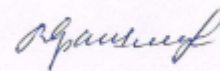


На правах рукописи



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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Екатеринбург– 2015

Работа выполнена в лаборатории метрологического обеспечения влагометрии и стандартных образцов федерального государственного унитарного предприятия «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» и на кафедре аналитической химии института естественных наук федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент
Неудачина Людмила Константиновна

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой информационно-измерительных технологий и систем управления Санкт-Петербургского государственного технологического института растительных полимеров
Кондрашкова Галина Анатольевна

кандидат технических наук, начальник лаборатории электрохимических и электрических измерений - учёный хранитель государственного эталона ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»

Прокунин Сергей Викторович

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»

Защита состоится «14» марта 2016 г. в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 308.004.01 при Федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»: 190005, Санкт-Петербург, Московский пр, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» и на сайте <http://vniim.ru/announcement-sovet.html>.

Автореферат разослан « » _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент



Телитченко Г.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 88-33 «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 кулонометрии 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 КОOMET 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 под эгидой консультативного комитета по количеству вещества международного бюро мер и весов 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 VIRM (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 КООМЕТ); 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, показана ее научная новизна и практическое значение, сформулирована цель работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных, касающихся выявления источников неопределенности, характерных для титриметрического метода анализа. Обоснована необходимость совершенствования подходов по передаче единицы величины содержания азота (белка) в пищевых продуктах и активного хлора в питьевой воде при помощи титриметрического метода анализа.

Проанализированы существующие типы СО в области измерений массовой доли азота (белка) и массовой концентрации активного хлора. Показана актуальность разработки новых типов СО, отвечающих возрастающим требованиям вновь разрабатываемых СИ, основанных на различных физико-химических принципах.

Во второй главе описан принцип метода объемного титрования, приведены достоинства и ограничения метода, возможности его практического применения. Представлено обоснование актуальности создания государственного вторичного эталона на основе объемного титриметрического метода анализа. Приведен состав ГВЭТ 176-1-2010 (рисунок 1), его основные технические характеристики; показано, что комплект датчиков позволяет реализовывать все виды объемного титрования.

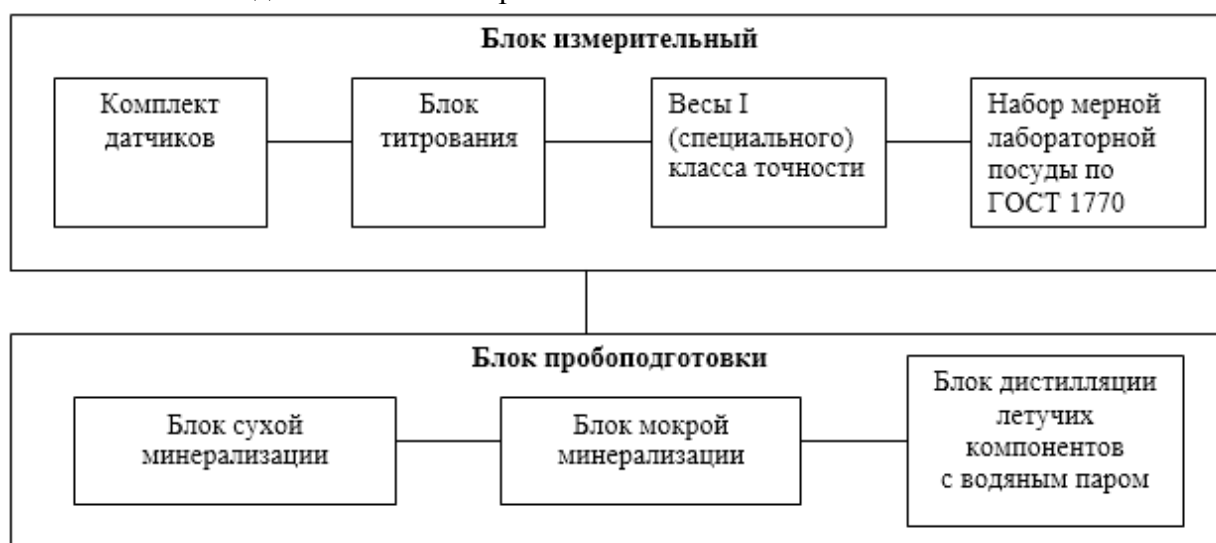


Рисунок 1 – Блок-схема ГВЭТ 176-1-2010

Результат воспроизведения массовой доли азота, W , %, на основе объемного титриметрического метода анализа на ГВЭТ 176-1-2010 может быть получен в соответствии с выражением:

$$W = \frac{C \cdot (V_1 - V_0) \cdot M}{10 \cdot (m_2 - m_1)}, \quad (1)$$

где C – молярная концентрация титранта, моль/дм³; V_0 – объем титранта, пошедший на холостой опыт, см³; V_1 – объем титранта, пошедший на анализ, см³; M – молярная масса азота, г/моль; m_1 – масса часового стекла, г; m_2 – масса навески и часового стекла, г.

