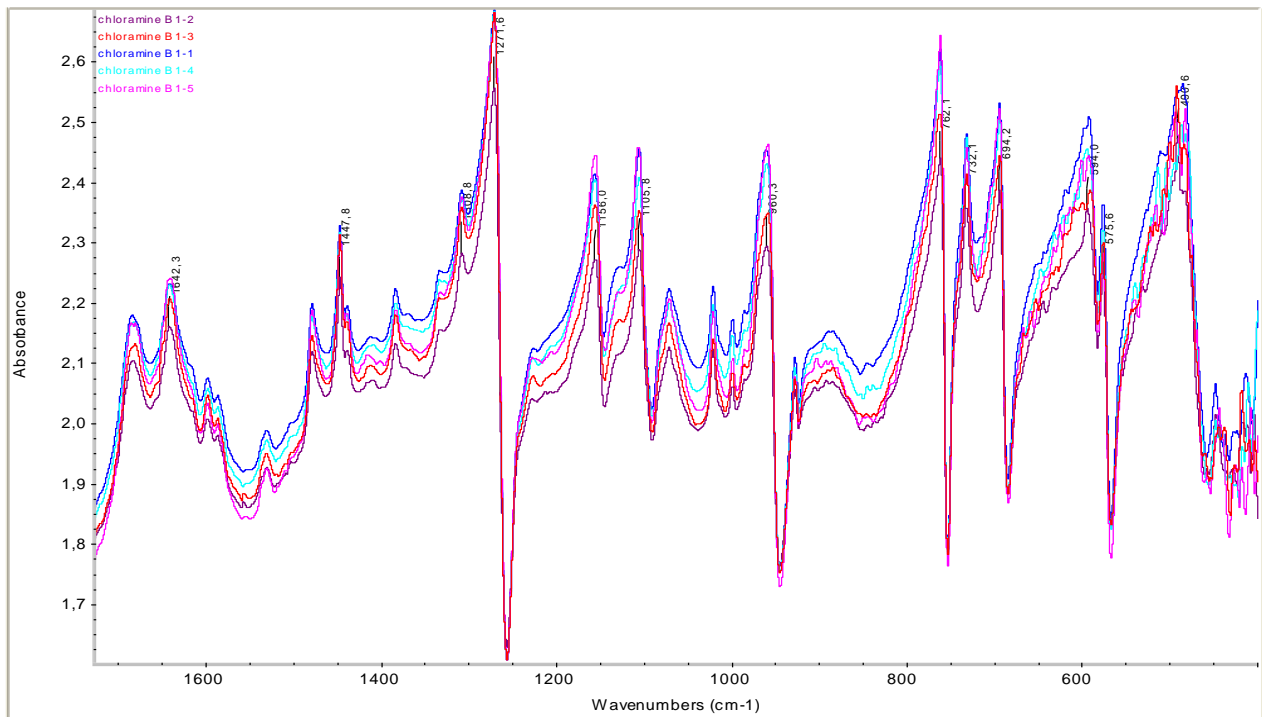


Рисунок 4.12.- Пять параллельных измерений первой пробы СО массовой концентрации активного хлора

Оценивание неопределенности от долговременной нестабильности СО

В ходе разработки СО нами были использованы классический эксперимент по исследованию стабильности материала СО и метод ускоренного старения, который применялся только в обоснованных случаях. Как тот, так и другой эксперименты обрабатывались методом линейной аппроксимации с учетом положений [109].

Метод ускоренного или изохронного старения основан на законе Вант-Гоффа о зависимости скорости протекания химических реакций от температуры. Для расчета времени старения использовалось выражение:

$$\tau = \frac{T}{2^{\frac{t_1 - t_0}{10}}}, \quad (4.27)$$

где τ – время проведения эксперимента, мес.;

T – предполагаемый срок годности, мес.;

t_1 - температура испытаний материала СО, °С;

t_0 - температура хранения материала СО, °С.

Стандартную неопределенность от долговременной нестабильности для СО состава молока сухого и СО состава зерна и продуктов его переработки оценивали классическим методом. Предполагаемый срок годности 6 и 12 месяцев соответственно. Для исследования долговременной стабильности отбирали 6 упаковок материала СО, измерения проводили через равные промежутки времени.

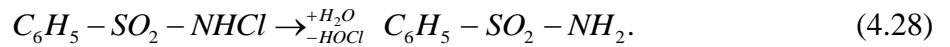
СО состава глицина исследовали методом ускоренного старения. Аминоуксусная кислота, являясь гетерофункциональным соединением, т.е. имеющим две функциональные группы, способна к химическим взаимодействиям по обеим из них, т.е. может проявлять как кислотные, так и основные свойства. Поскольку скорость химических реакций в зависимости от температуры должна подчиняться уравнению Вант-Гоффа, считаем, что применение метода ускоренного старения для изучения стабильности характеристик СО в данном случае является обоснованным.

Предполагаемый срок годности материала - два года. Для исследования долговременной стабильности отбирали 4 упаковки материала СО и помещали в сушильный шкаф для «старения» с установленной температурой (90 ± 5) °С. Время выдерживания СО в данных условия рассчитывали по уравнению 4.12.

СО состава массовой концентрации активного хлора исследования как методом ускоренного старения, так и с помощью классического эксперимента.

Метод ускоренного старения был использован для оценки стандартной неопределенности от нестабильности, так как основные изменения с образцом, которые могут

приводить к изменениям массовой концентрации активного хлора в воде – это реакция гидролиза, которая может протекать на поверхности реактива, поглощая воду, находящуюся в воздухе:



Скорость гидролиза, как многих химических реакций, в зависимости от температуры должна подчиняться уравнению Вант-Гоффа. В связи с этим, считаем, что применение метода ускоренного старения для изучения стабильности свойств СО является также обоснованным.

Для исследования долговременной стабильности СО массовой концентрации отбирали 6 упаковок материала СО, измерения проводили через равные промежутки времени. Во время проведения ускоренного старения СО помещали в сушильный шкаф для «старения» с установленной температурой $(40 \pm 5)^\circ C$. Время выдерживания СО в данных условия рассчитывали по уравнению 4.27.

При исследовании нестабильности материала СО проводили проверку наличия тренда данных во времени. В случаях, когда неизвестен основной механизм кинетики "старения" материала СО, линейная аппроксимация является подходящей моделью.

Основная модель для исследования стабильности может быть выражена как [109]

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \varepsilon, \quad (4.29)$$

β_0 и β_1 - коэффициенты регрессии, а ε обозначает составляющую случайной погрешности.

Составляющая случайной погрешности, ε , может состоять только из одной случайной погрешности, но она может также обуславливаться одной или более причинами систематических погрешностей. В случае исследования стабильности X обозначает время, Y - значение свойства исходного материала для аттестованного стандартного образца. Для стабильного стандартного образца ожидается, что β_1 будет равна нулю.

Параметры регрессии могут быть вычислены из следующих выражений. Для оценки наклона было использовано следующее выражение

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}. \quad (4.30)$$

Оценка отрезка, отсекаемого по оси координат, использована формула

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}. \quad (4.31)$$

Стандартное отклонение b_1 и b_0 вычислялись по следующим формулам

$$s(b_1) = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}}, \quad (4.32)$$

где s рассчитывается в соответствии со следующим выражением

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - b_0 - b_1 X_i)^2}{n-2}. \quad (4.33)$$

Оценка дисперсии b_0 вычислялась как

$$v(b_0) = v(\bar{Y} - b_1 \bar{X}) = s^2 \left[\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \right] = \frac{s^2 \sum_{i=1}^n X_i^2}{n \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (4.34)$$

Неопределенность аттестованного значения СО от нестабильности материала вычислялись по формуле

$$u_{ts} = s(b_1) \cdot t, \quad (4.35)$$

где t - время исследования материала СО (предполагаемый срок годности).

Результаты измерений аттестуемых характеристик, полученные для оценки стандартной неопределенности от долговременной нестабильности материалов СО, представлены на рис. 4.13а - 4.13д.

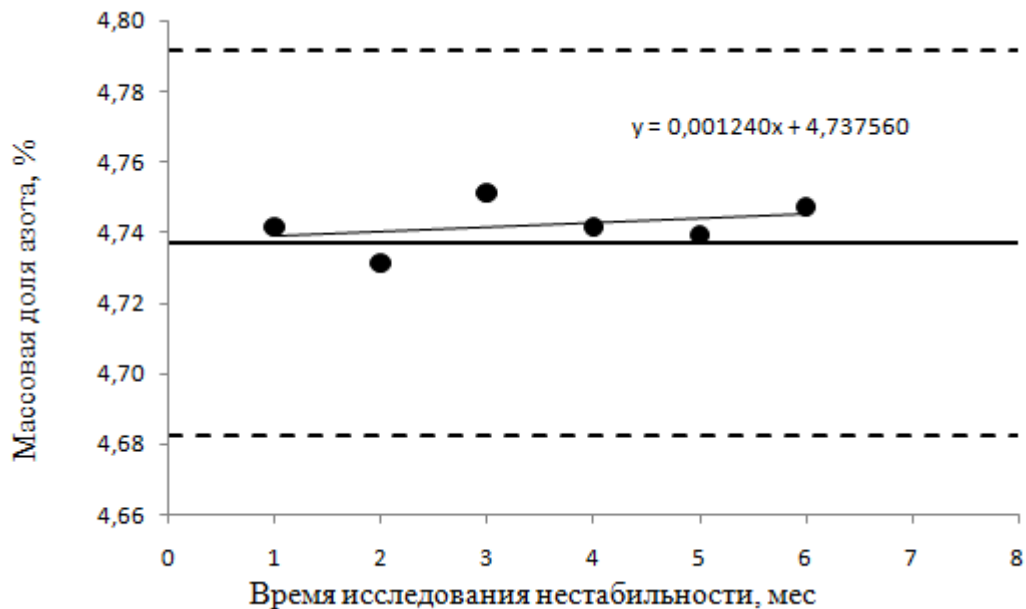


Рисунок 4.13а- Результаты измерений массовой доли азота в молоке сухом (классический эксперимент)

