

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА»**

На правах рукописи

ШИМОЛИН Александр Юрьевич

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ
СОДЕРЖАНИЯ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В
ВЫСОКОЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВАХ И ИХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ
КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫМ ЙОДОМ**

Специальность –

2.2.10. «Метрология и метрологическое обеспечение»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата наук

**Научный руководитель –
к.т.н. А.В. Собина**

**Санкт-Петербург
2024**

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	7
ГЛАВА 1. Анализ состояния метрологического обеспечения измерений в области определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей (в т.ч. йода) и восстановителей титриметрическими и инструментальными методами анализа, а также процедур передачи соответствующих единиц от ГЭТ 176 рабочим эталонам и средствам измерений.....	15
1.1 Анализ потребностей науки и промышленности в области количественного определения йода в йодсодержащих соединениях и веществ, устанавливаемых с помощью йодометрического титрования	15
1.2 Анализ состояния методов измерений в области количественного определения йода в йодсодержащих соединениях	17
1.3 Анализ современного состояния парка стандартных образцов для обеспечения измерений в области количественного определения йода в йодсодержащих соединениях	22
1.4 Анализ калибровочных и измерительных возможностей зарубежных НМИ в области количественного определения йода в йодсодержащих соединениях	23
Выводы по главе 1, постановка цели и задач исследования	25
ГЛАВА 2. Разработка методики определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом	27
2.1 Совершенствование модели измерений количественного определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом.....	27
2.2 Научное обоснование применения способа «совместного приливания» для определения содержания окислителей и восстановителей электрогенерированным йодом.....	30
2.3 Разработка методики определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом	39
2.3.1 Выбор параметров методики методом математического моделирования.....	39
2.3.2 Оценка химических факторов	47
2.4 Проведение экспериментальных исследований и составление бюджета неопределённости результатов измерений йодата калия в йодате калия высокой чистоты	59
Выводы по Главе 2.....	72
ГЛАВА 3. Валидация методики измерений окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом посредством проведения международных ключевых сличений	73

3.1 Анализ способов валидации методик измерений, реализованных с применением государственных первичных эталонов, постановка целей сличений и организация ключевых сличений.....	73
3.2 Подготовка и исследование образца для сличений.....	76
3.3 Анализ методик и процедур измерений, применяемых НМИ	85
3.4 Оценка степени эквивалентности государственных эталонов и регистрация новых калибровочных и измерительных возможностей	88
3.5 Сопоставление результатов измерений содержания йодата калия методами кулонометрического титрования и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.....	94
Выводы по Главе 3.....	95
ГЛАВА 4 Разработка, исследование и внедрение стандартных образцов для передачи единицы массовой доли йода по поверочной схеме	97
4.1 Разработка и исследование стандартного образца состава йодата калия (КЮ ₃ СО УНИИМ)	97
4.2 Разработка и исследование СО состава кофеина	107
4.3 Внедрение СО состава.....	117
Выводы по главе 4	120
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	120
Список используемой литературы	122
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	132

ПЕРЕЧЕНЬ принятых сокращений

В ходе исследования приняты следующие сокращения:

ГЭТ 176 – Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019;

ЭУ КТ – эталонная установка, реализующая метод кулонометрического титрования;

СИ – средство измерений;

СО – стандартный образец;

МСИ – межлабораторные сличительные испытания;

МБМВ – Международное бюро мер и весов;

КККВ – Консультативный комитет по количеству вещества – Метрология в химии и биологии;

СКО – среднее квадратическое отклонение;

ГПЭ – государственный первичный эталон;

ГФ – государственная фармакопея;

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

СГС – Согласованная на глобальном уровне система классификации и маркировки химических веществ;

ПДК – предельно допустимая концентрация веществ в воздухе рабочей зоны;

НМИ – национальный метрологический институт;

CRM – сертифицированный стандартный образец;

SRM – вторичный стандартный образец;

СМС – база данных наилучших калибровочных и измерительных возможностей;

ТКТ – точка конца титрования.

ПЕРЕЧЕНЬ обозначений

В документе применяются следующие обозначения: в соответствии с ГОСТ 8.417-2002 ГСИ. Единицы величин [1]

Обозначение	Единица	Определение
A	%	Массовая доля компонента
C	моль/кг	Количество вещества в 1 кг материала
U	В	Напряжение постоянного электрического тока
t	с	Продолжительность временного интервала
I	А	Сила постоянного электрического тока
Q	Кл	Количество электричества
R	Ом	Электрическое сопротивление
n	-	Количество последовательных измерений
z	-	Количество электронов, участвующих в электрохимической реакции
F	Кл/моль	Постоянная Фарадея
m	г	Масса навески материала определяемого вещества
u		Стандартная неопределённость составляющей входной величины (в относительной форме)
u_c	моль/кг, (%)	Стандартная суммарная неопределённость (в относительной форме)
U	моль/кг, (%)	Расширенная неопределённость (в относительной форме)
k	-	Коэффициент охвата
P	-	Уровень доверительной вероятности при допущении нормального распределения величины
δ	моль/кг, (%)	Ошибка измерения, связанная с влиянием входной величины, не имеющей прямой зависимости с основным уравнением измерений (математическое ожидание принимается равным нулю, в бюджет неопределённости включается соответствующая стандартная неопределённость u_i)

ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В настоящей работе применяются термины и определения, установленные в документе OIML V1 (2013) [2]:

Средство измерений – устройство, используемое для выполнения измерений отдельно или в сочетании с одним или более дополнительными устройствами.

Измерительная система – набор из одного или более средств измерений, а часто и других устройств, включая пусковые элементы и источники питания, собранный и применимый для получения информации об измеренных значениях величин в пределах установленных интервалов для указанного рода величин.

Утверждение типа – юридически значимое решение, основанное на рассмотрении отчёта об оценке типа, о том, что тип средства измерений соответствует установленным требованиям, которого становится выдача (свидетельства) об утверждении типа;

Влияющий фактор – влияющая величина, имеющая значение в диапазоне нормированных эксплуатации средства измерений.

Оценка соответствия – доказательство того, что заданные требования к продукции, процессу, системе, лицу или органу, выполнены.

Процедура – установленный способ осуществления деятельности или процесса.

Испытание – определение одной или более характеристик объекта оценки соответствия согласно процедуре.

Эквивалентность – эквивалентность результатов оценки соответствия. Достаточность различных результатов оценки соответствия для обеспечения одного и того же уровня подтверждения соответствия в отношении одних и тех же заданных требований.

Признание – признание результатов оценки соответствия. Признание достоверности результата оценки соответствия, проведенной другим лицом или органом.

а также РМГ 29-2013 [3]:

Результат измерения величины – множество значений величины, приписываемых измеряемой величине вместе с любой другой доступной и существенной информацией.

Неопределённость измерений – Неотрицательный параметр, характеризующий рассеяние значений величины, приписываемых измеряемой величине на основании измерительной информации.

Эталон (единицы величины или шкалы измерений) – Средство измерительной техники, предназначенное для воспроизведения, хранения и передачи единицы величины или шкалы измерений.

Сличение эталонов – установление соотношения между результатами измерений при воспроизведении и передаче единицы.

Введение

Актуальность темы исследования

Йод (греч. $\iota\acute{\omicron}\delta\upsilon$ – «фиолетовый»), как химическое вещество, имеет высокую ценность в экономике, промышленности, научных исследованиях, здравоохранении, охране окружающей среды и других областях.

В первую очередь йод – это распространённый в аналитической практике окислительно-восстановительный титрант, который применяют в качестве окислителя для целого ряда восстановителей, таких как сульфиды, тиосульфаты, аскорбиновая кислота, ионы металлов в неопределённых степенях окисления, например, Fe^{2+} , As^{3+} , Sn^{2+} и др. Методом обратного титрования с помощью йода определяют окислители, такие как Cu^{2+} , H_2O_2 , Br_2 , BrO_3^- , ClO^- и др. [4]. Реакция йодометрии применяется в фармакопейном анализе для определения 9 наименований лекарственных препаратов, а также для обеспечения условий проведения исследований нескольких групп лекарственных препаратов и биологически активных соединений [5].

Йод нашёл применение в медицине в качестве антисептика местного действия и действующего вещества при терапии щитовидной железы. Йод участвует в организме человека в синтезе гормона трийодтиронина и тироксина [6], а йодат калия – как основной источник йода – является пищевой добавкой с кодом E917. Йод также является маркером для томографических и рентгенологических исследований, а изотоп йод-131 применяют для лучевой терапии при онкологии щитовидной железы [7].

В ФИФ ОЕИ зарегистрировано 146 методик измерений, количественно определяющих содержание йода или применяющих йод в качестве титранта. В т.ч., 58 для йодометрического титрования веществ и материалов, 5 – для показателя йодного числа нефти и нефтепродуктов, 17 – для контроля активности изотопа йод-131 в атомной промышленности, экологических и медицинских исследованиях, 13 – биологически активных добавок и минеральных вод и др. Для этих целей используются сотни типов средств измерений (далее – СИ), основанных на методах йодометрического титрования, вольтамперометрии, жидкостной и газовой хроматографии, радиологических методах, фотометрии, капиллярном электрофорезе, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и др.

Применение инструментальных методов анализа предполагает построение калибровочной (градуировочной) зависимости между аналитическим сигналом и содержанием определяемого компонента. Основой для сравнения наиболее часто используют стандартные образцы с аттестованным содержанием целевого компонента. Чистые металлы являются наилучшими исходными материалами для стандартных образцов состава, однако, щелочные и щелочноземельные металлы, а также элементы-неметаллы, к которым относится йод, проявляют нестабильность на воздухе и не редко токсичность. Для таких элементов в качестве исходных веществ применяют чистые соли [8]. Йод, как простое вещество, не стабилен и токсичен. Поэтому в качестве первичного йодсодержащего материала часто применяют его стабильную соль йодат калия.

Йодат калия – это достаточно стабильное соединение, вступающее во взаимодействие с йодидом калия со стехиометрическим выделением молекулярного йода, что позволяет применить его в качестве основного средства передачи единицы содержания йода от Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли

и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 (далее – ГЭТ 176) [9] ко вторичным и рабочим эталонам, а также стандартным образцам состава веществ и материалов и средствам измерений, применяемым в калибровочных, испытательных и научно-исследовательских лабораториях [4].