При оценке неопределенности использовали подходы, изложенные в Руководстве по выражению неопределенности (GUM). Стандартную неопределенность типа А, u_A , рассчитывали как среднеквадратическое отклонение среднего значения

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

Стандартную неопределенность типа В рассчитывали суммированием неопределенностей от массы навески, объема титранта, установления молярной концентрации титранта, молярной массы определяемого компонента, неопределенности от определения конечной точки титрования (далее к.т.т.), а также с учетом методических источников, оцененных при разработке методик воспроизведения на ГВЭТ 176-1-2010:

$$u_B = \sqrt{\left(\frac{\partial W}{\partial X}\right)^2 u_X^2}. \quad (3)$$

Суммарную неопределенность вычисляли по формуле

$$u_C = \sqrt{u_B^2 + u_A^2} \quad (4)$$

Расширенную неопределенность рассчитывали по формуле

$$U(k=2) = k \cdot u_C = 2 \cdot \sqrt{u_A^2 + u_B^2}, \quad (5)$$

где k – коэффициент охвата, равный 2 (при доверительной вероятности, равной 95 %).

На рисунке 2 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 1.

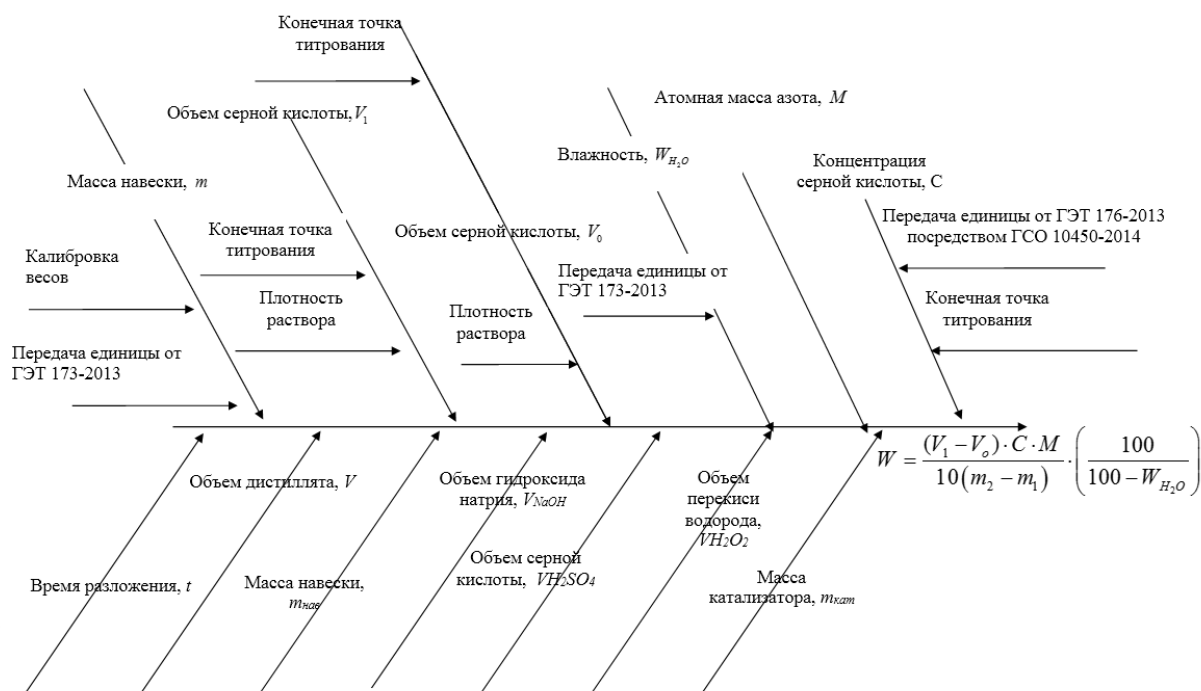


Рисунок 2 – Диаграмма «причина–следствие» по определению массовой доли азота

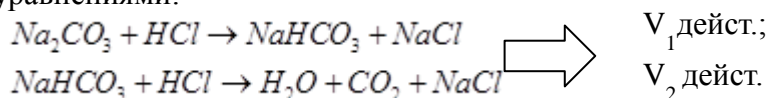
Таблица 1– Бюджет неопределенности при измерении массовой доли азота в молоке сухом