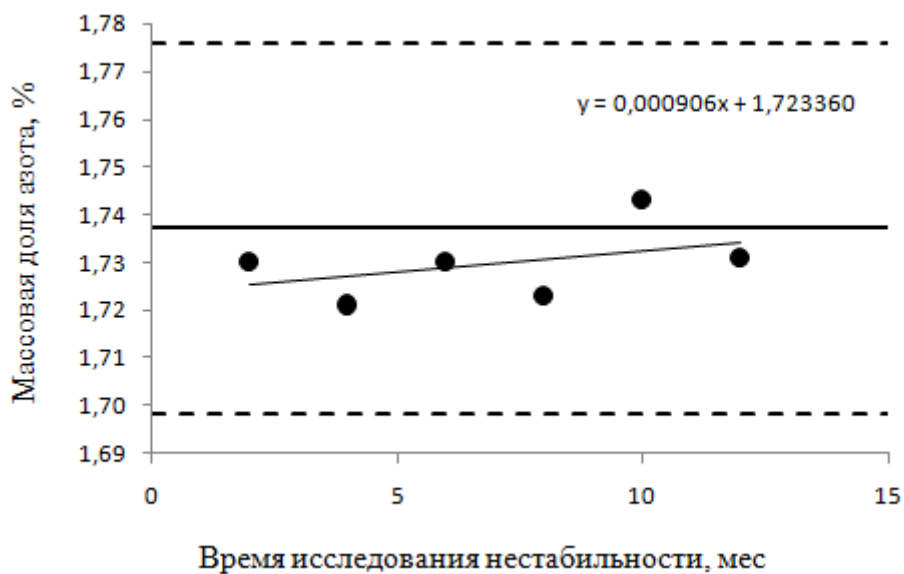


Рисунок 4.13б- Результаты измерений массовой доли азота в зерне пшеницы (классический эксперимент)

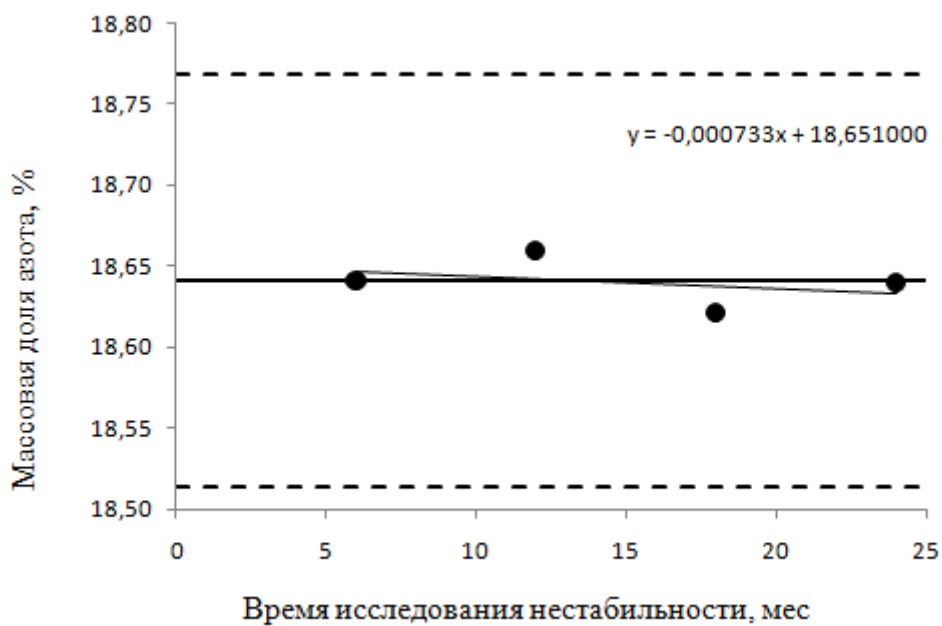


Рисунок 4.13в- Результаты измерений массовой доли азота в глицине (ускоренное старение)

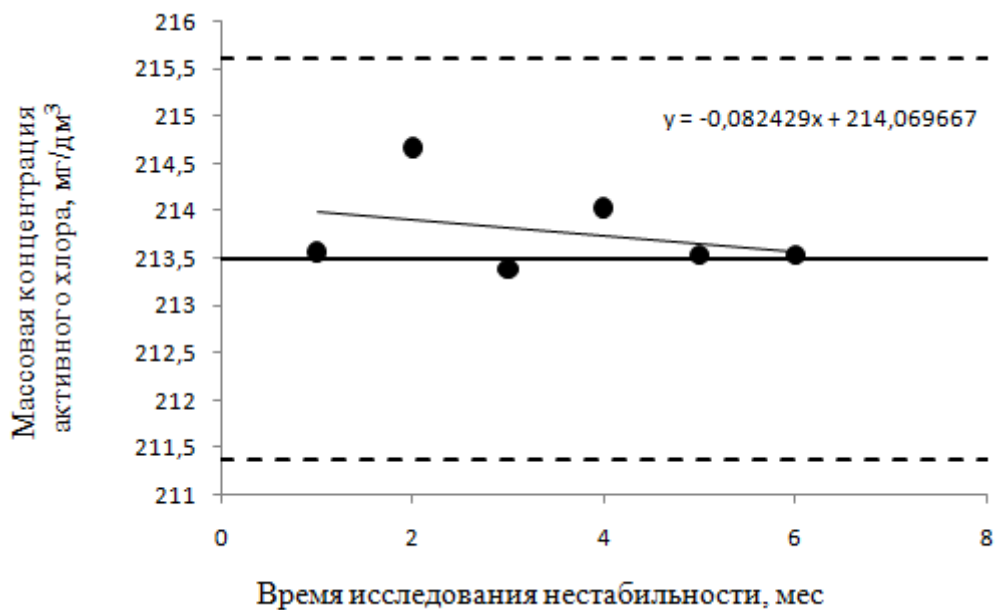


Рисунок 4.13г- Результаты измерений массовой концентрации активного хлора (классический эксперимент)

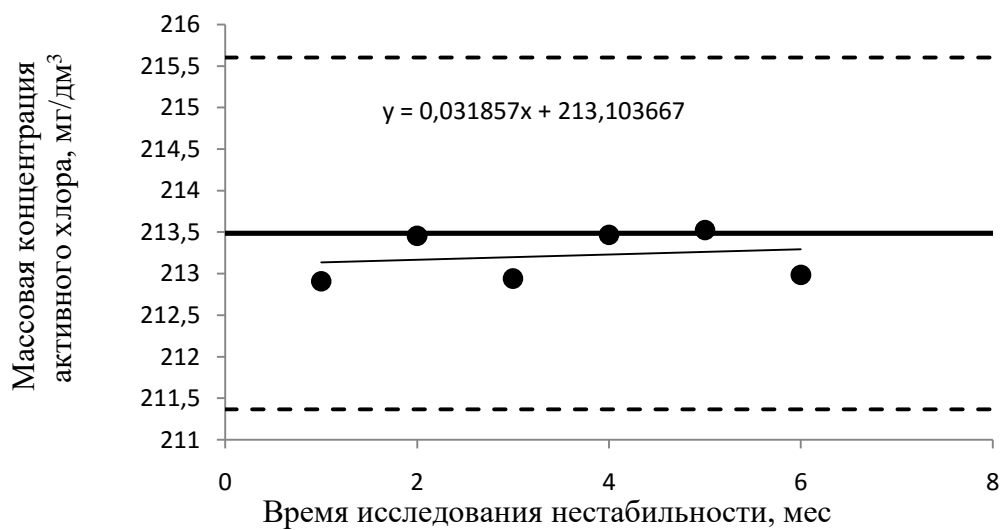


Рисунок 4.13д- Результаты измерений массовой концентрации активного хлора (ускоренное старение)

Результаты оценки стандартной неопределенности от долговременной нестабильности представлены в таблице 4.15.

Таблица 4.15.- Результаты оценки стандартной неопределенности от долговременной нестабильности СО

Наименование СО	Метод исследования нестабильности	Отрезок, отсекаемый на оси координат, b_0	Наклон, b_1	$s(b_1)$	$t_{0,05;(n-2)} \cdot s(b_1)$	u_{lis}
СО состава молока сухого	Классический эксперимент	4,74	0,0012	0,0017	0,0046	0,010
СО состава зерна и продуктов его переработки	Классический эксперимент	1,72	0,0009	0,0009	0,0025	0,005
СО состава глицина	Ускоренный эксперимент	18,65	0,0007	0,003	0,011	0,016
СО массовой концентрации и активного хлора в воде	Классический эксперимент	214,07	0,060	0,20	0,54	1,17
	Ускоренный эксперимент	213,10	0,03186	0,31	0,86	1,85

Для СО массовой концентрации активного хлора в качестве стандартной неопределенности от нестабильности материала использовано значение, полученное методом ускоренного старения, во избежание недооценки расширенной неопределенности аттестованного значения.

Как видно из таблицы 4.15, для всех стандартных образцов выполняется условие $|b_1| < t_{0,05;(n-2)} \cdot s(b_1)$, что указывает на незначимость наклонов линейных аппроксимаций и на отсутствие тренда аттестованного значения в период исследования нестабильности стандартных образцов. Таким образом, период исследования нестабильности СО может быть назначен в качестве срока годности данных СО.