В современной аналитической практике содержание йода устанавливают двумя основными способами. Наиболее распространённый в лабораторной практике метод определения массовой доли йодата калия заключается в титровании раствора навески йодата калия в избытке йодида калия стандартизованным по кулонометрически [10] аттестованному бихромату калия раствором тиосульфата натрия [11]. Метод позволяет достигнуть абсолютных погрешностей от 0,5 % до 0,3 %. Для улучшения показателей точности ряд авторов предлагают применять непосредственное определение титра тиосульфата натрия первичным методом кулонометрического титрования с последующей передачей единицы йодату калия. Так д-р Л. Ма (Национальный институт метрологии Китая – NIM) достигает показателей точности до 0,02 % [12], а д-р Т. Асакаи (Национальный метрологический институт Японии – NMIJ) показывает результат 0,017 % [13].

Степень разработанности темы исследования.

В России исследования в области первичного метода [14] высокоточного кулонометрического титрования окислителей и восстановителей развивались на основе работ отечественных и зарубежных учёных. Л.М. Малкова, В.Н. Катышев, Ю.Н. Левченко, А.А. Проскурников разработали и инструментально реализовали метод в виде установки высшей точности УВТ-14-А [15] в 1981 году, на основе которой силами сотрудников ФГУП «УНИИМ» под руководством Г.И. Терентьева и А.В. Собина был в 2010 г. создан и трижды усовершенствован в 2013, 2017 и 2019 гг. ГПЭ единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176 [16]. Реализацию метода при количественном определении содержания компонентов в чистых веществах и материалах методом кулонометрического титрования описывали Ю.Н. Левченко, А.В. Собина, Г.И. Терентьев, М. Mariassy, К. Pratt, Т. Asakai, L. Ma и др. Широкий обзор применения электрогенерированного йода подготовлен А.П. Зозулей [17]. Методы кулонометрического титрования в части определения массовой доли йодата калия описаны Т. Asakai, и L. Ma и внедрены при производстве стандартных образцов в национальных метрологических институтах Японии и Китая. Методические основы определения микросодержаний органических и неорганических компонентов в сложных матрицах методом гальваностатической кулонометрии описаны Г.К. Будниковым [18], Г.К. Зиятдиновой, и др.

Для расчётов стандартных неопределённостей использовались алгоритмы, изложенные в ГОСТ ISO Guide 35-2015 [19] и РМГ 93-2015 [20]. Общий подход к оцениванию неопределённости соответствует ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 [21]

Однако, до настоящего исследования методик прямого кулонометрического определения йодата калия на ГЭТ 176 с соответствующей методу неопределённостью разработано не было.

Основным методом исследования массовой доли основного компонента в водорастворимых солях и растворах минеральных кислот выбран метод

кулонометрического титрования, признанный Консультативным комитетом по количеству вещества – Метрология в химии и биологии (далее – КККВ) Международного бюро мер и весов (далее – МБМВ) в качестве прямого первичного метода [14].

Цели работы

Уменьшение относительной расширенной неопределённости передачи единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода от ГЭТ 176 потребителям в 10 раз усовершенствованием методики определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования посредством реализации процедур прямого и обратного титрования электрогенерированным йодом.

Основные задачи исследования

1 Анализ литературных источников в области определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей (в т.ч. йода) и восстановителей титриметрическими и инструментальными методами анализа, а также процедур передачи соответствующих единиц от ГЭТ 176 средствам измерений.

2 Научное обоснование способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия для снижения относительной неопределённости аттестованных значений массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода в стандартных образцах.

3 Совершенствование математической модели измерений содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом для учёта влияния инструментальных и химических факторов, возникающих при протекании целевой химической реакции и при применении предложенного способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия, для уменьшения стандартной неопределённости типа В результата измерений массовой доли йодата калия не менее чем до 0,01 %.

4 Научное обоснование принципов построения кулонометрической ячейки, реализующей предложенный способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном вводе пробы и электрогенерации титранта, для последующей валидации теории, модели и методики измерений.

5 Разработка на основе совершенствованной математической модели и реализации способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса измерений методики определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом.

6 Доказательство эквивалентности ГЭТ 176, реализующего разработанную методику определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом, национальным эталонам НМИ других государств посредством проведения международных ключевых сличений по количественному определению окислителей в пересчёте на йодат калия.

7 Разработка, испытания и внедрение стандартных образцов состава йодата калия и кофеина с применением разработанной методики количественного определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом с прослеживаемостью до ГПЭ, для передачи единицы массовой доли компонента потребителям.

Научная новизна исследования

1 Усовершенствована математическая модель процесса измерений окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 посредством учёта факторов и входных величин, связанных с электрогенерацией йода, применения способа «совместного приливания» пробы одновременно с электрогенерацией титранта, влияния химических факторов, а также двухстадийного процесса измерения, позволяющая достичь абсолютной стандартной неопределённости типа В 0,008 % при измерении массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты.

2 Сформулированы и обоснованы принципы построения и расчётов параметров кулонометрической ячейки, реализующей способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном введении в реакционную систему титранта и определяемого вещества, позволяющего минимизировать влияние факторов как потери молекул йода в результате испарения, так и кислотного разложения тиосульфат-ионов в процессе кулонометрического титрования, а также снизить влияние фактора диффузии реагентов через мембрану вспомогательной камеры ячейки в 100 раз.

3 На основе усовершенствованной математической модели и реализации способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса измерений разработана методика количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом на ГЭТ 176 с расширенной неопределённостью ($k = 2$, $P = 0,95$) не более 0,03 %.

4 Доказана эквивалентность ГЭТ 176, реализующего разработанную методику количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом, национальным эталонам НМИ других государств посредством проведения международных ключевых сличений в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия.

Практическая значимость исследования

1 Созданы методические и технические основы для снижения неопределённости воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентраций компонента в чистых веществах и их водных растворах на ГЭТ 176 посредством внедрения способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания компонента.

2 Создан и внедрен в практику стандартный образец состава йодата калия для обеспечения хранения и передачи единиц массовой доли йодата калия, йода и связанных калия и кислорода с наивысшей в стране точностью, а также стандартный образец состава кофеина для оценки соответствия и испытаний СИ в целях утверждения типа, реализующих метод высокоэффективной жидкостной хроматографии.

3 Созданы методические основы для уменьшения относительной расширенной неопределённости методик измерений, основанных на методе йодометрии и спектральных методах анализа, применяемых в испытательных и калибровочных лабораториях посредством применения стандартного образца состава йодата калия как прямого стехиометрического источника йода, в 8-12 раз.

4 На международном уровне признаны калибровочные и измерительные возможности России в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия в диапазоне от 99,0 % до 100,1 % с расширенной неопределённостью ($P = 0,95$, $k = 2$) от 0,015 % до 0,03 % (СМС-идентификатор: COOMET-QM-RU-00000LUT-1).

5 Повышен репутационный статус ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» и России на уровне Международного комитета мер и весов, Консультативного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии, рабочих групп по неорганическому и электрохимическому анализу, связанный с успешной организацией и проведением международных ключевых сличений ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия» в области определения чистоты химических веществ.

Внедрение результатов работы

Разработанная методика воспроизведения содержания йодата калия, а также тиосульфата натрия, внедрена в сферу деятельности УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в качестве приложения к ГЭТ 176 РЭ «ГЭТ 176. Руководство по эксплуатации» и оформлена в виде документа МА 34-223-2021 «Стандартные образцы состава йодата калия и его растворов. Программа и методика определения метрологических характеристик», утверждённого УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 15.01.2021 г.

Методика включает в себя реализацию предложенного автором способа высокоточной электрогенерации йода на ГЭТ 176 и принципа «совместного приливания», и была применена при разработке ГСО 11713-2021 стандартного образца состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ) [22] и ГСО 11872-2022 состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) [23], эталона сравнения состава йодата калия ЭС-1.1-176-023-2018-КЮ₃ в рамках опытно-конструкторской работы «Чистота 2б» [24], а также при исследовании образца для ключевых сличений ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия» [25].

По результатам международных ключевых сличений ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия» Международным комитетом мер и весов зарегистрирована новая строка калибровочных и измерительных возможностей России в лице ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» (СМС-идентификатор: СОOMET-QM-RU-00000LUT-1).

По состоянию на 29.02.2024 в национальные метрологические институты, центры стандартизации и метрологии, научно-исследовательские институты, предприятия-изготовители средств измерений и стандартных образцов, предприятия химической, фармацевтической, пищевой промышленности, охраны окружающей среды, исследовательские и испытательные лаборатории поставлено 22 экземпляра ГСО 11713-2021 и 159 экземпляров ГСО 11872-2022.

Методология и методы диссертационного исследования

При решении задач диссертационного исследования были применены: теоретический анализ метрологического обеспечения в области измерений количественного определения содержания окислителей и восстановителей в веществах и их растворах, синтез при разработке нового способа введения пробы в измерительную систему и разработке математической модели измерений, аналитический метод при построении математической модели измерений количественного содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом для осуществления предложенной процедуры измерений, экспериментальные методы при исследовании метрологических характеристик образца для сличений и стандартных образцов, включая алгоритмы статистической обработки результатов измерений.

Положения, выносимые на защиту

1 Математическая модель процесса измерений содержания окислителей и восстановителей электрогенерированным йодом на ГЭТ 176, основанная на учёте стандартных неопределённостей от влияния инструментальных и химических факторов, таких как влияние примесей электролита, влияние примеси кислорода в инертном газе, влияние кислорода воздуха ввиду неполной герметичности ячейки, влияние кислотного разложения тиосульфат-ионов, влияние самопроизвольной фотогенерации йода и влияние испарения йода, а также двухстадийного процесса определения содержания компонента, позволяет разработать методику со стандартной неопределённостью типа В 0,008 % при определении массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты.

2 Разработанная методика определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом обеспечивает относительную расширенную неопределённость определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия 0,014 %, что сопоставимо с процедурами измерений, применяемыми в НМИ других государств, и обеспечивает определение содержания йодата калия в стандартных образцах с расширенной неопределённостью не более 0,03 % за счёт реализации двухстадийного процесса измерений и предложенного способа «совместного приливания», заключающегося в одновременном введении в реакционную систему титранта и определяемого вещества.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность научных результатов, полученных в диссертационной работе базируется на адекватности применённой математической модели измерений, корректной инструментальной реализации описанной системы подачи жидкой пробы, а также подтверждением степени эквивалентности Государственного первичного эталона ГЭТ 176, реализующего разработанную на основе исследований методику и включающего в себя поверенные и калиброванные средства измерений, с эталонами других государств в рамках международных ключевых сличений.