Источник	Оценка	Единица измерения	u_i	Коэффициент чувствительности c_i	Закон распределения	Число степеней свободы, ν_i	$c_i u_i$
W	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	∞	$7,78 \cdot 10^{-3}$
к.т.т.	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	∞	$2,19 \cdot 10^{-3}$
Стандартная неопределенность типа А, u_A , %							0,007
Стандартная неопределенность типа В, u_B , %							0,012
Суммарная стандартная неопределенность, u_C , %							0,015
Расширенная неопределенность, U (k=2), %							0,030

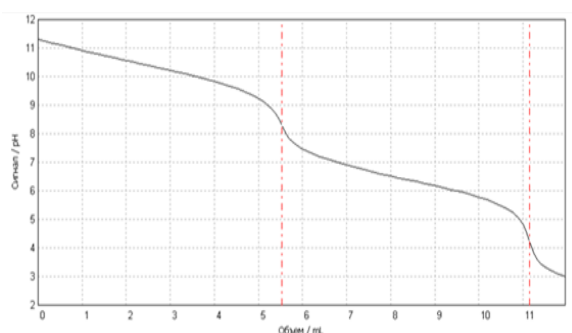
При разработке ГВЭТ 176-1-2010 проведена оценка неопределенности измерения рН и ЭДС (электродвижущей силы), дозирования титранта, массы навески, неопределенности молярной концентрации титранта, обоснован выбор математической модели, описывающей кривую титрования и оценена неопределенность от определения к.т.т.

Оценку неопределенности определения к.т.т. проводили с помощью двух СО – состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 и состава карбоната натрия ГСО 4086-87, метрологические характеристики которых установлены с применением ГЭТ 176-2013.

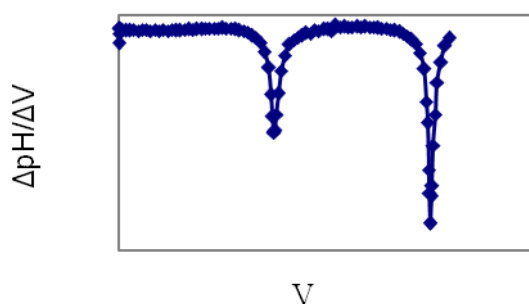
Титрование раствора карбоната натрия раствором соляной кислоты протекает ступенчато в соответствии с уравнениями:



Используя данные зависимости значения рН от добавленного объема кислоты, рассчитывали значения первой производной (рисунок 3). Полученную зависимость $\Delta\text{pH} / \Delta V = f(V)$ вблизи точек эквивалентности описывали с помощью функций.



S-образная кривая

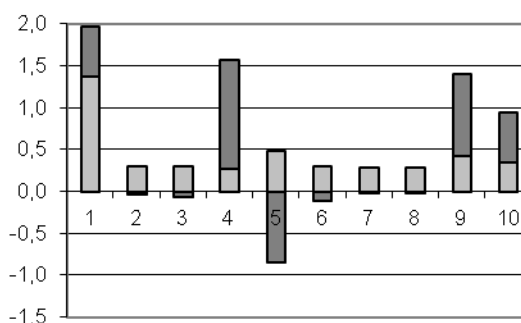


Кривая первой производной

Рисунок 3 – Вид кривых титрования

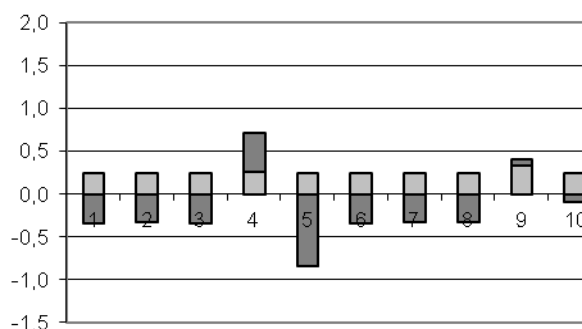
Относительная стандартная неопределенность результатов измерений объема в точке эквивалентности по типу А для всех методов меньше при использовании второй точки конца титрования (рисунок 4). Кроме того, именно для второй точки эквивалентности для большинства методов наблюдается минимальное значение смещения объема от действительного значения. Оптимальное сочетание показателей точности измерений (минимальные значения смещения и стандартной неопределенности типа А) реализуется при использовании функции кубического сплайна.