Оценивание неопределенности от кратковременной нестабильности СО

Причина кратковременной нестабильности СО может заключаться во взаимодействии материала СО с атмосферой, в результате чего возможна десорбция или, наоборот, адсорбция влаги или других летучих соединений из атмосферы, либо другие процессы, ведущие к изменению аттестованного значения СО в процессе транспортировки. Наибольшие изменения

аттестуемых характеристик вероятны в крайних значениях температуры и относительной влажности.

В среднем время транспортировки СО по России с использованием услуги экспресс-почты, например DHL, не превышает 14 дней. Возможные условия транспортировки СО: температура окружающего воздуха от $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, относительная влажность окружающего воздуха от 10 % до 80 %. Для экспериментального подтверждения данного факта проводятся исследования влияния изменений внешних условий на аттестованное значение СО. Период исследования кратковременной нестабильности равен максимальному сроку транспортирования и составляет 14 дней при различных условиях окружающего воздуха. Моделирование крайних значений условий окружающего воздуха производится в термостате и климатической камере.

Измерения аттестуемой характеристики СО при оценивании кратковременной нестабильности проводится после выдерживания СО при сохранении целостности упаковки при крайних значениях температуры и относительной влажности окружающего воздуха, которые возможны при транспортировке СО, согласно таблице 4.16. Время выдерживания СО в климатической камере (термостате) равно максимальному сроку транспортирования СО и составляет $\tau = 14$ дней.

Измерения аттестуемой характеристики СО после выдержки в заданных таблицей 4.16 условиях проводят на ГВЭТ 176-1-2010 в соответствии с референтами методиками, описанными в главе 3.

Таблица 4.16. – План-исследование неопределенности от кратковременной нестабильности

Относительная влажность φ и температура T в климатической камере (термостате)	$T = (-18 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = (65 \pm 5)\%$	$T = (40 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = (10 \pm 5)\%$	$T = (40 \pm 2)\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\varphi = (80 \pm 5)\%$
---	---	--	--

Обработка результатов измерений при оценивании кратковременной нестабильности СО проводят в следующей последовательности.

Отклонение результата измерения после хранения СО в условиях окружающего воздуха в течение 14 дней в соответствии с таблицей 4.16 оценивается разностью:

$$d_n = |X_n - X_A|, \quad (4.36)$$

где X_n – результат измерения аттестуемой характеристики после хранения в условиях окружающего воздуха в течение 14 дней в соответствии с таблицей 4.16;

X_A – аттестованное значение СО.

Вычисляют максимальное отклонение результата измерения после хранения в моделируемых по таблице 4.16 условиях окружающего воздуха в течение 14 дней по формуле:

$$D = \max \{d_n\}. \quad (4.37)$$

Стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности $u_{l,sts}$ равна

$$u_{sts} = \frac{D}{k}, \quad (4.38)$$

где k – коэффициент охвата, который равен $\sqrt{3}$, т.к. предполагается равномерное распределение.

Результаты измерений аттестованных характеристик и результаты оценки кратковременной нестабильности материалов СО представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17.- Результаты оценки стандартной неопределенности от кратковременной нестабильности

Наименование СО	Ед. измерений	Условия выдерживания СО			D	u_{sts}
		$T=(-18 \pm 2) ^\circ\text{C}$, $\varphi=(65 \pm 5) \%$	$T=(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, $\varphi=(10 \pm 5) \%$	$T=(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, $\varphi=(80 \pm 5) \%$		
СО состава молока сухого	%	4,750	4,745	4,739	0,013	0,008
СО состава зерна и продуктов его пререработки	%	1,739	1,749	1,745	0,012	0,007
СО состава глицина	%	18,643	18,634	18,648	0,007	0,004
СО массовой концентрации активного хлора в воде	мг/дм ³	213,545	214,527	213,318	1,041	0,601

4.4 Результаты испытаний СО

В ходе испытаний стандартных образцов проведена оценка составляющих неопределенности: стандартной неопределенности от неоднородности, стандартной неопределенности от долговременной нестабильности и стандартной неопределенности от кратковременной нестабильности. Суммируя эти вклады по формуле 4.17, получены метрологические характеристики стандартных образцов, представленные в таблицах 4.18 - 4.21.

СО состава молока сухого

Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО состава молока сухого представлены на рисунке 4.14.

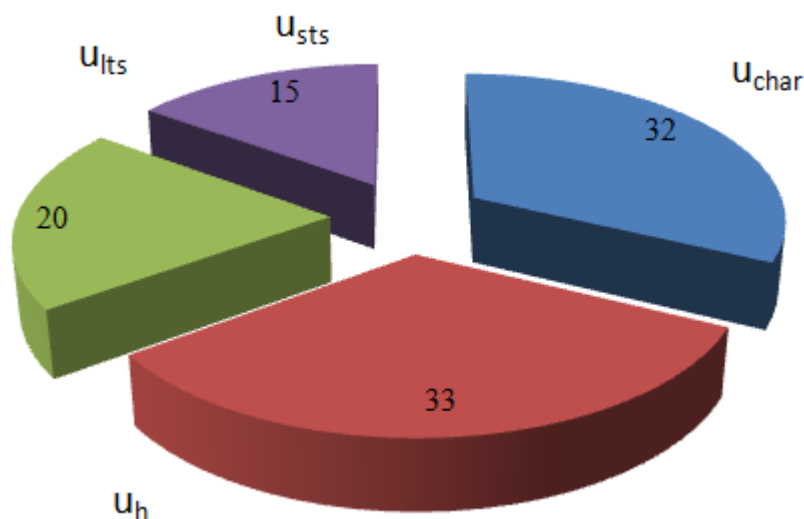


Рисунок 4.14.- Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО состава молока сухого

Для учета возможного влияния массовой доли влаги на СО состава молока сухого аттестованное значение пересчитано на абсолютно сухое вещество. Массовая доля влаги была определена на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды ГЭТ 173-2013 и составила 4,04 со суммарной стандартной неопределенностью, равной $u_c(W) = 0,047\%$.

Суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО – массовой доли азота в пересчете на абсолютно сухое вещество определяли по формуле

$$u_c(\hat{A}) = \sqrt{\left(\frac{100}{100-W}\right)^2 u_c^2(W_N) + \left(\frac{100W_N}{(100-W)^2}\right)^2 u_c^2(W)}, \quad (4.39)$$

где $u_c(W)$ - стандартная суммарная неопределенность аттестованного значения массовой доли влаги, оцененная для ГЭТ 173-2013;

W - массовая доля влаги в СО, измеренная на ГЭТ 173-2013.

Расширенную неопределенность установления аттестованного значения СО состава молока сухого на ГВЭТ 176-1-2010 оценивали по формуле

$$U(A) = k \cdot u_c(\hat{A}) = 0,05. \quad (4.40)$$

Таблица 4.18.- Метрологические характеристики СО состава молока сухого - ГСО 9563-2013

Наименование материала СО	Аттестуемые характеристики СО	Интервал значений аттестуемой характеристики, %	Аттестованное значение СО, %	Расширенная неопределенность аттестованного значения СО, %
Молоко сухое	Массовая доля азота в пересчете на абсолютно-сухое вещество	От 2 до 6	4,94	0,05
	Массовая доля влаги	От 2 до 5	4,04	0,10

СО состава молока сухого предназначен для поверки (калибровки) средств измерений массовой доли азота (белка), массовой доли влаги, основанных на различных физических методах измерений, а также для контроля погрешности методик измерений массовой доли азота (белка), массовой доли влаги. Срок годности СО - 6 месяцев [114 - 116].

СО состава зерна и продуктов его переработки

Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО состава зерна и продуктов его переработки представлены на рисунке 4.15.

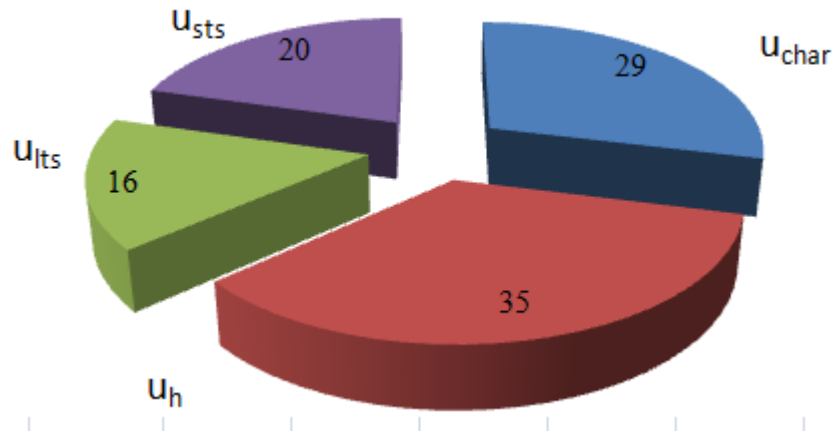


Рисунок 4.15.- Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО состава зерна и продуктов его переработки

Аттестованное значение СО состава зерна и продуктов его переработки аналогично было пересчитано на абсолютно сухое вещество. Массовая доля влаги составила $W = 9,6\%$, суммарная стандартная неопределенность определения массовой доли влаги- $u_c(W) = 0,055\%$. Суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО – массовую долю азота в пересчете на абсолютно сухое вещество определяли по формуле (4.39).

Таблица 4.19.- Метрологические характеристики СО зерна и продуктов его переработки - ГСО 9734-2010

Наименование материала СО	Аттестуемые характеристики СО	Интервал значений аттестуемой характеристики, %	Аттестованное значение СО, %	Расширенная неопределенность аттестованного значения, %
Зерно пшеницы	Массовая доля азота в пересчете на абсолютно-сухое вещество	От 1 до 8	1,93	0,05
	Массовая доля белка в пересчете на абсолютно-сухое-вещество	От 5 до 50	11,00	0,33
	Массовая доля влаги	От 7 до 25	9,6	0,26

СО зерна и продуктов его переработки предназначен для поверки (калибровки) средств измерений состава зерновых, зернобобовых культур и продуктов их переработки, при их

выпуске из производства и в процессе эксплуатации, а также для контроля погрешности методик измерений массовой доли азота (белка), массовой доли влаги. Срок годности СО - 12 месяцев [117, 118].