Личный вклад автора

Проведён анализ литературных данных на предмет востребованности йода в аналитической практике и применяемых схем метрологической прослеживаемости реакции йодометрии в России к ГЭТ 176. Автором предложены и количественно оценены химические факторы, влияющие на неопределённость измерений содержания окислителей и восстановителей электрогенерированным йодом и сформулирована математическая модель измерений, учитывающая двухстадийный режим титрования. Автором предложена, разработана, изготовлена и опробована система ввода жидкой пробы в кулонометрическую ячейку совместно с генерацией титранта – принцип «совместного приливания». Автором реализован способ высокоточной генерации йода на ГЭТ 176, разработаны методики определения молярной концентрации восстановителей и массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей методом прямого и обратного кулонометрического титрования на ГЭТ 176, вошедшие в руководство по эксплуатации ГЭТ 176. Автором непосредственно проведены все экспериментальные исследования по измерению содержания тиосульфата натрия и массовой доли йодата калия в материале стандартного образца ГСО 11713-2021, а также содержания йодата калия в образце для ключевого сличения ССQM-K152. Автором оценены вклады в неопределённость за счет

долговременной и кратковременной стабильности и однородности используемого материала йодата калия, выбран тип упаковки и подготовлены образцы для ключевого сличения ССQM-K152. Автором проведён анализ инструментальных и методических особенностей методик определения содержания йодата калия в НМИ стран-участниц ключевого сличения ССQM-K152. Автором проведены испытания ГСО 11713-2021, разработана методика определения массовой доли кофеина в кофеине высокой чистоты методом кулонометрического титрования, вошедшая в руководство по эксплуатации ГЭТ 176, проведена оценка кратковременной и долговременной стабильности и однородности СО состава кофеина, проведены испытания ГСО 11872-2022. Автор принял участие в инициировании, проведении и обработке результатов ключевых сличений ССQM-K152, а также в подготовке отчётов А и В о сличении и подаче заявки на регистрацию СМС по определению массовой доли окислителей в пересчёте на йодат калия.

Апробация результатов исследования

Апробация разработанных методических подходов и процедур, алгоритмов оценивания неопределённостей, а также возможность применения стандартного образца и эталона сравнения состава йодата калия для передачи единиц средствам измерений – анализаторам состава – была проведена при организации и участии в международном ключевом сличении ССQM-K152 «Количественное определение йодата калия».

Основные результаты и положения диссертационного исследования опубликованы в индексируемых научных журналах и представлены на конференциях:

– X Международный конкурс «Лучший молодой метролог КОOMET-2023», 14-16 июня 2023 г., г. Екатеринбург, Россия

– II-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 14 - 17 июня 2023 года, Екатеринбург, Россия;

– V Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 13-16 сентября 2022 г., г. Екатеринбург, Россия;

– I-ая Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 8 – 10 июня 2022 года, Санкт-Петербург, Россия;

– X юбилейная конференция «Электрохимические методы анализа ЭМА-2020», 16-20 ноября 2020 г. г. Казань, Россия;

– IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 1-3 сентября 2020 г., г. С.-Петербург, Россия;

– Заседание рабочих групп по неорганическому и электрохимическому анализу ССQM ВРМ, 8-9 апреля 2019 г., г. Севр, Франция;

– III международная научно-практическая конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», 11-14 сентября 2018 г. в г. Екатеринбург;

– II-я Международная научно-практическая конференция «Измерения: состояние, перспективы развития» (UralCon-2017), 16-19 октября 2017 г. в г. Челябинск.

Также основные положения диссертационной работы были представлены на конкурсах:

– «Лучший молодой метролог ВНИИМ-2022», проводимом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 02 марта 2022 г. в г. Санкт-Петербург, Россия, – Диплом I степени;

– Конкурс грантов для студентов вузов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, аспирантов вузов, отраслевых и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга, проводимом Комитетом по науке и высшей школе при

Правительстве Санкт-Петербурга 14 июня 2023 г. в г. Санкт-Петербург, Россия – выигран грант;

– «Лучший молодой метролог КООМЕТ 2023», проводимом КООМЕТ 14 июня 2023 г в г. Екатеринбург, Россия (доклад на английском языке) – Диплом участника.

Публикации, структура и объём работы

Материалы диссертационного исследования опубликованы в 16 работах. Из них 9 статей в рекомендованных ВАК ведущих рецензируемых журналах, в том числе 5 статей в научных журналах, индексируемых базой данных Scopus, 3 – Web of Science и 2 – Springer; 5 в сборниках трудов международных конференций; 2 в сборниках трудов российских конференций; в 1 монографии.

Структура диссертации представляет собой законченный текст, изложенный на 136 страницах, состоящий из введения, четырех глав, приложения, выводов и списка литературы, включающего 137 библиографических ссылок. Диссертация содержит 63 таблицы и 33 рисунка.

ГЛАВА 1. Анализ состояния метрологического обеспечения измерений в области определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей (в т.ч. йода) и восстановителей титриметрическими и инструментальными методами анализа, а также процедур передачи соответствующих единиц от ГЭТ 176 рабочим эталонам и средствам измерений

1.1 Анализ потребностей науки и промышленности в области количественного определения йода в йодсодержащих соединениях и веществ, устанавливаемых с помощью йодометрического титрования

Йод, как химический элемент, имеет высокую ценность в экономике, промышленности, научных исследованиях, здравоохранении, охране окружающей среды и других областях.

В первую очередь йод – это распространённый в аналитической практике окислительно-восстановительный титрант, который применяют в качестве окислителя для целого ряда восстановителей, таких как сульфиды, тиосульфаты, аскорбиновая кислота, ионы металлов в непереходных степенях окисления, например, Fe^{2+} , As^{3+} , Sn^{2+} и др. Методом обратного титрования с помощью йода определяют окислители, такие как Cu^{2+} , H_2O_2 , Br_2 , BrO_3^- , ClO^- и др.

На основе реакции йодометрии построен анализ целых групп лекарственных соединений и биологически активных субстанций [5], приведённых в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 – Статьи ГФ, использующие йод в качестве титранта

№ п/п	Номер статьи	Препарат
1	ОФС.1.7.2.0024.18	Количественное определение формальдегида в биологических лекарственных препаратах
2	ОФС.1.7.2.0037.18	Определение маннита (маннитола) в биологических лекарственных препаратах
3	ФС.2.1.0061.18	Ацетилцистеин
4	ФС.3.2.0003.18	Йод, раствор для наружного применения спиртовой 1% и 2%
5	ФС.2.1.0099.18	Желатин
6	ФС.2.1.0130.18	Месульфамид натрия
7	ФС.3.1.0070.18	Метамизол натрия, раствор для внутривенного и внутримышечного введения
8	ФС.2.2.0030.18	Мышьяка триоксид
9	ФС.3.2.0014.18	Сера, мазь для наружного применения

Таблица 2 – Статьи ГФ, использующие йод для создания условий протекания аналитической реакции

№ п/п	Номер статьи	Препарат
1	ОФС.1.7.2.0012.15	Производственные пробиотические штаммы и штаммы для контроля пробиотиков
2	ОФС.1.8.2.0010.18	Количественное определение белка колориметрическим методом с биуретовым реактивом в препаратах крови человека и животных
3	ФС.3.2.0004.18	Йод, раствор для наружного применения спиртовой 3% и 5%
4	ФС.1.2.0018.15	Калия перманганат
5	ФС.2.1.0043.15	Формальдегида раствор. Формальдегид
6	ФС.2.1.0058.18	Аскорбиновая кислота
7	ФС.2.1.0064.18	Бензилпенициллин калия
8	ФС.2.1.0065.18	Бензилпенициллин натрия
9	ФС.2.1.0008.15	Бриллиантовый зелёный
10	ФС.2.1.0079.18	Галлотан
11	ФС.3.1.0018.18	Гидрохлоротиазид, таблетки
12	ФС.2.1.0091.18	Декстроза безводная
13	ФС.2.2.0023.18	Калия бромид
14	ФС.2.1.0106.18	Каптоприл
15	ФС.2.1.0116.18	Кофеин
16	ФС.2.1.0119.18	Лактозы моногидрат
17	ФС.2.1.0003.15	Метамизол натрия
18	ФС.3.1.0071.18	Метамизол натрия, таблетки
19	ФС.2.1.0131.18	Метанамин
20	ФС.2.1.0132.18	Метилтиониния хлорид
21	ФС.2.2.0032.18	Натрия йодид
22	ФС.3.1.0081.18	Норэпинефрина гидротартрат, концентрат для приготовления раствора для инъекций и раствора для инфузий
23	ФС.2.1.0035.15	Сорбиновая кислота
24	ФС.2.1.0177.18	Спиринолактон
25	ФС.2.1.0036.15	Спирт этиловый 95%
26	ФС.2.2.0034.18	Хлористоводородная кислота концентрированная
27	ФС.2.2.0035.18	Хлористоводородная кислота разведённая
28	ФС.2.2.0007.15	Йод

В медицине йод нашёл применение в качестве антисептика местного значения, применяется в качестве маркера для рентгенологических и томографических исследований, а изотоп йод-131 для лучевой терапии при онкологии щитовидной железы [7]. Учитывая потребность организма человека в йоде для синтеза гормонов трийодтиронина и тироксина йод применяют при коррекции гормональной функции при терапии щитовидной железы [6]. Йодат калия – как основной источник йода – активно применяют в пищевой промышленности в качестве пищевой добавки E917.

В ФИФ ОЕИ зарегистрировано 146 методик измерений, количественно определяющих содержание йода или применяющих йод в качестве титранта. В т.ч., 58 для йодометрического титрования веществ и материалов, 5 – для показателя йодного числа нефти и нефтепродуктов, 17 – для контроля активности изотопа йод-131 в атомной

промышленности, экологических и медицинских исследованиях, 13 – биологически активных добавок и минеральных вод и др. Для этих целей (таблица 3) используются несколько сотен типов средств измерений, реализующих методы йодометрического титрования, вольтамперометрии, жидкостной и газовой хроматографии, радиологических исследований, фотометрии, капиллярном электрофорезе, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и др.

Таблица 3 – Анализ методик измерений количественного содержания йода или применяющих йод в качестве титранта

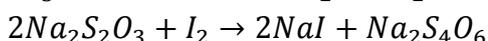
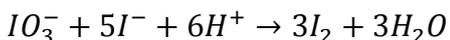
Наименование метода/группы методов анализа	Количество МИ, зарегистрированных в ФИФ	Показатели точности (границы отн. погрешности/расш. неопределённость), %	Типы СИ, зарегистрированные в ФИФ
Йодометрическое титрование	67	0,3-50	78 титраторов
Вольтамперометрия	14	12-46	39 ВА-анализаторов
Радиологические методы	17	40-60	71 анализатор
Жидкостная и газовая хроматография	11	7-18	596 ВЭЖХ и ГХ, вкл. газоанализаторы
Фотометрия	10	8-60	300 спектрофотометров, (искл. АА)
Капиллярный электрофорез	3	13-16	22 системы капиллярного электрофореза, вкл. «Капель-105М»
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	10	3-52	36 МС-ИСП

Стоит отметить, что среди аттестованных методик, основанных на йодометрическом титровании, 14 методик имеют границы относительной погрешности или расширенные неопределённости менее 1%.