а) Первая точка эквивалентности



□ uA, отн., % ■ смещение отн., %

б) Вторая точка эквивалентности



□ uA, отн., % ■ смещение отн., %

Рисунок 4 – Вклады в неопределенность определения первой (а) и второй (б) точек эквивалентности при титровании Na_2CO_3 0,1 моль/дм³ раствором HCl при использовании различных функций распределения для обработки данных кривой титрования

1 - функция Гаусса (модифицированная I); 2 - функция Лоренца; 3 - функция Гаусса (аппроксимация по амплитуде); 4 - функция Гаусса (модифицированная II); 5 - функция Гаусса (GGAS); 6 - функция логнормального распределения; 7 - функция Войта (1); 8 - функция

Войта (2); 9 - функция Больцмана; 10 - кубический сплайн (уравнения функций представлены в тексте диссертации стр. 35 - 36).

Неопределенность определения к.т.т. при использовании индикатора оценивали путем проведения процедуры предтитрования, заключающейся в последовательном введении в титриметрическую ячейку двух навесок анализируемого вещества такой массы, чтобы получались две одинаковые кривые титрования. Вторая навеска анализируемого вещества вводится после того, как оттитрована предыдущая. Искомый объем находят по формуле

$$V = V_2 - V_1, \quad (6)$$

где V_1 – объем, израсходованный на титрование первой навески индикатора, V_2 – суммарный объем, израсходованный на титрование двух навесок (рисунок 5).

Данный прием позволяет свести к минимуму неопределенность, связанную с применением индикатора (т.е. возможное несовпадение точки эквивалентности с к.т.т.).

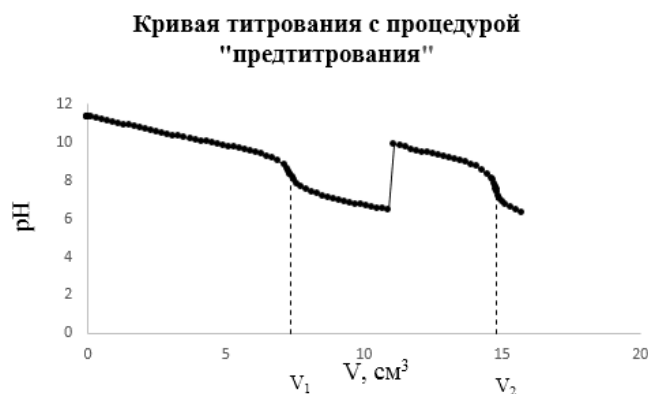


Рисунок 5 – Кривая титрования с процедурой предтитрования

Конечную точку титрования находили, приравнявая к нулю вторую производную функции кубического сплайна по объёму:

$$I = b_0 + b_1V_1 + b_2V_1^2 + b_3V_1^3 \quad (7)$$

$$\frac{\partial^2 I}{\partial V_1^2} = 2b_2 + 6b_3V_1 \quad (8)$$

$$V_1 = -\frac{b_2}{3b_3} \quad (9)$$

Стандартная неопределенность от к.т.т. выражается формулой

$$u_V = \sqrt{\left(\frac{1}{3b_3}\right)^2 u_{b_2}^2 + \left(\frac{b_2}{3b_3^2}\right)^2 u_{b_3}^2}. \quad (10)$$

В ходе разработки ГВЭТ 176-1-2010 оценены метрологические характеристики при измерении массовой доли азота для веществ и материалов, указанных в таблице 2. Метрологические характеристики ГВЭТ 176-1-2010 приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Результаты оценки метрологических характеристик ГВЭТ 176-1-2010