СО состава глицина

Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО состава глицина представлены на рисунке 4.16.

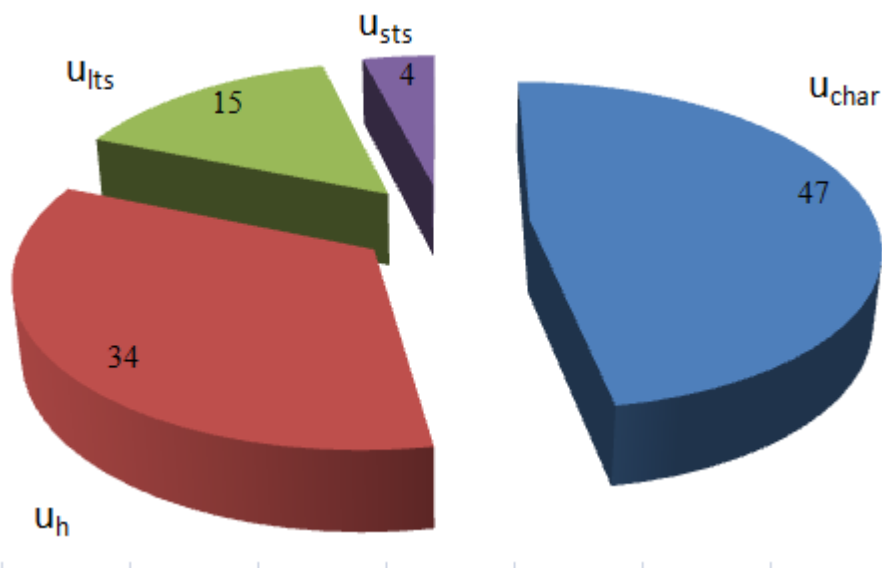


Рисунок 4.16.- Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО состава глицина

Таблица 4.20.- Метрологические характеристики СО глицина- ГСО 10272-2013

Аттестуемая характеристика	Значение аттестуемой характеристики СО, %	Интервал значений аттестуемой характеристики %	Границы относительной погрешности аттестованного значения СО при $P=0,95$, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения в относительной форме($k=2$), %
Массовая доля азота	18,64	От 18,47 до 18,85	$\pm 1,0$	1,0
Массовая доля основного вещества	99,89	От 99,0 до 100,0	$\pm 1,0$	1,0

* - в расчете на материал, высушенный при $(105\pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 2-х часов.

СО состава глицина предназначен для калибровки и градуировки средств измерений, применяемых для определения массовой доли азота в органических веществах и материалах. СО может применяться при поверке и испытаниях в целях утверждения типа СИ, аттестации

методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли азота в органических веществах и материалах. Срок годности - 24 месяца. [119, 120].

СО массовой концентрации активного хлора в воде

Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО массовой концентрации активного хлора представлены на рисунке 4.17.

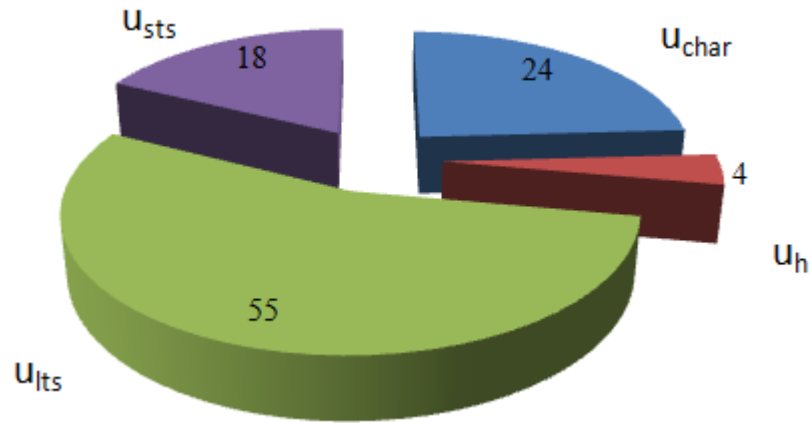


Рисунок 4.17.- Вклады составляющих неопределенности в суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения для СО массовой концентрации активного хлора

Таблица 4.21.- Метрологические характеристики СО массовой концентрации активного хлора ГСО 10138-2012

Аттестованное значение - массовая концентрация активного хлора, мг/дм ³	Интервал значений аттестуемой характеристики, мг/дм ³	Границы относительной погрешности аттестованного значения СО при P=0,95, %	Расширенная неопределённость аттестованного значения в относительной форме (k=2), %
213,5*	От 200 до 1000	± 2,0	2,0
427,0**			
853,9***			

СО массовой концентрации активного хлора в воде предназначен для калибровки и градуировки средств измерений активного хлора. СО может быть использован для поверки и испытаний средств измерений активного хлора, а также контроля погрешности методик измерений, при условии, что соотношение погрешности СО и методики измерений соответствует требованиям РМГ 76-2004. Срок годности - 6 месяцев [121, 122].

4.5 Результаты внедрения разработанных стандартных образцов

Как было сказано выше, разработанные стандартные образцы могут применяться для метрологического обеспечения средств измерений массовой доли азота (белка) и средств измерений массовой концентрации активного хлора в воде, включая поверку, калибровку, аттестацию методик, испытания СИ и др.

СО состава молока сухого ГСО 9563-2010 и ГСО 9734-2010 были использованы для проведения испытаний в целях утверждения типа ряда анализаторов азота: TruMac фирмы «LECO Corporation», США, анализаторы азота UDK 159 фирмы «VELP Scientifica SRL», Италия.

Кроме того, разработанные стандартные образцы применены при проведении проверок квалификации испытательных лабораторий (табл. 4.22). Все программы проверок квалификаций разрабатывались в соответствии с [123, 124]. Качество результатов измерений лаборатории-участниц было оценено в соответствии с ISO 13528:2005 [124] путем расчета z -индекса по формуле:

$$z = \frac{X - C}{\sigma}, \quad (4.41)$$

где X – результат испытаний участника,

C – опорное значение,

σ – стандартное отклонение для оценки квалификации, основанное на результатах измерений лабораторий-участниц.

Качество результатов испытаний признавали удовлетворительным, если z -индекс не превышает 2, и неудовлетворительным, если z -индекс превышает 3. В случае, когда значение z -индекса находится между 2 и 3, качество испытаний является сомнительным, подлежащим дополнительной проверке. Для испытательной лаборатории значение z -индекса, превышающее 2, означает, что по данному показателю должен быть ужесточен оперативный контроль точности испытаний.

В программе проверки квалификации по определению массовой концентрации активного хлора приняли участие 42 лаборатории различного профиля: лаборатории предприятий коммунального хозяйства (71 %), центры мониторинга качества воды (12 %), лаборатории промышленных предприятий (17 %).

Участники МСИ представили географию всей территории России – от Белгорода до Южно-Сахалинска, охватив 26 субъектов Российской Федерации.

На рис. 4.18 представлены результаты и погрешности измерений массовой концентрации активного хлора в пробе для контроля, приготовленной на основе ГСО 10138-2012 для всех лабораторий-участниц. Согласно полученным протоколам при испытаниях все участники использовали титриметрический метод измерений массовой концентрации активного хлора либо в соответствии с ГОСТ 18190 [57], либо ПНД Ф 14.1:2:4.113 [125].

Таблица 4.22.- Информация о программах проверки квалификации, проводимых с помощью разработанных СО

Год проведения	Объект программы	Определяемый показатель	Образец для контроль
2013	Молоко сухое	Массовая доля азота (белка)	ГСО 9563-2010
2013	Зерно	Массовая доля азота (белка)	ГСО 9734-2010
2013	Мука	Массовая доля азота (белка)	ГСО 9734-2010
2014	Вода	Массовая концентрация активного хлора в воде	ГСО 10137-2012

Расширенная относительная неопределенность, U , при коэффициенте охвата $k = 2$, нормируемая в [125] для диапазона измерений от 0,3 до 1 мг/дм³, составляет 17 %. Для методики измерений, содержащейся в [57], значения показателей точности измерений не установлены. Поэтому участники, использующие [57], указывали различные значения относительной расширенной неопределенности измерений в интервале от 17 до 50 %.

Сплошной горизонтальной линией обозначена массовая концентрация активного хлора в пробе для контроля ($C = 0,45$ мг/дм³), приготовленной на основе ГСО 10138-2010 согласно инструкции по проведению испытаний. Пунктирной линией показаны границы ($C \pm 2 \sigma$), в пределах которых результаты испытаний признаны удовлетворительными на основании расчета Z-индекса, приведенного ниже. Пунктирной точечной линией показаны границы ($C \pm 3 \sigma$), в пределах которых результаты испытаний признаны сомнительными.