1.2 Анализ состояния методов измерений в области количественного определения йода в йодсодержащих соединениях

Титриметрия

Наиболее распространённый в лабораторной практике метод определения массовой доли йодата калия основан на взаимодействии йодата калия с йодидом калия в кислой среде и титровании выделившегося йода тиосульфатом натрия.



Титр раствора тиосульфата натрия предварительно устанавливают по бихромату калия.

Метод описан в [11] как основной для определения количества вещества йодата калия и позволяет достичь относительной погрешности результатов измерений 0,5 % и

расширенной относительной неопределённости результатов измерений при применении модифицированной методики 0,1% (при $k = 2$) [26, 27].

Титриметрический метод анализа признан Консультативным комитетом по количеству вещества – метрология в химии и биологии (далее – КККВ) как относительный первичный метод и без использования стандартных образцов позволяет установить только отношение содержаний определяемого вещества и титранта. Для получения результата измерений массовой доли йодата калия необходимо применение стандартного образца состава бихромата калия, аттестованного по массовой доле основного компонента [26] или иного стандартного образца с установленным содержанием окислителей [28].

Ограничением метода является низкая селективность. Для выполнения измерений в рамках сличений потребуются введение поправок на мешающие примеси (например, бромат-ион) или использовать исходный реактив особой чистоты.

Капиллярный изотахофорез

Капиллярный изотахофорез – разновидность метода капиллярного электрофореза, основанный на зависимости электрофоретической подвижности от концентрации фракции, при которой скорости миграций остаются равными. Метод изотахофореза удобен при количественном определении диссоциирующих кислот и оснований органического происхождения, таких как нуклеотиды, пептиды, биополимеры, аминокислоты и др. Кроме того, метод применим при определении концентраций неорганических солей [29].

Предел обнаружения йодат-иона методом изотахофореза, по данным [30], составил 3,5 мкг/дм³. Показана сопоставимость результатов количественного определения йодата в поваренной соли методом капиллярного изотахофореза и методом окислительно-восстановительного титрования.

Метод не является первичным и требует для калибровки применения стандартного образца состава йодата калия или его растворов.

Методы элементного анализа

Методы элементного анализа, такие как масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектроскопия, нейтронно-активационный анализ успешно применяют при количественном определении малых количеств йода в различных объектах. Для измерений содержания основного компонента указанные методы могут быть применены только с использованием способа «100 % минус сумма примесей» [31].

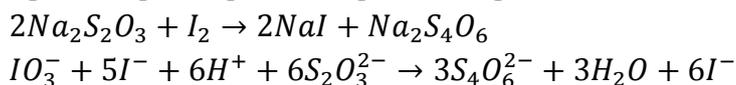
На практике все перечисленные инструментальные методы требуют применения стандартных образцов растворов с аттестованным содержанием определяемого элемента (в частности – йода). Метод нейтронно-активационного анализа допускает неиспользование стандартных образцов, однако точность такого способа согласно [32] достигает от 20 % до 50 %.

Кулонометрическое титрование

В отличие от титриметрии кулонометрическое титрование признано КККВ в качестве первичного метода измерений, что предполагает получение численного значения измеряемой величины без необходимости применения эталона этой величины [33]. В основе кулонометрии лежит измерение количества электричества, израсходованного на протекание электрохимической реакции на электроде.

Определение содержания йодата калия первичным методом кулонометрического титрования является по своей сути модификацией классического титриметрического анализа и предполагает проведения двух этапов – стандартизации тиосульфата натрия

электрогенерированным йодом и титрование йодата калия стандартизованным раствором тиосульфата натрия. При этом протекают реакции



При этом необходимо обеспечить достаточно высокий избыток йодид-ионов в системе во избежание протекания побочной реакции на Pt-аноде с образованием некоторого количества электрогенерированного йодат-иона [34].

Расширенная неопределенность метода кулонометрического титрования находится на уровне 0,02 % [12, 13].

В отличие от титриметрического анализа, метод кулонометрического титрования является прямым первичным методом и не требует калибровки по стандартным образцам [33].

Ограничением метода является необходимость обеспечения 100 % эффективности затраты электричества на генерацию титранта (100 % выход по току) [35], а также низкая селективность метода. Так, наряду с взаимодействием тиосульфата натрия с определяемым ионом будут протекать и побочные реакции с родственными йодату ионам, такими как бромат-ион, хлорат-ион и другими. Также на эффективность генерации оказывают влияние примеси в материале генераторного электрода [118, 36, 37].

Метод определения тиосульфата натрия электрогенерированным йодом известен с середины прошлого века. В ранних работах предлагалось заполнить кулонометрическую ячейку солянокислым раствором йодида калия и деаэрировать потоком углекислого газа. Пробу тиосульфата натрия предлагалось титровать электрогенерированным на Pt-электроде йодом и определять точку конца титрования методом амперометрии с двумя поляризованными электродами (биамперометрии). При этом в ранних работах закладывался обязательным холостой опыт, позволяющий исключить влияние окислителей, находящихся в электролите до проведения аналитического измерения. Так устанавливали титр растворов Fe^{3+} , $Cr_2O_7^{2-}$ и др. соединений используя обратное титрование с добавлением избытка тиосульфата натрия [17].

В описанных процедурах йод предлагают генерировать путём окисления йодид-ионов на Pt-аноде в кислых или щелочных растворах при pH не более 8, например, в ацетатном или фосфатном буферных растворах. Конечную точку титрования как правило предлагают определять методом амперометрии с двумя поляризованными электродами, реже потенциометрически или спектрофотометрически [17].

Известны работы по титрованию йода электрогенерированным Sn (II) из солянокислых растворов хлорида олова. Эффективность выхода по току достигает 100 % при плотности тока вплоть до 80 мА/см² [38].

Также электрогенерированный йод может применяться для определения содержания сурьмы [39].

В настоящее время метод кулонометрического титрования применяют для решения очень широкого круга задач. В открытом доступе находятся большое количество литературных источников, посвященных решению аналитических задач по установлению содержания компонентов в разнообразных объектах: полупроводниковых материалах [40], реактивах [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47], природных и сточных водах [39, 48, 49, 50, 51], рудах, сталях, чугунах, латунях [52, 53, 54, 55] и их расплавах [56], благородных металлах [57, 58, 59, 60], радиоактивных соединений [61, 62, 63], органических веществах и материалах [64,

65, 66, 67, 68, 69, 118], лекарствах [70, 71, 72, 73], биологических материалах и растительного сырья [74, 75, 76, 77, 78, 79]. Разработано множество методик определения содержания воды в различных объектах по методу Карла Фишера [80, 81, 82, 83]. Существенно расширить область применения метода позволили разработки в области применения неводных растворителей, включая смешанные, а также способов генерации не стабильных в обычных условиях титрантов [84, 85, 86, 87, 88, 89, 118]. Метод также применяется и в исследованиях производных единиц величин, зависящих от содержания определяемого компонента, таких как исследования антиоксидантных свойств [91], или исследования активности ионов [92]. В современной практике метод кулонометрического титрования охватывает более 65 элементов и их соединений [15]. Инструментально метод реализован на высшем метрологическом уровне в национальных эталонах и высокоточные установках США, Словакии, России, Японии, Китае, Южной Кореи, Украине, Мексике, Бразилии и с недавних пор в Чехии, Польши, Венгрии и др. [93, 94, 95, 96, 97, 98]

В России метод кулонометрического титрования находит применение в Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 (далее – ГЭТ 176) [16], однако до настоящего исследования высокоточных методик прямого кулонометрического определения йодата калия и прецизионной электрогенерации йода в РФ разработано не было.

Методы йодометрического и йодатометрического титрования были учтены при разработке схемы передачи единицы массовой доли вещества от установки высшей точности УВТ-14-А [15] химическим реактивам, веществам и материалам по реакции окисления-восстановления (рисунок 1) [16]. Схема предполагала передачу единицы методом компарирования с применением стандартного образца состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда, зарегистрированного в Федеральном информационном фонде под номером ГСО 2215-81 [99], и нашла применение в ГОСТ 4202-75 [11]. Однако, по мере решения основных метрологических задач и в связи с развитием науки и техники появилась возможность и необходимость в повышении закладываемой в [11] точности результатов измерений.

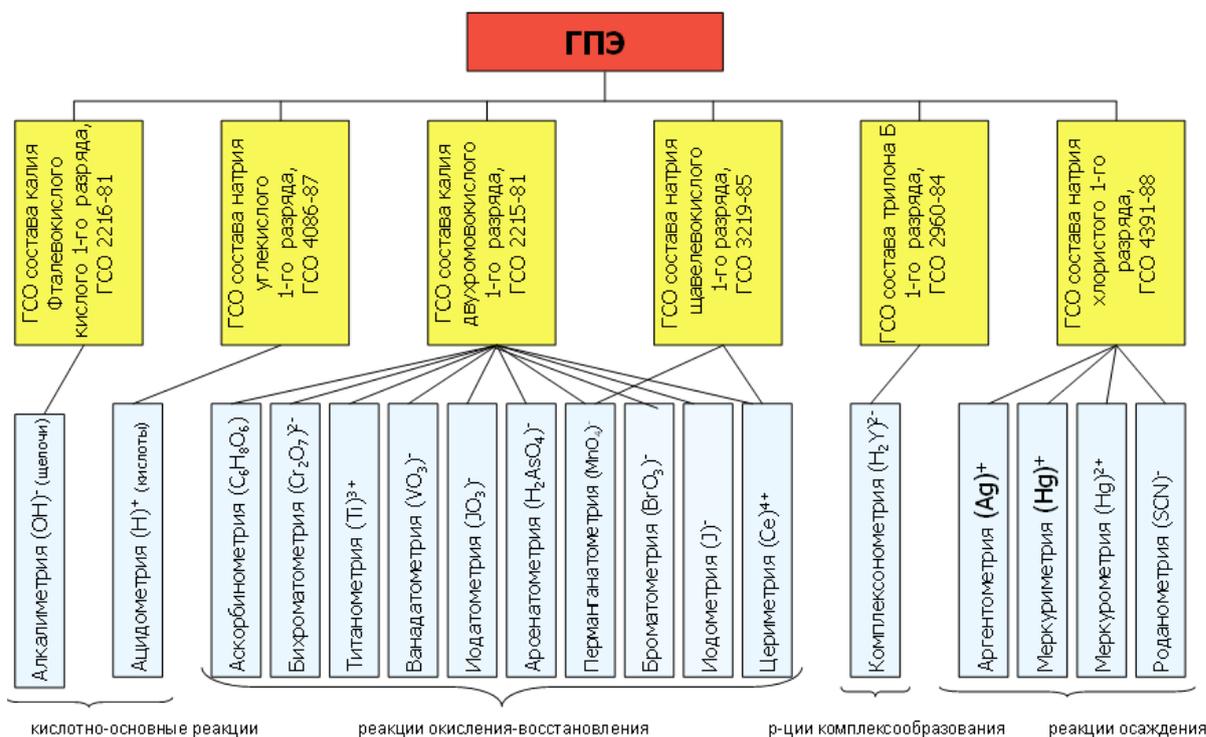


Рисунок 1 – Схема применения стандартных образцов состава чистых химических веществ 1-го разряда в титриметрии по состоянию на 2010 год [16].