Наименование исследованных объектов	Результат измерений	Относительная стандартная неопределенность типа А, %	Относительная стандартная неопределенность типа В, %	Относительная расширенная неопределенность (k=2), %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>
Реактив квалификации «х.ч.» Глицин NH ₂ CH ₂ COOH	18,65 %	0,02	0,21	0,43
Реактив квалификации «х.ч.» Ацетанилид C ₈ H ₈ ON	10,21 %	0,24	0,22	0,65
Реактив квалификации «ос.ч.» Триптофан	13,69 %	0,13	0,23	0,53
Реактив квалификации «х.ч.» Нитрат аммония NH ₄ NO ₃	17,44 %	0,11	0,23	0,51
Реактив квалификации «х.ч.» Нитрат аммония NH ₄ NO ₃ (на два атома)	20,46 %	4,18	0,33	9,31
Реактив квалификации «ос.ч.» Сульфат аммония (NH) ₂ SO ₄	21,8 %	0,09	0,24	0,52
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) ГСО 8870-2007	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

Таблица 3 – 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 1·10 ⁻³ до 2 моль/дм ³
Относительная стандартная неопределенность типа А, % (10 независимых результатов измерений)	0,02 - 0,4	0,05 - 0,3	0,05 - 0,2
Относительная стандартная неопределенность типа В, %	0,2 - 0,35	0,2 - 0,35	0,2 - 0,35
Относительная расширенная неопределенность (k=2), %	0,4-1,0	0,4-1,0	0,4-1,0

В процессе разработки ГВЭТ 176-1-2010 его измерительные возможности были подтверждены участием в международных пилотных сличениях под эгидой КОOMET по определению содержания азота в молоке сухом, а также участием в межлабораторных сравнительных испытаниях по определению иона аммония в воде (рисунок 6.а, 6.б).

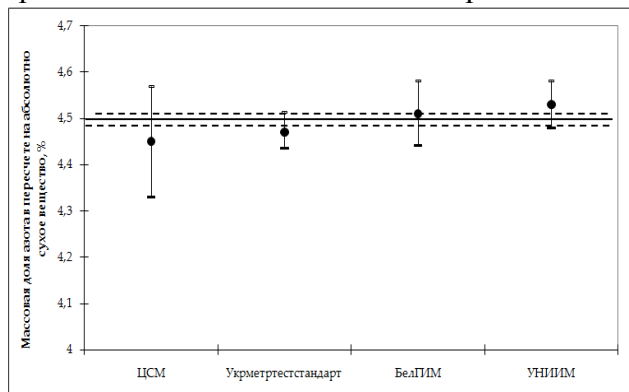


Рисунок 6.а – Результаты пилотных сличений по теме КОOMET 508/RU/10 по определению массовой доли азота в молоке сухом цельном в пересчете на абсолютно-сухое вещество.

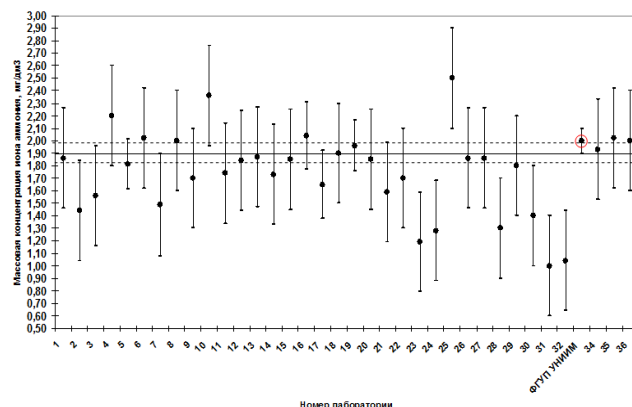
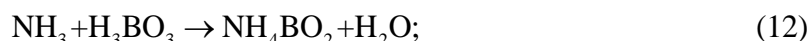
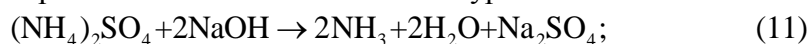


Рисунок 6.б – Результаты межлабораторных сравнительных испытаний по определению массовой концентрации NH_4^+ в питьевой воде

Третья глава посвящена разработке методик воспроизведения массовой доли азота в молоке сухом, зерне и продуктах его переработки и глицине, методики воспроизведения массовой концентрации активного хлора в воде.

Высокоточным методом измерений массовой доли азота является метод Кьельдаля, основанный на количественном переводе органического азота при нагревании в концентрированной серной кислоте в присутствии катализаторов в аммонийную форму, вытеснении аммиака щелочью, отгонке его с водяным паром в приемник с борной кислотой и последующем титровании раствором серной кислоты в соответствии с уравнениями:



При разработке методик воспроизведения массовой доли азота на ГВЭТ 176-1-2010 оптимизации были подвергнуты следующие параметры.