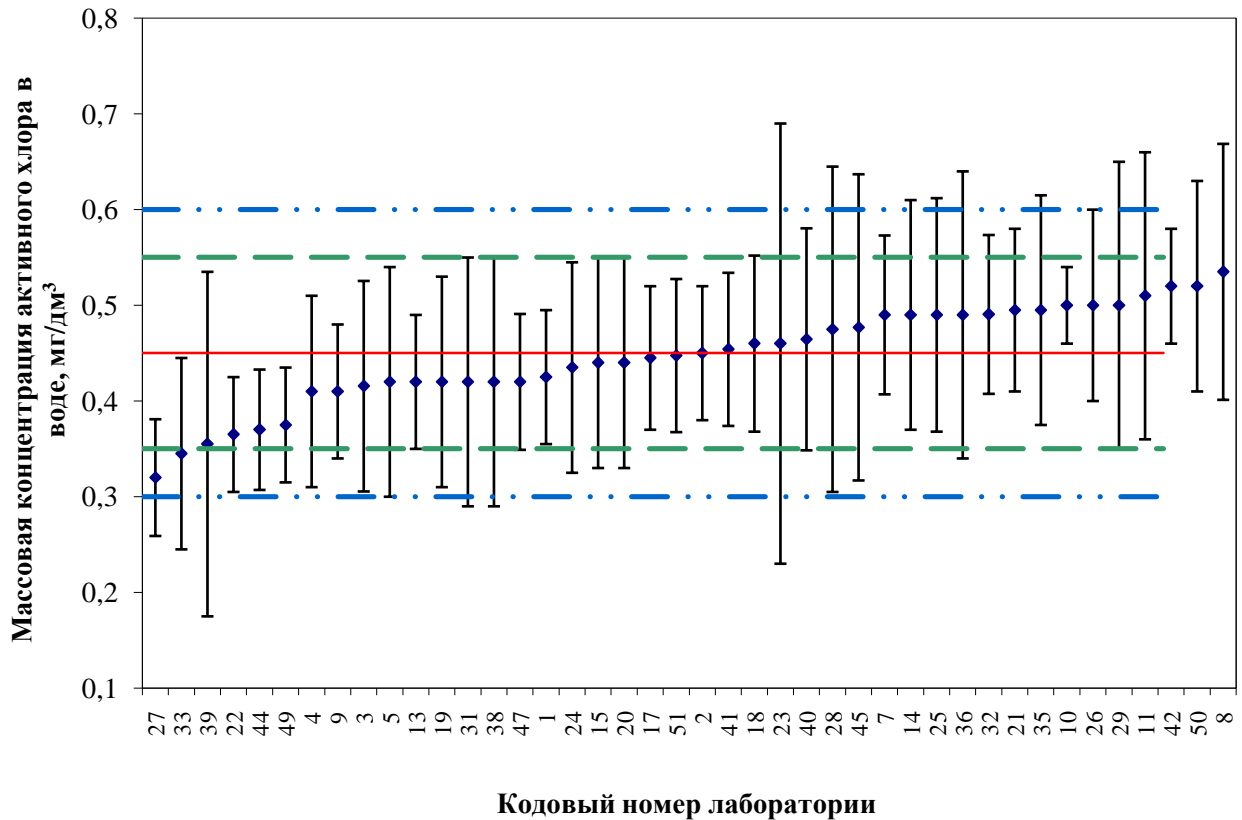


Рисунок 4.18.- Результаты и неопределенности измерений (вертикальные отрезки) массовой концентрации активного хлора в пробе для контроля для всех лабораторий-участниц. Сплошной линией обозначено присписанное значение массовой концентрации активного хлора в пробе для контроля ($C = 0,45$ мг/дм³). Пунктирной линией ограничен интервал ($C \pm 2 \sigma$). Пунктирной точечной линией ограничен интервал ($C \pm 3 \sigma$)

По результатам проведенного МСИ 40 лабораторий-участников (95 %) получили достоверные результаты испытаний и 2 лаборатории (5 %) имеют допустимое качество результатов измерений массовой концентрации активного хлора.

Выводы по главе 4

1 Разработан новый высокоточный стандартный образец ГСО 9563-2010 состава молока сухого с аттестованным значением массовой доли азота (белка) в диапазоне от 2,0 до 6,0 % (от 12,76 до 38,28 %) с расширенной неопределенностью аттестованного значения при $k=2$ 0,04 % (0,25 %).

2 Разработан новый стандартный образец ГСО 9734-2010 состава зерна и продуктов его переработки с аттестованным значением массовой доли азота (белка) в диапазоне от 1,0 до 8,0 % (от 5,0 до 50,0 %) с расширенной неопределенностью аттестованного значения при $k=2$ не более 0,06 % (не более 0,35 %).

3 Разработан новый стандартный образец ГСО 10272-2013 состава глицина с аттестованным значением массовой доли азота в диапазоне от 18,47 до 18,85 % с расширенной неопределенностью относительного аттестованного значения при $k=2$ 1,0 % и с аттестованным значением массовой доли основного вещества в диапазоне от 99,0 до 100,0 % с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения при $k=2$ 1,0 %.

4 Разработан новый стандартный образец ГСО 10138-2012 массовой концентрации активного хлора в воде с аттестованным значением массовой концентрации активного хлора в диапазоне от 200 до 1000 мг/дм³ с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения при $k=2$ 22,0 %. Положительные результаты программы проверки квалификации по определению массовой концентрации активного хлора подтвердили практическую применимость ГСО 10138-2012 для контроля точности измерений массовой концентрации активного хлора в воде в испытательных лабораториях.

Заключение

1. Выявлены источники неопределенности воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонента в твердых и жидких веществах и материалах с помощью государственного вторичного эталона на основе объемного титриметрического метода анализа (перечисленные в порядке убывания): неопределенность установления молярной концентрации титранта, неопределенность измерения объема, неопределенность от инструментальной индикации конечной точки титрования, неопределенность от массы навески и неопределенность молярной массы определяемого компонента. Предложены подходы по уменьшению данных вкладов в бюджет неопределенности измерений методом объемного титриметрического метода анализа при воспроизведении, хранении и передаче единиц массовой доли азота в молоке сухом, зерне и глицине и массовой концентрации активного хлора в воде.

2. Разработан государственный вторичный эталон ГВЭТ 176-1-2010 на основе объемного титриметрического метода анализа. Разработана методика расчета неопределенности измерений содержания компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на ГВЭТ 176-1-2010. Разработаны методики воспроизведения массовой доли азота в глицине, молоке сухом, зерне и продуктах его переработки на ГВЭТ 176-1-2010, основанные на спектрофотометрическом титровании при длине волны 520 нм.

3. Разработана методика воспроизведения единицы массовой концентрации активного хлора в воде на ГВЭТ 176-1-2010, заключающаяся в применении окислительно-восстановительного титрования с платиновым электродом и предусматривающая использование ГСО 2215-81 для обеспечения прослеживаемости.

4. Проведены международные пилотные сличений в области измерений массовой доли азота в молочных продуктах 508/RU/10 с участием Украины, Беларуси, Киргизии и России. Проведенные сличения подтвердили эквивалентность разработанного ГВЭТ 176-1-2010 по измерению массовой доли азота в сухом молоке на уровне 0,03 %.

5. Впервые разработан высокоточный стандартный образец ГСО 9563-2010 состава молока сухого с аттестованным значением массовой доли азота (белка) в диапазоне от 2,0 до 6,0 % (от 12,76 до 38,28 %) с расширенной неопределенностью аттестованного значения при $k=2$ 0,04 % (0,25 %). Данный СО имеет трехкратный запас по точности перед стандартизованными методами и СИ, и сравним по точности с наилучшими зарубежными аналогами IRMM (Бельгия) VCR-380R, VCR-685.

6. Впервые разработан стандартный образец ГСО 9734-2010 состава зерна и продуктов его переработки с аттестованным значением массовой доли азота (белка) в диапазоне

от 1,0 до 8,0 % (от 5,0 до 50,0 %) с расширенной неопределенностью аттестованного значения при $k=2$ не более 0,06 % (не более 0,35 %). Данный СО имеет трехкратный запас по точности перед стандартизованными методами и СИ.

7. Впервые разработан стандартный образец ГСО 10272-2013 состава глицина с аттестованным значением массовой доли азота в диапазоне от 18,47 до 18,85 % с расширенной неопределенностью относительного аттестованного значения при $k=2$ 1,0 % и с аттестованным значением массовой доли основного вещества в диапазоне от 99,0 до 100,0 % с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения при $k=2$ 1,0 %. Данный СО имеет трехкратный запас по точности перед СИ, и сравним по точности с наилучшими зарубежными аналогами CRM 6022a производства AIST (Япония).

8. Впервые разработан стандартный образец ГСО 10138-2012 массовой концентрации активного хлора в воде с аттестованным значением массовой концентрации активного хлора в диапазоне от 200 до 1000 мг/дм³ с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 2,0 % при $k=2,0$ %. Аналоги данного СО отсутствуют, он имеет пятикратный запас по точности перед СИ.

9. Разработанный государственный вторичный эталон ГВЭТ 176-1-2010 и созданные четыре типа стандартных образцов позволили в (1,5 – 2) раза уменьшить неопределенность определения азота в пищевых продуктах и активного хлора в питьевой воде.

Список основных сокращений и условных обозначений

ГЭТ 176-2010 – Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования;

ГВЭТ 176-1-2010 - Государственный вторичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа;

ГЭТ 173-2013 - Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах

НМИ – национальный метрологический институт;

КТТ – точка конца титрования;

МХ – метрологические характеристики;

СИ – средство измерений;

СО – стандартный образец;

СКО - среднеквадратическое отклонение;

m – масса, г;

M – молярная масса, г/моль;

I – ионная сила раствора, М;

u_A – стандартная неопределенность типа А;

u_B – стандартная неопределенность типа В;

u_c – суммарная стандартная неопределенность;

U – расширенная неопределенность;

k – коэффициент охвата;

R - равномерное распределение;

N - нормальное распределение;

Z - Z -индекс;

σ – стандартное отклонение для оценки квалификации;

u_{char} - неопределенность от способа характеристики СО;

u_h - неопределенность от неоднородности материала СО;

u_{lts} - неопределенность от долговременной нестабильности материала СО;

u_{sts} - неопределенность от кратковременной нестабильности материала СО.