Несмотря на все достоинства, прямое применение йода в высокоточном анализе затруднительно в силу нестабильности простого вещества, а также в силу высокой токсичности паров йода. Поэтому в качестве первичного йодсодержащего материала часто применяют йодат калия.

Йодат калия это достаточно стабильное соединение, вступающее во взаимодействие с йодидом калия со стехиометрическим выделением молекулярного йода, что позволяет применить его в качестве основного средства передачи единицы содержания йода от ГЭТ 176 ко вторичным и рабочим эталонам, стандартным образцам и средствам измерений, применяемым в калибровочных, испытательных и научно-исследовательских лабораториях [4].

Йодат калия представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Молярная масса йодата калия составляет 213,9998 г/моль [100], плотность кристаллов 3,93 г/см³.

Йодат калия обладает ярко выраженными окислительными свойствами, проявляемыми в кислой среде с выделением эквивалентного количества молекулярного йода.

Благодаря своим свойствам к стехиометрическому выделению молекулярного йода в определённых условиях, а также относительной стабильности в твёрдом виде йодат калия активно применяют в качестве окислительного титранта для решения широкого круга аналитических задач [4].

В промышленности йодат калия относится к категории многотоннажного производства. В России выпускается по ГОСТ 4202-75.

В медицине и фармацевтике йодат калия используется в препаратах как регулятор синтеза гормона щитовидной железы - тироксина. В пищевой промышленности йодат калия

применяется как основной источник йода в виде пищевой йодированной соли. Йодат калия имеет присвоенный номер E917 в системе нумерации пищевых добавок Евросоюза. Также калиевая соль йодноватой кислоты применяется в качестве добавок в продуктах бытовой химии и иных областях.

Токсичность по СГС: 3 класс (при введении в желудок) [101].

ПДК в воздухе рабочей зоны: не установлена [102].

1.3 Анализ современного состояния парка стандартных образцов для обеспечения измерений в области количественного определения йода в йодсодержащих соединениях

СО на территории РФ

СО состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ) разрабатываются впервые.

Частичным аналогом СО является стандартные образцы состава водных растворов йодата калия, производства ООО «Центр стандартный образцов и высокочистых веществ» (ООО «ЦСОВВ»), г. С.-Петербург. СО имеют индекс (комплект № 29К) и внесены в реестр утверждённых типов стандартных образцов под номерами ГСО 7104-94 – 7106-94. Аттестованной характеристикой СО является массовая концентрации йодата калия, которая определена с границами допускаемых значениями относительной погрешности $\pm 2,0 \%$ при доверительной вероятности 0,95 [103]. Метрологические характеристики СО приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Аналоги разрабатываемому СО состава йодата калия

Номер ГСО	Индекс ГСО	Интервал допускаемых аттестованных значений массовой концентрации йодата калия в ГСО, мг/дм ³
7104-94	29К-1	от 1900 до 2100 включительно
7105-94	29К-2	от 475 до 525 включительно
7106-94	29К-3	от 190 до 210 включительно

Частичный аналогом разрабатываемого СО в части массовой доли йода является стандартный образец состава раствора йода, ГСО 8202-2002, совместного производства ФГУП «УНИИМ» и ОАО «УЗХР». СО представляет собой концентрированный раствор йода по ТУ 6-09-2545-77 или ГОСТ 4159-79 в растворе калия йодида по ГОСТ 4232-74, запаянный в стеклянные ампулы. Объем раствора йода в ампуле таков, что при переведении содержимого одной ампулы в раствор обеспечивается приготовление 1 дм³ раствора йода с молярной концентрацией эквивалента от 0,0970 до 0,1030 моль/дм³, аттестованный с границами допускаемых значений относительной погрешности $\pm 0,3 \%$ (при доверительной вероятности $P = 0,95$) [104].

Частичным аналогом разрабатываемого стандартного образца в области редоксиметрии является стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда, ГСО 2215-81, аттестованный по массовой доле основного компонента, производства УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», со следующими метрологическими характеристиками [99] (таблица 5):

Таблица 5 – Метрологические характеристики ГСО 2215-81 [99]

Наименование аттестованной характеристики	Интервал допускаемых аттестованных значений, %	Значения допускаемой абсолютной расширенной неопределенности аттестованного значения (при $k = 2$), %	Границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P = 0,95$) %
Массовая доля бихромата калия, %	от 99,950 до 100,000	0,030	$\pm 0,030$

1.4 Анализ калибровочных и измерительных возможностей зарубежных НМИ в области количественного определения йода в йодсодержащих соединениях

Руководствуясь Соглашением о взаимном признании национальных измерительных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами [105], под руководством Международного Комитета мер и весов была создана база данных калибровочных и измерительных возможностей (далее – СМС). База данных создавалась с целью обеспечить централизованное хранение и доступ к данным наилучших измерительных возможностей НМИ стран-подписантов, подтверждённые посредством положительного участия в рамках соответствующих международных ключевых или дополнительных сличений.

Исходя из анализа базы данных СМС [106], можно сделать вывод о наличии калибровочных и измерительных возможностей в области измерения окислителей в пересчёте на йодат калия в йодате калия высокой чистоты у следующих национальных метрологических институтов (см. таблицу 6).

Таблица 6 – Калибровочные и измерительные возможности (СМС) НМИ в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия в йодате калия высокой чистоты

НМИ	Страна	Диапазон измерительной возможности по определению массовой доли, %	Относительная расширенная неопределённость	Дата подтверждения
INMETRO*	Бразилия	от 99,5 % до 100 %	0,1 %	11.04.2021
NIM	Китай	от 99,5 % до 100 %	от 0,02 % до 0,2 %	20.01.2016
NMIJ	Япония	от 99,9 % до 100 %	от 0,014 % до 0,02 %	19.06.2014
SMU*	Словакия	от 99,8 % до 100,01 %	от 0,011 % до 0,015 %	30.06.2022
VNIIM-UNIIM*	Россия	от 99 % до 100,1 %	от 0,014 % до 0,02 %	23.09.2021

При этом следует отметить, что на момент начала диссертационного исследования НМИ, отмеченные (*), подтверждёнными СМС не обладали. Данные строки были ими получены в результате доказательства степени эквивалентности их измерительных систем национальным эталонам других государств в рамках международных ключевых сличениях

ССQM-K152 “Assay of potassium iodate”, инициированными, организованными и проведёнными УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в период с 2018 по 2020 гг. в рамках настоящего диссертационного исследования. Подробная информация об инициировании, организации, проведении и результатах сличений приведена в Главе 3 настоящего диссертационного исследования.

СО состава йодата калия (CRM, SRM) иностранных производителей

В мировой практике широко распространено применение стандартных образцов состава чистых химических веществ. Производством стандартных образцов в ранге Certified Reference Material (CRM) и Secondary Standard состава йодата калия занимается несколько научно-исследовательских организаций. К номенклатуре стандартных образцов состава йодата калия иностранного производства можно отнести следующие СО:

- GBW06110 Potassium Iodate (Oxidimetric Standard), производства NIM, Китай. Чистое вещество с массовой долей йодата калия 99,97 % установленной методом кулонометрического титрования с расширенной неопределённостью 0,02 %. Поставляется фасовкой по 50 г. [107].

- 3006-a Potassium Iodate, CRM производства NMIJ, Япония, установлен методом кулонометрического титрования. Аттестованные значения СО варьируются от 99,9 % до 100,1 % от партии к партии и устанавливаются методом кулонометрического титрования с абсолютной расширенной неопределённостью не более 0,02 % при коэффициенте охвата $k = 2$. Образец поставляется в стеклянных флаконах фасовкой по 25 г. [108]

- CRM A08 Potassium iodate, CRM производства SMU, Словакия, с установлением аттестованного значения методом кулонометрического титрования. Аттестованное значение 100,00 % установлено с расширенной неопределённостью ($k = 2$) 0,019 %. Образец поставляется в стеклянных флаконах фасовкой по 20 г. [109]

- Potassium iodate (лот 60386), CRM BAM, Германия, с прослеживаемостью к NIST SRM Potassium dichromate 136f. Массовая доля основного компонента – йодата калия составляет 99,95 % определена с абсолютной расширенной неопределённостью (при $k = 2$) 0,09 %. Аттестованное значение установлено методом объёмного титрования с применением NIST SRM Potassium dichromate 136f и раствора тиосульфата натрия в качестве компаратора [26].

- Potassium iodate (продукт 1.02404, лот № 222404R), вторичный стандарт производства Supelco, Германия, под брендом Certipur® с прослеживаемостью к NIST SRM Potassium dichromate 136f. Метод передачи: объёмное титрование с помощью компаратора. Массовая доля основного компонента – йодата калия составляет 99,74 % установлена с абсолютной расширенной неопределённостью (при $k = 2$) 0,10 % [27].

- Potassium iodate solution (лот 1.60335), раствор производства Supelco, Германия, с концентрацией йодата калия 0,01665 моль/дм³ с абсолютной расширенной неопределённостью (при $k = 2$) 0,00005 моль/дм³ и прослеживаемостью до Potassium iodate (CRM). Аттестованное значение установлено посредством объёмного потенциометрического титрования. Поставляется фасовкой по 1 дм³ [28].

- Potassium Iodate [CRM], Distributor: 160-24991, Barcode No 4987481623118. СО производится FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Япония, и поставляется фасовкой по 50 г. Массовая доля йодата калия не менее 99,95 % [110].

Список выпускаемых СО состава йодата калия иностранными производителями не является полным и может быть расширен за счёт номенклатуры СО локальных

производителей, не являющимися национальными метрологическими институтами. Однако, учитывая сложность языковой локализации, логистики и информационного сопровождения данные образцы не представляют для исследования значимого интереса, т.к. не могут обладать высокой точностью и/или свойством метрологической прослеживаемости одновременно.