Выбор оптимальной массы навески

Определение массовой доли азота в молоке сухом при варьировании массы навески от 0,1 г до 1,5 г показало, что наименьшее относительное среднеквадратичное отклонение наблюдается при массе навески около 1 г.

Выбор режима дистилляции

Для нахождения условий, обеспечивающих 100 % извлечения азота, был проведен эксперимент по отгонке сульфата аммония. Установлено, что аммиак количественно перегоняется с водяным паром за 8 минут при мощности дистилляции 80 %, но для обеспечения некоторого запаса время дистилляции было увеличено до 10 минут.

Выбор оптимального способа фиксации к.т.т.

Оборудование, входящее в состав ГВЭТ 176-1-2010, позволяет проводить кислотно-основное титрование либо со стеклянным электродом, либо с фототродом в присутствии индикатора. На основании спектров поглощения раствора смешанного индикатора (метиленовый красный и бромкрезоловый зеленый) при различных значениях pH (рисунок 8) длина волны 520 нм была выбрана в качестве оптимальной.

При анализе кривых титрования, полученных с помощью указанных датчиков (рисунок 9), было установлено, что применение фототрода позволяет существенно повысить чувствительность системы индикации к.т.т.

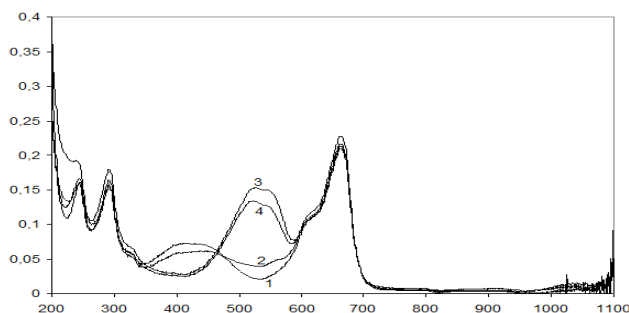


Рисунок 8 – Зависимость оптической плотности раствора индикатора от длины волны; 1 – pH=8,18; 2 – pH=5,56; 3 – pH=3,33; 4 – pH=2,50. Helios α , $l = 1$ см, раствор сравнения – дистиллированная вода

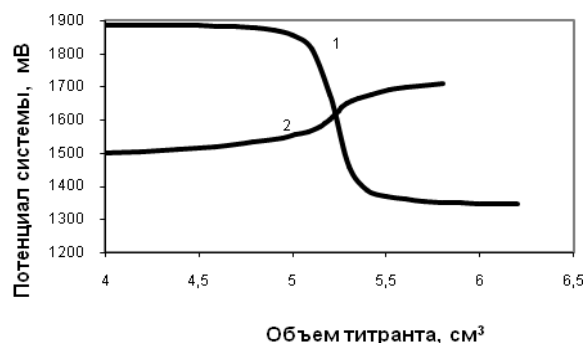


Рисунок 9 – Кривые титрования, полученные при помощи фототрода при $\lambda=520$ нм(1) и стеклянного электрода (2)

Аналогично были разработаны методики воспроизведения массовой доли азота в зерне и глицине, а также методика неводного титрования по определению основного вещества глицина, которая основана на способности глицина проявлять сильные основные свойства при взаимодействии с хлорной кислотой в среде ледяной уксусной кислоты:



Оптимизированные параметры разработанных методик приведены в таблицах 4 и 5.

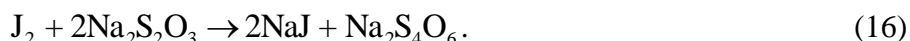
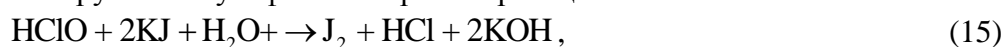
Таблица 4– Результаты разработки методик воспроизведения массовой доли азота на ГВЭТ 176-1-2010

Параметры методик	Сухое молоко	Зерно и продукты его переработки	Глицин
Титрант	H ₂ SO ₄		
Измерение концентрации титранта	ГСО 4086-87 состава карбоната натрия		
Индикатор	Смешанный метиленовый красный и бромкрезоловый зеленый		
Датчик	Фототрод DP5-датчик для автоматического определения цветовых переходов, $\lambda = 520$ нм		
Время разложения	10 минут		
Объем дистиллята	250 см ³		
Масса навески	1,0 г	0,7 г	0,15 г
Объем NaOH	40 см ³		
Объем H ₂ SO ₄ конц.	10 см ³	15 см ³	15 см ³
Объем H ₂ O ₂	10 см ³	12 см ³	12 см ³
Масса катализатора	2,0 г	2,5 г	2,5 г
Время размола	-	30 секунд	-