Список использованных источников

1. Основы аналитической химии. В 2 книгах. Книга 2. Методы химического анализа / под ред. Ю.А. Золотова. — М. : Высшая школа, 2004. — 503 с.
2. Пилипенко, А.Т. Аналитическая химия/ А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. —М. : Химия, 1990. — 480 с.
3. Лебедева, М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа / М.И. Лебедева. — Тамбов: Изд-во Тамбовского государственного технического университета, 2005. — 216 с.
4. Кельнер, Р. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. В 2 томах. Том 1 / Р. Кельнер, Ж.-М. Мерме, М. Отто, Г.М. Видмер. — М. : Мир: ООО «Издательство АСТ», 2004. —608 с.
5. Tzur, D. Consecutive titrations under non-equilibrium conditions. A new mode of automatic titration / D. Tzur, E. Kirowa-Eisner // *Anal. Chim. Acta.* — 1997. — Vol. 355. — Issue 1. — P. 85–93.
6. Tôrres, A.R. A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid–base titration without indicator / A.R. Tôrres, W.S. Lyra, S.I.E. Andrade, R.A.N. Andrade, E.C. Silva, M.C.U. Araújo, E.N. Gaião // *Talanta.* — 2011. — Vol. 84. — Issue 3. — P. 601–606.
7. Staden, J.F. Determination of the total acidity in soft drinks using potentiometric sequential injection titration / J.F. Staden, G.M. Mashamba, R.I. Stefan // *Talanta.* — 2002. — Vol. 58. — Issue 6. — P. 1109–1114.
8. Lima, M.J.R. Sequential injection titration of chloride in milk with potentiometric detection / M.J. R. Lima, M.V.S. Fernandes, A.O.S.S. Rangel // *Food Control.* — 2004. — Vol. 15. — Issue 8. — P. 609–613.
9. Masadome, T. Determination of cationic polyelectrolytes using a photometric titration with crystal violet as a color indicator / T. Masadome // *Talanta.* — 2003. — Vol.59. — Issue 4. — P. 659–666.
10. Norkus, E. Potentiometric titration of Co(II) in presence of Co(III) / E. Norkus // *Talanta.* — 1998. — Vol. 47. — Issue 5. — P. 1297–1301.
11. Mizoue, L.S. Calorimetric vs. van't Hoff binding enthalpies from isothermal titration calorimetry: Ba²⁺-crown ether complexation / L.S. Mizoue, J. Tellington // *Biophys. Chem.* — 2004. — Vol. 110. — Issue 1–2. — P. 15–24.

12. Masodome, T. Use of marker ion and cationic surfactant plastic membrane electrode for potentiometric titration of cationic polyelectrolytes / T. Masadome, I. Toshiko // *Talanta*. —2003. — Vol. 60. — Issue 4. — P. 663–668.
13. Pesavento, M. Determination of metal ions concentration and speciation in seawater by titration with an iminodiacetic resin / M. Pesavento, R. Biesuz, F. Baffi, C. Gnecco // *Anal. Chim. Acta*. — 1999. — Vol. 401. — Issue 1–2. — P. 265–276.
14. Quintar, S.E. Determination of vanadium(V) by direct automatic potentiometric titration with EDTA using a chemically modified electrode as a potentiometric sensor / S.E. Quintar, J.P. Santagata, V.A. Cortinez // *Talanta*. — 2005. — Vol. 67. — Issue 4. — P. 843–847.
15. Carlsson, K. Micro-volume flow titration and screening the dissociation constants (pK_a) of weak acids / K. Carlsson, B. Karlberg // *Anal. Chim. Acta*. — 2001. — Vol. 434. — Issue 1–2. — P. 149–156.
16. Rajantie, H. Theory and practice of electrochemical titrations with dual microband electrodes / H. Rajantie, J. Strutwolf, D.E. Williams // *J. Electroanal. Chem*. — 2001. — Vol. 500. — Issue 1–2. — P. 108–120.
17. Aimin, T. An automatic back titration method for microchemical analysis / T. Aimin, C. Xiao // *Talanta*. — 1997. — Vol. 44. — Issue 6. — P. 967–972.
18. Fridholm, H. Rapid and reproducible infectivity end-point titration of virulent phage in a microplate system / H. Fridholm, E. Everitt // *J. Virol. Methods*. —2005. — Vol. 128. — Issue 1–2. — P. 67–71.
19. Shamsipur, M. Multicomponent acid–base titration by principal component-artificial neural network calibration / M. Shamsipur, B. Hemmateenejad, M. Akhond // *Anal. Chim. Acta*. — 2002. — Vol. 461. — Issue 1. — P. 147–153.
20. Helm, I. Micro-Winkler titration method for dissolved oxygen concentration measurement / I. Helm, L. Jalukse, M. Vilbase, I. Leito // *Anal. Chim. Acta*. — 2009. — Vol. 648. — Issue 2. — P. 167–173.
21. Herrador, M.A. Potentiometric titrations in acetonitrile–water mixtures: evaluation of aqueous ionisation constant of ketoprofen / M.A. Herrador, A.G. Gonzalez // *Talanta*. — 2002. — Vol. 56. — Issue 4. — P. 769–775.
22. Zhimin, Q. Potentiometric determination of acid dissociation constants (pK_a) for human and veterinary antibiotics / Q. Zhimin, C. Adams // *Water Res*. — 2004. — Vol. 38. — Issue 12. — P. 2874–2890.

23. Herrero-Martinez, J.M. Potentiometric determination of aqueous dissociation constant of flavonols sparingly soluble in water / J.M. Herrero-Martinez, C. Repolles, E. Bosch, M. Roses, C. Rafols // *Talanta*. — 2008. — Vol. 74. — Issue 4. — P. 1008–1013.
24. Garrido, G. Acidity constants in methanol/water mixtures of polycarboxylic acids used in drug salt preparations: Potentiometric determination of aqueous pK_a values of quetiapine formulated as hemifumarate / G. Garrido, C. Ràfols, E. Bosch // *Eur. J. Pharm. Sci.* — 2006. — Vol. 28. — Issue 1–2. — P. 118–127.
25. Völgyi, G. Potentiometric and spectrophotometric pK_a determination of water-insoluble compounds: Validation study in a new cosolvent system / G. Völgyi, R. Ruiz, K. Box, J. Comer, E. Bosch, K. Takács-Novák // *Anal. Chim. Acta.* — 2007. — Vol. 583. — Issue 2. — P. 418–428.
26. Babić, S. Determination of pK_a values of active pharmaceutical ingredients / S. Babić, A.M. Horvat, D.M. Pavlović, M. Kaštelan-Macan // *TrAC–Trend. Anal. Chem.* — 2007. — Vol. 26. — Issue 11. — P. 1043–1061.
27. Papanastasiou, G. Simultaneous determination of equivalence volumes and acid dissociation constants from potentiometric titration data / G. Papanastasiou, I. Ziogas // *Talanta*. — 2005. — Vol. 42. — Issue 6. — P. 827–836.
28. Liao, L. Process monitored spectrophotometric titration coupled with chemometrics for simultaneous determination of mixtures of weak acids / L. Liao, J. Yang, J. Yuan // *Anal. Chim. Acta.* — 2007. — Vol. 591. — Issue 1. — P. 123–131.
29. Ni, Y. Simultaneous determination of mixtures of metal ions by complexometric titration and multivariate calibration / Y. Ni, Y. Wu // *Anal. Chim. Acta.* — 1997. — Vol. 354. — Issue 1–3. — P. 233–240.
30. Maskula, S. Titration of strong and weak acids by sequential injection analysis technique / S. Maskula, J. Nyman, A. Ivaska // *Talanta*. — 2000. — Vol. 52. — Issue 1. — P. 91–99.
31. Soldatov, V.S. Potentiometric titration of ion exchangers / V.S. Soldatov // *React. Funct. Polym.* — 1998. — Vol. 38. — Issue 2–3. — P. 73–112.
32. Fioritto, A.F. Solubility measurement of polymorphic compounds via the pH-metric titration technique / A.F. Fioritto, S.N. Bhattachar, J.A. Wesley // *Int. J. Pharm.* — 2007. — Vol. 330. — Issue 1–2. — P. 105–113.
33. Minutes of 5th CCQM meeting, Feb 1999, Paris (отчет о пятой встрече Консультативного комитета по количеству вещества, февраль 1999 г., г. Париж)
34. Martin, J.T.M. The mole, amount of substance and primary methods / J.T.M. Martin // *Metrologia*. — 2003. — Vol. 50. — Issue 2. — P. 158–163.

35. ГОСТ Р 8.735.0—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. — М.: Стандартинформ, 2012. — 12 с.

36. Собина, А.В. Разработка государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.15 / Собина Алена Вячеславовна. — М., 2014. — 149 с.

37. ГОСТ Р 8.735.1—2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. — М. : Стандартинформ, 2013. — 8 с.

38. ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO, Geneva, 1993

39. EURACHEM/CITAC, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, LGC, Teddington, 2000.

40. ISO, ISO/TS 21748:2004 Guidance to the Use of Repeatability, Reproducibility Estimation, ISO, Geneva, 2004.

41. Hund, E. Operational definitions of uncertainty / E. Hund, D.L. Massart, J. Smeyers-Vertene // TrAC – Trend. Anal. Chem. — 2001. — Vol. 20. — Issue 8. — P. 394–406.

42. Wampfler, B. Uncertainty due to volumetric operations is often underestimated / B. Wampfler, M. Rosslein // Talanta. — 2009. — Vol. 78. — Issue 1. — P. 113–119.

43. Кропотов, В.А. Аппроксимация кривых окислительно-восстановительного титрования логарифмическими зависимостями / В.А.Кропотов // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т.53. — №8. — С. 800–803.

44. Кропотов, В.А. Аппроксимация кривых комплексонометрического и седиметрического титрования логарифмическими зависимостями / В.А. Кропотов // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т.53.— №6. — С. 566–570.