Выводы по главе 1, постановка цели и задач исследования

Выполненный анализ состояния методов и средств измерений в области определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей (в т.ч. йода) и восстановителей титриметрическими и инструментальными методами анализа, а также процедур передачи соответствующих единиц от ГЭТ 176 рабочим эталонам и средствам измерений позволяет поставить задачи и цели диссертационного исследования

Целью диссертационной работы становится:

Уменьшение относительной расширенной неопределённости передачи единицы массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода от ГЭТ 176 потребителям в 10 раз усовершенствованием методики определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования посредством реализации процедур прямого и обратного титрования электрогенерированным йодом.

Задачами исследования выделены:

1 Анализ литературных источников в области определения массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей (в т.ч. йода) и восстановителей титриметрическими и инструментальными методами анализа, а также процедур передачи соответствующих единиц от ГЭТ 176 средствам измерений.

2 Научное обоснование способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия для снижения относительной неопределённости аттестованных значений массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода в стандартных образцах.

3 Совершенствование математической модели измерений содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом для учёта влияния инструментальных и химических факторов, возникающих при протекании целевой химической реакции и при применении предложенного способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия, для уменьшения стандартной неопределённости типа В результата измерений массовой доли йодата калия не менее чем до 0,01 %.

4 Научное обоснование принципов построения кулонометрической ячейки, реализующей предложенный способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном вводе пробы и электрогенерации титранта, для последующей валидацией теории, модели и методики измерений.

5 Разработка на основе совершенствованной математической модели и реализации способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса измерений методики определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом.

6 Доказательство эквивалентности ГЭТ 176, реализующего разработанную методику определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом, национальным эталонам НМИ других государств

посредством проведения международных ключевых сличений по количественному определению окислителей в пересчёте на йодат калия.

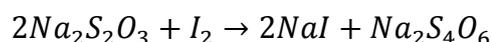
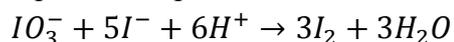
7 Разработка, испытания и внедрение стандартных образцов состава йодата калия и кофеина с применением разработанной методики количественного определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом с прослеживаемостью до ГПЭ, для передачи единицы массовой доли компонента потребителям.

ГЛАВА 2. Разработка методики определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом

2.1 Совершенствование модели измерений количественного определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом

Кулонометрическое титрование электрогенерированным йодом

Наиболее распространённый в лабораторной практике метод количественного определения йодата калия основан на взаимодействии йодата калия с йодидом калия в кислой среде и титровании выделившегося йода тиосульфатом натрия.



Титр раствора тиосульфата натрия при этом предварительно устанавливают по бихромату калия.

Метод описан в [11] как основной для определения количества вещества йодата калия и позволяет достичь относительной погрешности результатов измерений 0,5 %.

Основными источниками неопределённости при описанной методике являются стандартные неопределённости, связанные с:

- определением титра тиосульфата натрия;
- дозированием титранта;
- стабильностью полупродуктов реакции в системе;
- определением точки конца титрования;
- примеси определяемого вещества в исходных реактивах;
- влияние кислорода воздуха.

Метод кулонометрического титрования позволяет генерировать титрант непосредственно в реакционной среде, что исключает необходимость его стандартизации [15]. Количество вещества сгенерированного титранта при этом оценивается по закону Фарадея, устанавливающего прямую зависимость между количеством электричества, пропущенного через генераторный электрод и количеством вещества, сгенерированного под воздействием пропускания электрического тока, по формуле

$$v = \frac{Q}{z \cdot F}, \quad (1)$$

где Q – количество электричества, затраченного на проведение электрохимической реакции, Кл;

z – число электронов, участвующих в реакции на Pt-электроре;

F – постоянная Фарадея, составляющая 96485,33289 Кл/моль) [111].

Свойственная титриметрическим методам анализа сложность с дозированием титранта при определении точки конца титрования (далее – ТКТ) решается за счёт возможности очень точной подачи микропорций электричества при кулонометрическом титровании, что также снижает неопределённость установления ТКТ.

Определение точки конца титрования в кулонометрическом титровании может осуществляться тем же способами, что и при титриметрическом анализе, однако на

практике предпочтение отдаётся наиболее чувствительным инструментальным методам [15], таким как:

– потенциометрия – выходной сигнал представляет собой разность потенциалов между чувствительным к определяемому иону индикаторным электродом и электродом сравнения. Зависимость между концентрацией целевого иона и потенциалом индикаторного электрода описывается уравнением Нернста. Массив данных, полученных в результате титрования, математически обрабатывается как полином третьей степени методом наименьших квадратов с последующим определением ТКТ при приравнении второй производной к нулю.

– (би)амперометрия – выходной сигнал представляет собой электрический ток, возникающий между индикаторным электродом и электродом сравнения для амперометрии и между двумя индикаторными электродами для биамперометрии в результате протекания на контактной поверхности индикаторной электрохимической реакции при наложении постоянной разности потенциалов. Массив данных обрабатывается методом наименьших квадратов на двух участках до и после роста индикаторного тока, а ТКТ определяется как точка пересечения линейных характеристик.

– фотометрия – выходной сигнал представляет собой относительное светопоглощение анализируемым раствором индикаторного светового потока. Обработка массива данных и определение ТКТ осуществляется аналогичным амперометрическому титрованию образом.

Определение количества электричества, Q , осуществляется как произведение силы генераторного тока на время генерирования по формуле

$$Q = I_{\text{ген}} \cdot t, \quad (2)$$

где t – время электролиза, с;

$I_{\text{ген}}$ – сила генераторного тока, А, установленное по падению напряжения на прецизионном резисторе по формуле

$$I_{\text{ген}} = \frac{U}{R}, \quad (3)$$

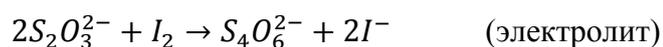
где U – падение напряжения на резисторе, В;

R – сопротивление прецизионного резистора, Ом.

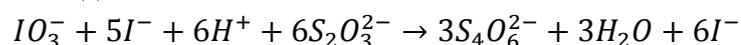
Определение содержания йодата калия методом кулонометрического титрования необходимо осуществлять в два этапа – стандартизация тиосульфата натрия и титрование йодата калия.

При этом в кулонометрической ячейке протекают следующие реакции:

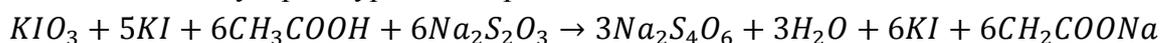
1) Стандартизация тиосульфата натрия



2) Титрование йодата калия



Общее молекулярное уравнение реакции имеет вид



Модель измерений для определения одностадийных процессов описана в [16] и справедлива для жидких и твёрдых веществ и материалов, а также учитывающая

инструментальные и ряд химических факторов. Однако несмотря на то, что процедура измерений тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия электрогенерированным йодом несёт те же описанные в [16] инструментальные источники неопределённостей, всё же требует учёта дополнительных химических факторов, связанных с особенностями протекания химической реакции и поведением реагентов и продуктов реакции в системе. К таким факторам относятся частичное кислотное разложение тиосульфат-ионов, самопроизвольная фотогенерация йода из раствора йодид-ионов, а также испарение молекулярного йода.

Таким образом, расчёт содержания тиосульфата натрия, моль/кг, определяют по закону Фарадея с учётом инструментальных и химических вкладов в неопределённость по модифицированной модели

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{U/R \cdot t}{z \cdot F \cdot m_{Na_2S_2O_3}} \cdot \delta_{\bar{C}_{Na_2S_2O_3}} \cdot \delta_{\text{прим}} \cdot \delta_{\text{Ag}} \cdot \delta_{\text{дтио}} \cdot \delta_{\text{диф}} \cdot \delta_{I_2\text{фото}} \cdot \delta_{\text{герм}}, \quad (4)$$

где U – напряжение генераторного электрического тока, А;

R – эталонное сопротивление, Ом;

t – время генерирования, с;

$m_{Na_2S_2O_3}$ – масса навески раствора тиосульфата натрия, г.

$\delta_{\bar{C}_{Na_2S_2O_3}}$ – ошибка измерений, обусловленная повторяемостью показаний ГЭТ 176 при измерении содержания тиосульфата натрия, моль/кг ();

$\delta_{\text{прим}}$ – ошибка измерений, обусловленная частичным влиянием электроактивных примесей в применяемых химических реактивах и электролите на их основе, моль/кг.

δ_{Ag} – ошибка измерений, обусловленная наличием примесных количеств кислорода в инертном газе, поступающих в реакционную среду при постоянной продувке рабочей камеры, моль/кг.

$\delta_{\text{дтио}}$ – ошибка измерений, обусловленная частичным кислотным разложением избытка тиосульфата натрия, моль/кг;

$\delta_{\text{диф}}$ – ошибка измерений, обусловленная частичной диффузией молекул йода во вспомогательную камеру, моль/кг;

$\delta_{I_2\text{фото}}$ – ошибка измерений, обусловленная самопроизвольной фотогенерацией йода из раствора йодида калия в кислой среде, моль/кг;

$\delta_{\text{герм}}$ – ошибка измерений, обусловленная не полной герметичностью кулонометрической ячейки и частичным захватом кислорода воздуха, самопроизвольно вступающего в реакцию с йодид-ионами с образованием молекулярного йода в кислой среде, моль/кг;

При оценке стандартных неопределённостей, обусловленных ошибками измерений, связанными с влиянием химических факторов математическое ожидание принималось равным нулю.

Расчёт массовой доли йодата калия, %, требует модифицирования описанной в [16] модели измерений учётом второй стадии измерений с появлением дополнительных составляющих. Такими составляющими становятся содержание тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия, которое устанавливается по (4), а также масса навески раствора тиосульфата натрия.

Расчёт массовой доли йодата калия, %, при этом проводится по сводной модифицированной модели закона Фарадея и титриметрического определения компонента

по избытку титранта с учётом инструментальных и химических вкладов в неопределённость

$$A_{KIO_3} = \frac{\frac{1}{6} \cdot M_{KIO_3} \cdot \left(C_{Na_2S_2O_3} \cdot m_{Na_2S_2O_3} - \frac{U/R \cdot t}{n \cdot F} \right) \cdot 100}{m_{KIO_3}} \cdot \delta_{A_{KIO_3}} \cdot \delta_{\text{прим}} \cdot \delta_{\text{Ар}} \cdot \delta_{\text{дтио}} \cdot \delta_{\text{диф}} \cdot \delta_{I_2\text{фото}} \cdot \delta_{\text{гер}} \quad (5)$$

где M_{KIO_3} – молярная масса йодата калия, равная 213,9998 г/моль [100];

m_{KIO_3} – масса навески йодата калия, г;

$\delta_{A_{KIO_3}}$ – ошибка измерений, обусловленная повторяемостью показаний ГЭТ 176 при

измерении массовой доли йодата калия, моль/кг.