Таблица 5– Результаты разработки методики воспроизведения массовой доли азота в глицине на ГВЭТ 176-1-2010

Параметры методики	Глицин
Титрант	НСЮ 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

Для измерения массовой концентрации активного хлора в воде использовался метод окислительно-восстановительного титрования, основанный на окислении иодида активным хлором до йода, который титруют тиосульфатом натрия по реакциям:



Параметры разработанной методики воспроизведения массовой концентрации активного хлора в воде приведены в таблице 6.

Таблица 6– Результаты разработки методики воспроизведения массовой концентрации активного хлора в воде на ГВЭТ 176-1-2010

Параметры методики	Вода
Титрант	Na ₂ S ₂ O ₃
Стандартизация титранта	ГСО 2215-81 состава калия двуххромовокислого кислого (бихромата)
Индикатор	Не требуется
Датчик	Датчик DMI 140-SC – комбинированный электрод с платиновым кольцом и керамической диафрагмой для окислительно-восстановительного титрования в водной среде
Масса KI	0,5 г
Масса навески анализируемой воды	150 г
Время реакции (выделение йода)	5 минут
Объем H ₂ SO ₄ (1:1)	5 см ³

В четвертой главе приведены результаты исследований по разработке СО состава молока сухого, зерна и продуктов его переработки с аттестованным значением массовой доли азота (белка), СО состава глицина с аттестованными значениями массовой доли азота и массовой доли основного вещества, а также СО массовой концентрации активного хлора в воде.

Значения характеристик неоднородности, нестабильности и аттестованные значения СО оценены на основе результатов измерений с применением ГВЭТ 176-1-2010. Результаты исследования представлены в таблице 7.

Аттестованные значения разработанных СО прослеживаются до ГЭТ 176-2013. Схема метрологической прослеживаемости представлена на рисунке 10.

Таблица 7 – 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
СО состава молока сухого	Массовая доля азота	4,74	0,001 (%) ²	0,003 (%) ²	0,016 %
СО состава зерна и продуктов его переработки	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	0,015 (мг/дм ³) ²	0,080 (мг/дм ³) ²	0,127 мг/дм ³

MS_{among} - среднеквадратическое отклонение результатов измерений между образцами СО;
 MS_{within} - среднеквадратическое отклонение результатов измерений внутри образца СО.



Рисунок 10 - Схема метрологической прослеживаемости

Исследование долговременной стабильности материала СО проводили методами классического и ускоренного (изохронного) старения. Для метода изохронного старения период исследования стабильности оценивали в соответствии с уравнением Вант-Гоффа. Результаты исследования представлены в таблице 8.

Таблица 8– Результаты оценки стандартной неопределенности от долговременной нестабильности СО

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

b_1 – наклон линейной функции $y=b_0+b_1T$ (T – время хранения СО);
 $s(b_1)$ – стандартная неопределенность типа А коэффициента b_1 ;
 u_{lts} – стандартная неопределенность от долговременной нестабильности

Кратковременную стабильность материала СО изучали путем моделирования крайних значений условий окружающего воздуха с помощью термостата и климатической камеры. Результаты испытаний представлены в таблице 9.

Таблица 9– Результаты оценки стандартной неопределенности от кратковременной нестабильности

Наименование СО	Единицы 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 переработки	%	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

Метрологические характеристики разработанных СО представлены в таблице 10.

Таблица 10– СО состава матричных и химических веществ, метрологические характеристики которых установлены на ГВЭТ 176-1-2010

Номер и наименование СО	Аттестованная характеристика	Аттестованное значение	U ($k=2$), %	Срок годности СО	Область применения
ГСО 9563-2010 (МСО 1781:2012) Стандартный образец состава молока сухого (АСМ-1)	Массовая доля азота (белка)	4,49 %	0,05 % абс.	6 месяцев	Поверка, калибровка, испытания, контроль точности анализаторов азота
ГСО 10272-2013 Стандартный образец состава глицина (СГ СО УНИИМ)	Массовая доля азота	18,64 %	1 % отн.	2 года	
	Массовая доля основного вещества	99,89%	1 % отн.	2 года	
ГСО 9734-2010 Стандартный образец состава зерна и продуктов его переработки	Массовая доля азота (белка)	1,79%	0,04 % абс.	1 год	
ГСО 10138-2012 (МСО1848:2013) Стандартный образец массовой концентрации активного хлора в воде (АХС СО УНИИМ)	Массовая концентрация активного хлора	213,5 мг/дм ³	2 % отн.	6 месяцев	Поверка, калибровка, испытания, контроль точности анализаторов хлора