45. Кропотов, В.А. Аппроксимация кривых кислотно-основного титрования логарифмическими зависимостями / В.А. Кропотов // Журн. аналит. химии. — 1998. — Т.53.— №7. — С. 725–728.

46. Голованов, В.И. Прогнозирование метрологических характеристик в титриметрии с использованием метода Монте-Карло / В.И.Голованов, Е.И.Данилина, Ю.С. Дворяшина // Вестн.ЮУрГУ. — 2010. — №11. — С. 27–33.

47. Вершинин, В.И. Расчет степени протекания реакции в точке эквивалентности и использование подобных расчетов титриметрическом анализе / В.И. Вершинин // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т.58. — №11. — С. 1133–1139.
48. Марьянов, Б.М. Статистический анализ данных дифференцированного потенциометрического осадительного титрования смеси трех гетерогенных ионов с помощью линейных характеристик / Б.М. Марьянов, А.Г.Зарубин, С.В. Шумар // Журн. аналит. химии. — 2003. — Т.58. — №11. — С. 1126–1132.
49. Кропотов, В.А. Аппроксимация кривых потенциометрического титрования логарифмическими зависимостями. Факторы, влияющие на точность кислотно-основного титрования / В.А. Кропотов // Журн. аналит. химии. — 1999. — Т.54. — №2. — С. 148–152.
50. Кропотов, В.А. Аппроксимация кривых потенциометрического титрования логарифмическими зависимостями. Факторы, влияющие на точность окислительно—восстановительного титрования / В.А. Кропотов // Журн. аналит. химии. — 2000. — Т.55. — № 2. — С. 180–184.
51. Голованов, В.И. Математическое моделирование кривых титрования / В.И. Голованов // Журн. аналит. химии. — 1989. — Т.53. — №3. — С. 800–803.
52. Кропотов, В.А. Аппроксимация кривых потенциометрического титрования логарифмическими зависимостями. Факторы, влияющие на точность комплексонометрического и седиметрического титрований / В.А. Кропотов // Журн. аналит. химии. — 1999. — Т.54. — № 1. — С. 23–28.
53. Кропотов, В.А. Аппроксимация кривых потенциометрического титрования логарифмическими зависимостями. Прогнозирование случайных погрешностей параметров титрования / В.А. Кропотов // Журн. аналит. химии. — 2000. — Т.55. — №5. — С. 500–504.
54. Беседина, Е.В. Определение массовой доли белка в зерне пшеницы / Е.В. Беседина, Н.Н. Красивина, Г.П. Петров // Стандарты и качество. — 2009. — №2. — С. 8–10.
55. Куприянова, И.Ю. Сравнительный анализ эффективности методов контроля качества / И.Ю. Куприянова // Качество в производственных и социально-экономических системах. — 2014. — №2. — С.148–152.
56. Moore, J.C. Total protein methods and their potential utility to reduce the risk of food protein adulteration / J.C. Moore, W.Vries, M. Lipp, J.C. Griffiths, D.R. Abernethy // Compr. Rev. Food Sci. F. — 2010. — Vol. 9. — Issue 4. — P. 330–351.
57. ГОСТ 18190—72 Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора. — М. : Стандартиформ, 1974. — 7с.

58. ISO 7393-1:1985 International Organisation for Standardisation: water quality – determination of free chlorine and total chlorine – part 1 : titrimetric method using N,N— diethyl— 1,4— phenylenediamine, Geneva.
59. ISO 7393-3:1990 International Organisation for Standardisation : water quality – determination of free chlorine and total chlorine – part 3: iodometric titration method for the determination of total chlorine, Geneva.
60. ISO 7393-2:1985 International Organisation for Standardisation: water quality – determination of free chlorine and total chlorine – part 2: colorimetric method using N,N— diethyl— 1,4— phenylenediamine, for routine control purposes, Geneva.
61. Al-Okab, R.A. Novel oxidative electrophilic coupling reactions of phenoxazine derivatives with MBTH and their applications to spectrophotometric determination of residual chlorine in drinking water and environmental water samples / R.A. Al-Okab,A.A. Syed // *J. Hazard. Mater.* — 2009. — Vol. 170. — Issue 1. — P. 292–297.
62. Mesquita, R.B.R. Use of tetramethylbenzidine for the spectrophotometric sequential injection determination of free chlorine in waters / R.B.R.Mesquita, M.L.F.O.B.Noronha, A.I.L. Pereira, A.C.F.Santos, A.F.Torres, V.Cerda, A.O.O.S. Rangel // *Talanta.* — 2007. — Vol. 72. — Issue 3.— P. 1186–1191.
63. Niessner, R. A fluorimetric method for the determination of chlorine and tetrachloroethene by bleaching of rhodamine B / R. Niessner, M. Backer // *Talanta.* — 1989. — Vol. 36. — Issue 12. — P. 1161–1164.
64. Campo, F.J.D. Improved free chlorine amperometric sensor chip for drinking water applications / F.J.D. Campo, O.Ordeig, F.J.Munoz // *Anal. Chim. Acta.* — 2005. — Vol. 554. — Issue 1–2. — P. 98–104.
65. Murata, M. Electrochemical detection of free chlorine at highly boron-doped diamond electrodes / M. Murata,T.A. Ivandini, M. Shibata, S. Nomura, A. Fujishima, Y.Einaga // *J. Electroanal. Chem.* —2008. —Vol.612. — Issue 1. — P. 29–36.
66. Midgley, D. A bromide-selective electrode-redox electrode cell for the potentiometric determination of bromine and free residual chlorine / D. Midgley // *Talanta.* — 1983. — Vol. 30. — Issue 8. — P.547–554.
67. Sarudi, I. Determination of total chlorine in drinking waters by gas chromatography / I. Sarudi, A. Szabo // *Anal. Lett.* — 2003. — Vol.36. — Issue 4. —P. 853–859.
68. Jain, A. HPLC determination of chlorine in air and water samples following precolumn derivatization to 4-bromoacetanilide / A. Jain, K.K. Verma // *Chromatographia.* — 1993. —Vol.37. — Issue 9–10. —P. 492–496.

69. Анализатор остаточного активного хлора ВАКХ-2000С, Руководство по эксплуатации ЛШЮГ 413411.020 РЭ, 2007 г.
70. Ягов, Г.В. Методы анализа остаточного активного хлора, используемые в автоматических приборах контроля / Г.В. Ягов// Тезисы докладов XIII ежегодного научно-практического семинара «Вопросы аналитического контроля качества вод». Москва, 2008.
71. МУК 4.1.965—99 Государственное санитарно-эпидемиологическое нормирование Российской Федерации. Методы контроля. Химические факторы определения концентрации остаточного свободного хлора в питьевой и пресной природной воде хемилюминесцентным методом. — М. : Минздрав России, 2000. — 5 с.
72. РМГ 29—2013 Государственная система единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. — М. : Стандартиформ, 2014. — 87 с.
73. РМГ 61—2010 Государственная система единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М. : Стандартиформ, 2013. — 62 с.
74. Шишкин, И.Ф. Теоретическая метрология. Часть 2. Обеспечение единства измерений / И.Ф. Шишкин. — СПб.: Питер, 2012. — 240 с.
75. Шишкин, И.Ф. Теоретическая метрология. Часть 1. Общая теория измерений / И.Ф. Шишкин. — СПб.: Питер, 2012. — 192 с.
76. Winter, M. Standard atomic weights IUPAC 2007 [Электронный ресурс] / M. Winter // The University of Sheffield and WebElements Ltd. — 2015. — Режим доступа: http://www.webelements.com/periodicity/atomic_weight.
77. Иванова, В.М. Математическая статистика / В.М. Иванова, В.Н. Калинина, Л.А. Нешумова, И.О. Решетникова. — М.: Высшая школа, 1981. — 371с.
78. Адлер, О.П. Введение в планирование эксперимента / О.П. Адлер. — М.: Металлургия, 1968. — 155с.
79. Адлер, О.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. — М.: Наука, 1976. — 279 с.
80. Володарский, Е.Т. Планирование и организация измерительного эксперимента / Е.Т. Володарский, Б.Н. Малиновский, Ю.М. Туз. — Киев:Вища Школа, 1987. — 280 с.
81. Спиридонов, А.А. Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / А.А. Спиридонов. — М.: Машиностроение, 1981. — 184 с.
82. Дерффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. — М.: Мир, 1994. — 268 с.

83. ГОСТ 17444—76 Реактивы. Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот. М. : Стандартинформ, 1977. — 7 с.

84. Ягов, Г.В. Мониторинг остаточного активного хлора в питьевой воде / Г.В. Ягов // Вода: химия и экология. — 2010. — №5. — С. 30–36.

85. Федеральный закон от 12.06.2008 № 88-ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию» [Электронный ресурс]// Консультант Плюс. — 2010. —Режим доступа: <http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?req=doc;base=LAW;n=115031;fld=134;dst=1000000001,0;rnd=0.708808997477973>.

86. Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 024/2011 «Технический регламент на масложировую продукцию» [Электронный ресурс] // Евразийская экономическая комиссия. — 2015. — Режим доступа: http://www.gost.ru/wps/portal/pages/directions/techreg?WCM_GLOBAL_CONTEXT=/gost/gostru/directions/technicalregulation/technicalregulationses/teh%20reg%20tc%20maslo%20prod
<http://www.eurasiancommission.org/ru/act/tehnreg/deptexreg/tr/Pages/MasloGirov.aspx>

87. Проект технического регламента Таможенного Союза «О безопасности синтетических моющих средств и товаров бытовой химии» [Электронный ресурс] // Евразийская экономическая комиссия. — 2011. — Режим доступа: <http://www.eurasiancommission.org/ru/act/tehnreg/deptexreg/tr/Pages/bezopSintetika.aspx>

88. Проект технического регламента «О безопасности водных ресурсов, водных объектов в местах водопользования и водоотведения, питьевой воды, а также процессов водоснабжения».