$1/6$ – коэффициент, учитывающий количество молей $Na_2S_2O_3$, вступающих в реакцию с 1 молем KIO_3 .

Исходя из вышеописанного, следует сделать вывод, что применение метода кулонометрического титрования решает ряд задач по повышению точности количественного определения окислителей и восстановителей с помощью электрогенерированного йода, однако требует применения уточнённых моделей измерений (4) и (5), а также поиска оптимальных параметров методики измерений, в том числе:

- установление эмпирических значений минимальной порции количества электричества, применимого для установления ТКТ в измерительной системе;

- определение оптимальных параметров силы генераторного тока и времени генерирования вблизи ТКТ;

- определение оптимальных значений времени генерирования и силы генераторного тока по упрощённой модели на 1 г условной пробы (без химических факторов);

- оценка химических факторов;

- определение оптимальных значений массы и концентрации пробы раствора тиосульфата натрия при оптимальном генераторном токе и зависящем времени генерирования с учётом влияния химических факторов;

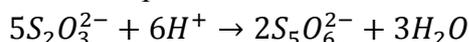
- определение оптимальных значений массы и концентрации пробы раствора тиосульфата натрия при определении массовой доли йодата калия при зависящем значении массы навески йодата калия с учётом влияния химических факторов.

2.2 Научное обоснование применения способа «совместного приливания» для определения содержания окислителей и восстановителей электрогенерированным йодом

Обоснование выбора режима ввода титранта

Одними из самых сложных к устранению химических факторов в кулонометрическом титровании являются миграция титранта и определяемого вещества в пространство вспомогательной камеры, а также химическая, фотохимическая, термическая и др. виды стабильности реагентов в рабочем электролите в процессе титрования.

В случае с определением тиосульфата натрия и йодата калия, необходимо учитывать особенности обоих компонентов. Так, тиосульфат-ион оказывается неустойчив в кислой среде, в то время как для реакции йодат-иона с йодид-ионом требуется присутствие существенного количества ионов водорода.



Таким образом, электролит и режим ввода пробы для проведения измерений методом кулонометрического титрования должны быть подобраны таким образом, чтобы обеспечить достаточное и стабильное количество ионов водорода и иодид-ионов, а также обеспечить сохранность реагентов.

Д-р Ма в исследованиях [12] применяет 0,5М ацетатный буферный раствор с 4,5 рН для облегчения протекания электрохимической реакции генерации йода и вводит пробу тиосульфата натрия после генерации титранта. Сохранность электрогенерированного йода при этом обеспечивается тщательным затенением ячейки, остановкой перемешивания и охлаждением электролита до 4 °С. Д-р Асакаи в [13] предлагает использовать фосфатный буферный раствор вместо ацетатного с уровнем кислотности от 6,6 рН до 6,8 рН и генерировать титрант после введения пробы тиосульфата. Таким образом практически исключается ошибка, связанная с потерей йода в силу малой его текущей концентрации, и снижается потеря тиосульфат-ионов в результате кислотного разложения. Оба подхода имеют свои сильные и слабые стороны.

Однако в ходе исследования было предложено исключить избыток обоих реагентов, применив метод «совместного приливания». Метод заключается в пошаговом, капля за каплей, добавлении пробы тиосульфата натрия по мере генерирования йода так, чтобы не образовывался значимый избыток ни одного, ни второго реагента.

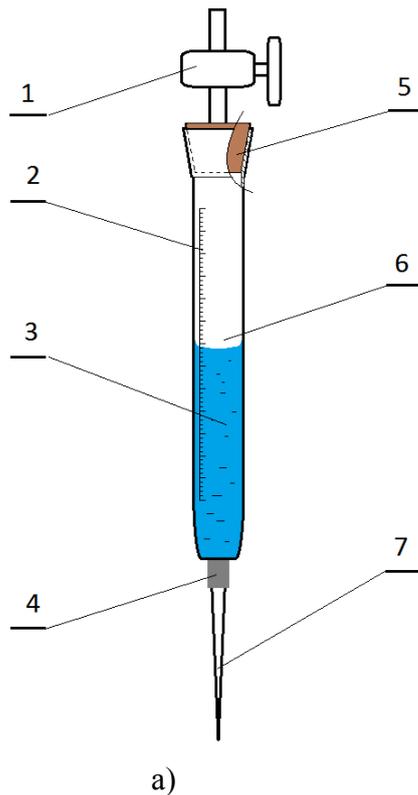
Реализация ввода пробы

Ввод титранта реализован в ручном и в полуавтоматическом режимах.

Определение массы введённой пробы в обоих режимах оценивается по разности двух взвешиваний, выполненных до и после ввода пробы на лабораторных аналитических весах.

В качестве электролита выбран раствор йодида калия с концентрацией 0,5 моль/дм³, приготовленный на ацетатном буферном растворе с концентрацией 0,5 моль/дм³ и с рН = 4,4-4,6. Установлено, что электролит рабочей камеры чувствителен к воздействию кислорода воздуха, поэтому электролит необходимо готовить непосредственно перед началом измерений и вести работу в атмосфере инертного газа. Схема кулонометрической ячейки и состав аналитического оборудования, применяемого при исследовании, приведён в следующих разделах.

Полуавтоматический режим подачи жидкой пробы основан на применении специально сконструированной весовой бюретки и программируемой системы пневматического нагнетания давления. Схема и внешний вид весовой бюретки приведены на рисунке 2.



а) б)
 Рисунок 2 – Схема (а) и внешний вид (б) весовой бюретки
 1 – запорный кран, 2 – информационная шкала объёма титранта, 3 – проба,
 4 – уплотнитель для крышки ячейки, 5 – уплотнитель, 6 – корпус бюретки,
 7 – полимерный наконечник.

Система пневматического нагнетания давления реализована на основе поршневой автоматической бюретки Titronic T110 Plus с программируемым прецизионным тактовым приводом поршня.

Схема подачи пробы приведена на рисунке 3.

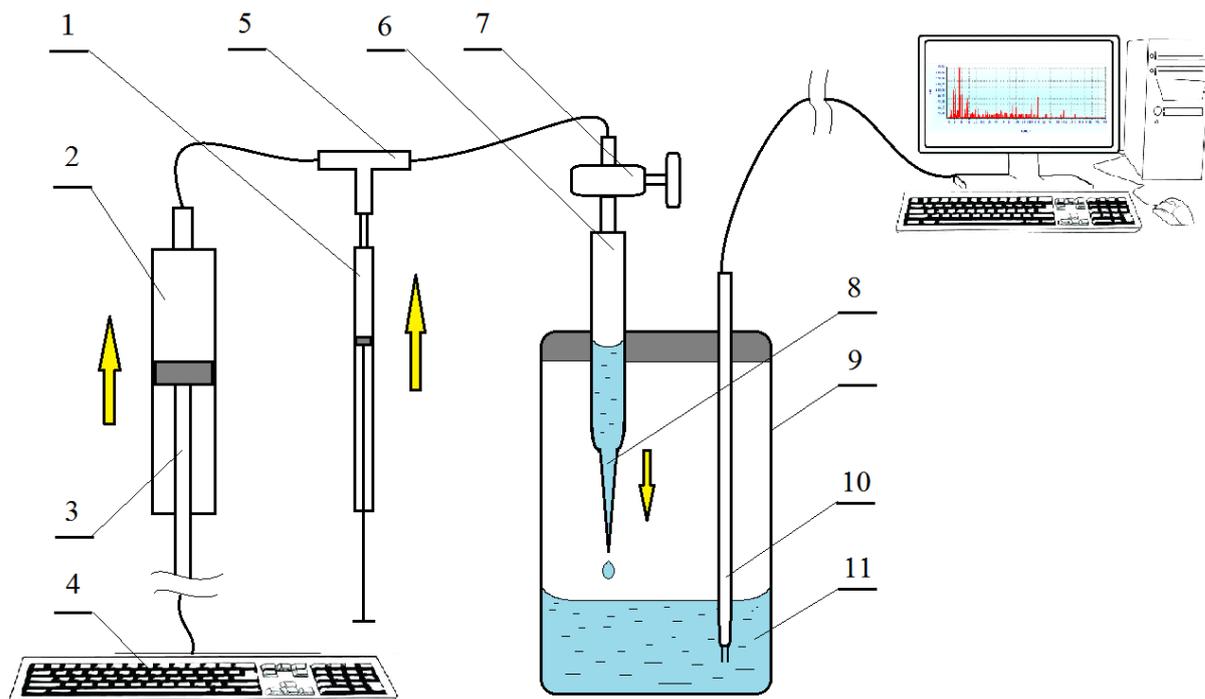


Рисунок 3 – Схема автоподачи пробы

1 – Система ручной коррекции давления, 2 – рабочий цилиндр нагнетателя, 3 – нагнетательный поршень, 4 – средство управления поршнем, 5 – тройник, 6 – весовая бюретка, 7 – запорный кран, 8 – проба, 9 рабочая камера кулонометрической ячейки, 10 – система индикации, 11 – рабочий электролит.

Открывают запорный кран (7) и наполняют весовую бюретку (6) раствором пробы так, чтобы наконечник остался пустым. Взвешивают бюретку в вертикальном положении на аналитических весах. Далее закрывают запорный кран (7) и помещают бюретку (6) над электролитом (11) рабочей камеры кулонометрической ячейки (9). Бюретку (6) соединяют с тройником (5) гибкой упругой соединительной трубкой. К тройнику (5) аналогичной трубкой присоединяют цилиндр нагнетателя (2) и прямым соединением шприц системы ручной коррекции давления (1). Перед открытием крана (7) оттягивая поршень системы (1) стравливают избыточное давление в системе нагнетателя, появляющееся в результате присоединения трубок. Далее открывают кран (7). При этом возможно затягивание 1-2 пузырьков инертного газа в объём бюретки (6). Система ввода пробы готова к работе.

С помощью клавиатуры (4) вводят необходимый для введения объём пробы, а также скорость её подачи. Скорость подачи пробы устанавливают эмпирически перед серией измерений. Она зависит от факторов концентрации основного вещества в пробе, давления инертного газа в объёме рабочей камеры ячейки, потерь давления на сочленениях системы подачи пробы, параметров электрогенерации, сжимаемости воздуха в объёме цилиндра нагнетателя, зависящей в свою очередь от параметров окружающей среды и др.