В результате проведенных исследований разработаны новые типы СО, которые позволяют передавать единицы величин, характеризующих содержание компонента в жидких и твердых веществах и материалах, от ГПЭ, а также использовать их в международной деятельности при участии в сличениях эталонов. СО состава молока сухого был использован при сличении ГВЭТ 176-1-2010 с установками наивысшей точности других стран в пилотных сличениях по теме КОOMET 508/RU/10. В 2013 году с помощью ГСО 9563-2010 проведены межлабораторные сравнительные испытания в области измерений массовой доли азота в молочных продуктах, а в 2014 с помощью ГСО 10138-2012 – в области измерений массовой концентрации активного хлора в воде.

ВЫВОДЫ

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 сличения в области измерений массовой доли азота в молочных продуктах по теме КООМЕТ 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) BCR-380R, BCR-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 на практике.

Список публикаций по теме диссертации

Публикации в научных изданиях, входящих в список ВАК РФ:

1. **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 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.–2012. – №12. – С. 68–72.
2. **Крашенинина, М.П.** Создание стандартного образца массовой концентрации активного хлора в воде (АХС СО УНИИМ) / М.П. Крашенинина, О.С. Голынец, Л.К. Неудачина, Е.П. Собина // Стандартные образцы. –2013.– №2. –С. 5–14.
3. **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. Собина // Измерительная техника. –2013.–№ 9.– С. 67–71.
4. **Крашенинина, М.П.** Создание стандартного образца состава глицина / М.П. Крашенинина, М.Ю. Медведевских, Л.К. Неудачина, А.С. Сергеева, Е.П. Собина// Стандартные образцы. –2015.–№1. –С. 23–31.
5. **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 // Accreditation and quality assurance. –2015.– Vol. 20.– Issue 3.–P. 171–178.

Другие публикации

6. Разработка стандартных образцов состава молока сухого с аттестованным значением массовой доли азота / **М.П. Крашенинина**, М.Ю. Медведевских, Е.П. Собина // III Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: сб. тез. докл. – Пермь, 2011. – С. 98–100.
7. Разработка эталона на основе титриметрического метода анализа и выпускаемые СО / **М.П. Крашенинина**, М.Ю. Медведевских, Л.К. Неудачина, Е.П. Собина // IV Всероссийская конференция «Аналитические приборы - 2012»: сб. тез. докл. – Санкт-Петербург, 2012. – С. 140–141.
8. Разработка стандартного образца состава воды питьевой, содержащей активный хлор / **М.П. Крашенинина**, М.Ю. Медведевских, Л.К. Неудачина, Е.П. Собина // Международная научно-практическая конференция «Измерения: состояние, перспективы развития»: сб. тез. докл. – Челябинск, 2012. – С.131.
9. 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 // Научно-практическая конференция «Измерения. Качество. Безопасность»: сб. тез. докл. – Екатеринбург, 2012. –С. 54–55.
10. **Krasheninina, M.P.** Creation of certified reference material of active chlorine mass concentration in water / **M.P. Krasheninina** // 5-й международный конкурс «Лучший молодой метролог 5 КООМЕТ-2013»: сб. науч. тр. – Брауншвейг, Германия, 2013. – С. 86–90.
11. Роль стандартных образцов при проведении сличений / **М.П. Крашенинина**, М.Ю. Медведевских, Л.К. Неудачина, Е.П. Собина // I Международная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях»: сб. тез. докл. – Екатеринбург, 2013. – С.141–143.
12. Совершенствование титриметрического метода с целью создания средств воспроизведения, хранения и передачи единиц содержания компонентов в твердых и жидких веществах и материалах / **М.П. Крашенинина** // Первая конференция молодых специалистов национальных метрологических институтов: сб. тез. докл. – Москва, 2015. – С. 30–37.
13. Разработка стандартного образца состава глицина / **М.П. Крашенинина**, Л.К. Неудачина, А.С. Сергеева // Разработка стандартного образца состава глицина // IV международная конференция «Техническая химия. От теории к практике»: сб. тез. докл. – Пермь, 2014. – С. 125.