89. ГОСТ Р 52791—2007 Консервы молочные. Молоко сухое. Технические условия. — М. : Стандартинформ, 2009. — 11 с.

90. Медведевских, М.Ю. Аттестация методик измерений и оценка применимости стандартных образцов массовой доли влаги для контроля качества пищевых продуктов в процессе их производства, переработки и хранения / М.Ю. Медведевских, Н.К. Казеннова, М.П. Крашенинина // Станд. обр. — 2013. — №4. — С. 40–45.

91. Крашенинина, М.П. Оценка метрологических характеристик стандартного образца состава молока сухого с использованием первичного и вторичного государственных эталонов / М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских, С.В. Медведевских, Л.К. Неудачина, Е.П. Собица // Изм. техн. — 2013. — № 9. — С. 67–71.

92. Крашенинина, М.П. Оценка точности методов обработки кривых кислотно-основного титрования при потенциометрическом способе фиксации данных /

М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских, Л.К. Неудачина, Е.П. Собина // Зав. лаб. — 2012. — № 12. — С. 68–72.

93. Медведевских, М.Ю. Стандартные образцы в Государственной поверочной схеме для средств измерений массовой доли влаги в твердых веществах и материалах / М.Ю. Медведевских, А.С. Запорожец // Станд. обр. — 2010. — №3. — С. 22–27.

94. Коряков, В.И. Разработка стандартных образцов массовой доли влаги и белка в зерне и зернопродуктах / В.И. Коряков, М.Ю. Медведевских, С.В. Медведевских, Е.Г. Парфенова, Е.П. Собина // Изм. техн. — 2011. — №10. — С.62–65.

95. Горшков, В.В. Дополнительные исследования источников неопределенности результатов измерений массовой доли влаги в зерне и зернопродуктах с помощью ГЭТ 173-2008 в рамках подготовки к ключевым сличениям / В.В. Горшков, М.Ю. Медведевских, С.В. Медведевских, Е.П. Собина // Изм. техн. — 2012. — № 9. — С.66–69.

96. Несмеянов, А.Н. Начала органической химии. В 2 книгах. Книга 2 / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. — М.: Химия, 1970. — 824 с.

97. Робертс, Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс, М. Касерио. — М.: Мир, 1978. — 888 с.

98. Рэмсден, Э.Н. Начала современной химии / Э.Н. Рэмсден. — Л. : Химия, 1989. — 784 с.

99. Шабаров, Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров. — М.: Химия, 1994. — 848 с.

100. Сиша, С. Количественный органический анализ по функциональным группам / С. Сиша, Дж.Г. Ханна. — М.: Химия, 1983. — 672 с.

101. Сайкс, П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. — М.: Химия, 1977. — 320 с.

102. Беккер, Х. Органикум. В 2 томах / Х. Беккер, Р. Беккерт, В. Бергер. — М.: Мир, 2008. — 504 с.

103. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. — М. : Изд-во МГУ, 2012. — 55 с.

104. ГОСТ Р 8.694—2010 (Руководство ИСО 35:2006) Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Общие статистические принципы определения метрологических характеристик. — М. : Стандартиформ, 2012. — 69 с.

105. Разработка рекомендаций по планированию и обработке результатов экспериментов при аттестации методик, градуировке и испытаниях средств измерений МВИ

влажности твердых веществ: отчет о НИР / Медведевских С.В. – Свердловск: ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», 1987. — 225 с.

106. Горшков, В.В. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах / В.В. Горшков, В.И. Коряков, М.Ю. Медведевских, С.В. Медведевских // Изм. техн. — 2010. — № 4. — С. 24–27.

107. ГОСТ 8.120—99 Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений рН. — Минск: Межгосударственный совет по стандартизации метрологии и сертификации, 1999. — 7 с.

108. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. — М.: Альянс, 2007. — 448 с.

109. ISO Guide 35:2006 Стандартные образцы. Общие статистические принципы аттестации.

110. РМГ 93—2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. — М.: Стандартинформ, 2011. — 28 с.

111. РМГ 53—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений. — М.: Стандартинформ, 2011. — 28 с.

112. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. — М.: Мир, 1991. — 536 с.

113. Крищенко, В.П. Ближняя инфракрасная спектроскопия / В.П. Крищенко. — М.: АО «Интерагротех», 1997. — 638 с.

114. Собина, Е.П. Разработка стандартных образцов массовой доли азота (белка) в пищевых продуктах и продовольственном сырье / Е.П. Собина, М.П. Крашенинина // Сборник тезисов докладов Международного конкурса «Лучший молодой метролог КОOMET-2011». Москва, 2011. — С. 105.

115. Крашенинина, М.П. Разработка стандартных образцов состава молока сухого с аттестованным значением массовой доли азота / М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских, Е.П. Собина // Сборник тезисов докладов III Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Пермь, 2011. — С. 98–100.

116. Крашенинина, М.П. Разработка эталона на основе титриметрического метода анализа и выпускаемые СО / М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских, Л.К. Неудачина,

Е.П. Собина // Сборник тезисов докладов IV Всероссийской конференции «Аналитические приборы – 2012». Санкт-Петербург, 2012. — С. 140–141.

117. Крашенинина, М.П. Разработка государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа / М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских, Е.П. Собина // Сборник тезисов докладов Научно-практической конференции «Измерения. Качество. Безопасность». Екатеринбург, 2012. – С. 54–55.

118. Крашенинина, М.П. Роль стандартных образцов при проведении сличений / М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских, Л.К. Неудачина, Е.П. Собина // Сборник тезисов докладов Первой международной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург, 2013. – С. 141–143.

119. Крашенинина, М.П. Создание стандартного образца состава глицина / М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских., Л.К. Неудачина, А.С. Сергеева, Е.П. Собина// Станд. обр. — 2015. — №1. — С. 23–31.

120. Крашенинина, М.П. Разработка стандартного образца состава глицина / М.П. Крашенинина, Л.К. Неудачина, А.С. Сергеева // Сборник тезисов докладов IV Международной конференции «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 80-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.С. Клочкина. Пермь, 2014. – С. 125.

121. Крашенинина, М.П. Создание стандартного образца массовой концентрации активного хлора в воде (АХССОУНИИМ) / М.П. Крашенинина, О.С. Голынец, Л.К. Неудачина, Е.П. Собина // Станд. обр. — 2013. — №2. — С. 5–14.

122. Krasheninina, M. Development of certified reference material of mass concentration of active chlorine in water and its application for interlaboratory comparison / M. Krasheninina, M. Medvedevskikh, A. Sergeeva, O. Golynets// Accred. Qual.Assur. 2015. — Vol. 20.— Issue 3. — P. 171–178.

123. ГОСТ ISO/IEC17043—2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации. — М. : Стандартинформ, 2014. — 34 с.

124. ГОСТ 13528— 2010 Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний. — М.: Стандартинформ, 2012. — 54 с.

125. ПНД Ф 14.1:2:4.113 Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации «активного хлора» в питьевых, поверхностных и сточных

водах титриметрическим методом. — М. : Федеральная служба по надзору в сфере природопользования, 2011. — 18 с.

Свидетельство об утверждении типа стандартного образца состава зерна и продуктов его переработки ГСО 9734-2010



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

RU.C.01.999.A № 4603

Срок действия до 16 сентября 2020 г.

НАИМЕНОВАНИЕ ТИПА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ
СО состава зерна и продуктов его переработки

.....

ИЗГОТОВИТЕЛЬ
ФГУП "УНИИМ", г.Екатеринбург/Россия

.....

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № **ГСО 9734-2010**

.....

Тип стандартного образца утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от **16.09.2015 г., № 1100**

.....

Описание типа стандартного образца является обязательным приложением к настоящему свидетельству.

.....

Заместитель Руководителя
Федерального агентства по
техническому регулированию
и метрологии



С.С.Голубев
инициалы, фамилия

"21"09..... 2015 г.

Серия СО

№ 003212

Свидетельство об утверждении типа стандартного образца состава массовой концентрации активного хлора в воде ГСО 10138-2012



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

№ 2833
Срок действия до "12" октября 2017 г.

СО массовой концентрации активного хлора в воде (АХС СО УНИИМ)
наименование типа стандартного образца

ФГУП "УНИИМ", г.Екатеринбург
изготовитель стандартного образца

Регистрационный номер типа стандартного образца: ГСО 10138-2012

Тип стандартного образца утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от "12" октября 2012 г. № 839

Описание типа стандартного образца приведено в приложении к настоящему свидетельству и является его неотъемлемой частью

Заместитель
Руководителя М.П.  подпись " " 2012 г.

Продлено до
" " 20....г.

Заместитель
Руководителя М.П. _____ подпись _____ расшифровка подписи " " 20....г.

Серия СО № 001236

Свидетельство об утверждении типа стандартного образца состава глицина ГСО 10272-2013



ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об утверждении типа стандартных образцов

№ 3309
Срок действия до "16" октября 2018 г.

СО состава глицина (СГ СО УНИИМ)
наименование типа стандартного образца

ФГУП "УНИИМ", г.Екатеринбург
изготовитель стандартного образца

Регистрационный номер типа стандартного образца: ГСО 10272-2013

Тип стандартного образца утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от "16" октября 2013 г. № 1196

Описание типа стандартного образца приведено в приложении к настоящему свидетельству и является его неотъемлемой частью

Заместитель
Руководителя М.П. _____
подпись

Ф.В.Булыгин
расшифровка подписи
"22" "10" 2013 г.

Продлено до
"....." 20..... г.

Заместитель
Руководителя М.П. _____
подпись

.....
расшифровка подписи
"....." 20..... г.

Серия СО № 001823