С помощью клавиатуры (4) и управляющего программного обеспечения ЭУ КТ ГЭТ 176-2019 одновременно запускается подача пробы и электрогенерация титранта в соответствии с применяемой методикой. С помощью системы индикации (10) фиксируется избыток титранта в реальном времени с построением соответствующей зависимости. При необходимости коррекции равновесия в сторону увеличения количества титранта или

пробы, проводится коррекция давления в системе подачи пробы в меньшую или большую сторону соответственно с помощью вспомогательного поршня системы (1) в ручном режиме.

Режим нашёл применение при измерении количества вещества тиосульфата натрия электрогенерированным йодом. Типичная характеристика величины индикаторного сигнала от времени генерирования, $U_{ind}(t)$, при определении содержания тиосульфата натрия приведена на рисунке 4.

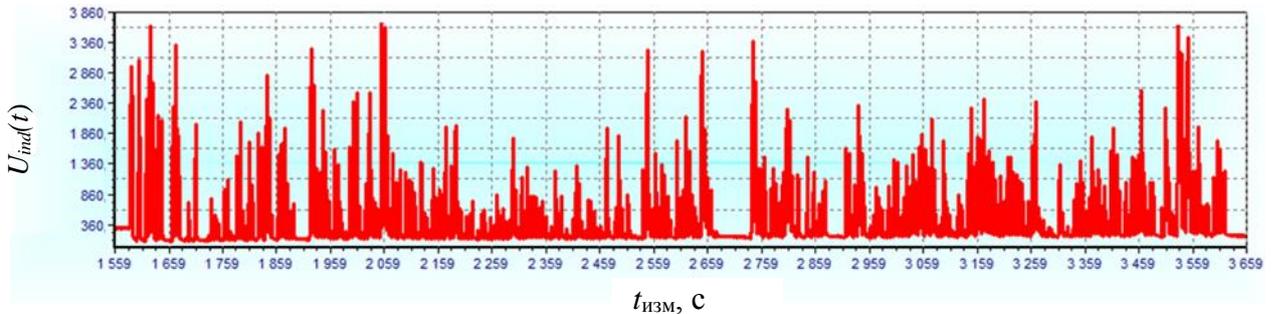


Рисунок 4 – Типичная картина показаний индикаторной системы во время основного генерирования титранта при определении тиосульфата натрия

На рисунке 4 каждый пик индикаторного сигнала свидетельствует о появлении избытка I_2 в растворе в результате постепенного растворения твёрдой пробы исследуемого вещества и протекании реакции $I_2 \leftrightarrow 2I^-$ на платиновых индикаторных электродах. Данный сигнал является руководством к подаче новой порции титранта, уравнивающей систему вблизи точки эквивалентности. В результате чего избыток I_2 исчезает и индикаторный сигнал возвращается до фонового уровня. При этом единомоментное количество молей I_2 в каждом пике не превышает 1/1000 от общего числа молей выделившегося в процессе растворения пробы йода. Общее число вводимых порций титранта варьируется в диапазоне от 500 до 600 порций [112].

Ручной режим подачи жидкой пробы основан на применении полимерного шприца с твёрдым поршнем, изготовленного из инертных материалов, и нашёл применение при определении массовой доли йодата калия. Шприц располагается в специально оборудованном отверстии крышки ячейки, при условии сохранения герметичности. Подача пробы осуществляется в ручном режиме посредством плавного давления оператором на поршень. Сигналом к увеличению/уменьшению интенсивности давления служит рост/падение индикаторного тока. Типичная характеристика величины индикаторного сигнала от времени измерения, $U_{ind}(t)$, по мере растворения пробы йодата калия при его титровании раствором тиосульфата натрия представлены на рисунке 5.

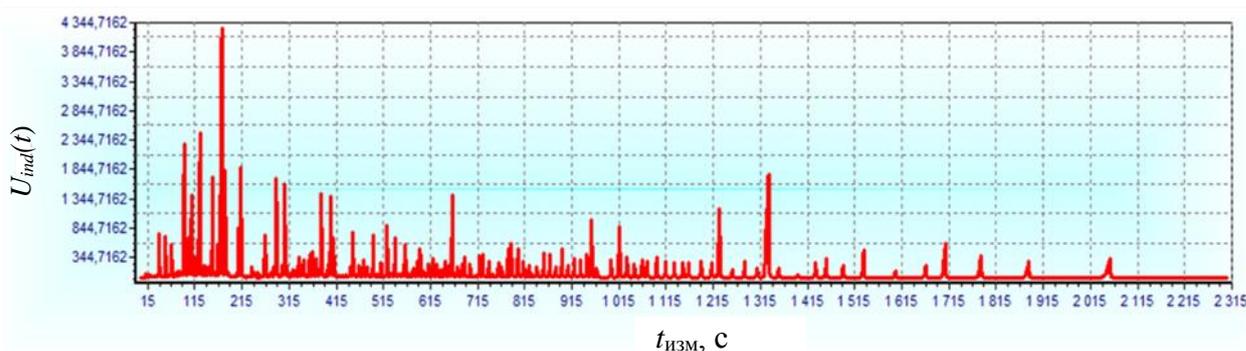


Рисунок 5 – Типичная картина показаний индикаторной системы во время основного генерирования титранта при определении йодата калия

При этом осуществляется интенсивный ввод титранта на первых минутах титрования с последующим постепенным замедлением скорости подачи титранта, связанным с замедлением кинетики процесса выделения молекул иода в системе по мере завершения растворения пробы.

Предполагается возможность создания полностью автоматического режима ввода титранта с организацией обратной связи между приводом системы ввода пробы и индикаторной системой (10). Ожидается, что автоматический ввод пробы позволит сократить время анализа, а также исключить человеческий фактор, являющийся главной причиной сбоев в анализе и потере результатов измерений. Для реализации системы ввода пробы с обратной связью требуется проведение дополнительных научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ.

Учитывая, что потеря вещества в процессе побочной реакции находится в прямой зависимости от количества избытка этого вещества в реакционной среде, и об эффективном уменьшении единовременного избытка каждого из участвующих в измерении веществ в реакционной среде посредством применения подхода «совместного приливания», можно утверждать, что применяемый подход позволил свести к минимуму факторы миграции реагентов во вспомогательную камеру, потери избытка молекулярного йода в результате массопереноса в токе инертного газа, а также разложения избытка тиосульфата натрия, с которыми сталкивались исследователи национальных метрологических институтов других стран.

Факторы влияния неисключённых избытков молекулярного йода и тиосульфата натрия в процессе измерений описаны и приведены в следующих разделах второй главы диссертации, описывающих оценку неопределённости химических факторов.

Применение способа «совместного приливания» позволило сократить скорость диффузии реагентов во вспомогательную камеру кулонометрической ячейки, протекающей по Первому закону Фика (6), за счёт снижения градиента концентраций на границе раздела фаз.

$$V_i = DS \frac{\partial C_i(x, \tau)}{\partial x}, \quad (6)$$

где V_i – скорость диффузии в i -м состоянии системы, моль/с.

D – коэффициент пропорциональности;

S – площадь поверхности мембраны, см²;

C_i – концентрация компонента в i -м состоянии системы, моль/дм³.

Исходя из известных значений концентрации йода при парциальном введении и при введении массы навески йодата калия 0,15 г, отношение скоростей диффузии обретаёт вид

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\left(DS \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \right)}{\left(DS \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \right)} = \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial C_2(x, \tau)} = \frac{6,9 \cdot 10^{-4}}{5,7 \cdot 10^{-6}} = 121,46 \quad (7)$$

Таким образом, скорость диффузии йода через полупроницаемую мембрану из токопроводящего геля при применении способа совместного приливания снижается более чем в 120 раз.

Применяемое оборудование

Для стандартизации тиосульфата натрия и определения йодата калия применяли эталонную установку, реализующую метод кулонометрического титрования, входящую в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019.

Принципиальная схема эталонной установки, реализующей метод кулонометрического титрования (ЭУ КТ) впервые опубликована в [112] и приведена на рисунке 6.

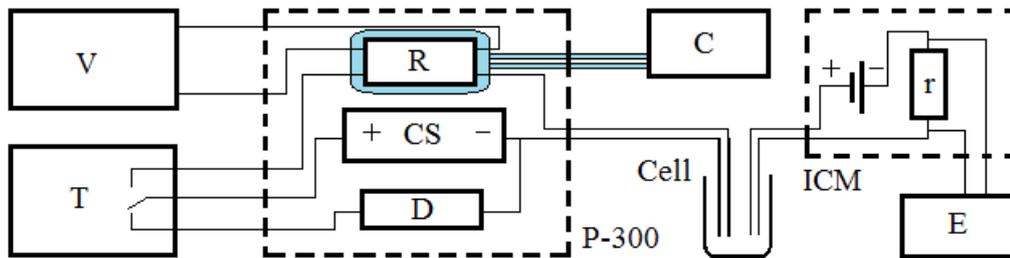


Рисунок 6 – Схема установки, реализующей метод кулонометрического титрования ГЭТ 176 [112]

Как описано в [112]: «Генераторный ток подавали с прецизионного высокостабильного источника тока (CS) П-300 (УНИИМ, Россия) на кулонометрическую ячейку (Cell). Силу тока контролировали по падению напряжения на термостатированном с помощью термостата (C) NanoTherm3 ($\pm 0,1$ °C, ThermoTek, США) эталонном резисторе (R) VFZP4ZT (10 Ом, Vishay Precision Group, США) с помощью прецизионного мультиметра (V) 34470A (Keysight Technologies, США). Время генерирования тока контролировали синхронизированным частотомером (T) 53131A (Agilent Technologies, США). В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали две стандартные платиновые сетки с площадью поверхности не менее 80 см². Система биамперометрической индикации точки конца титрования представлена в виде модуля индикаторного тока (ICM) МИТ (УНИИМ, Россия), включающего в себя источник постоянного электрического напряжения (+/-) и вспомогательный резистор (r), номиналом 1 МОм, а также анализатора жидкости (E) «Эксперт-001-1» (Эконикс-Эксперт, Россия) и двух платиновых игольчатых электродов, запаянных в один корпус [112].

Массу навесок раствора тиосульфата натрия и йодата калия определяли на электронных лабораторных весах CP225D ($\pm 0,00014$ г, Sartorius, Германия) и ME-5 ($\pm 0,000008$ г, Sartorius, Германия) соответственно» [112].

Измерения массовой доли йодата калия проводили с применением двухкамерной кулонометрической ячейки вертикального типа с рабочим объёмом 100 см^3 , оснащённую системой ввода жидкой пробы на основе принципа «совместного приливания», системой продувки инертным газом и системой индикации точки конца титрования. Схема ячейки описана в [113] и приведена на рисунке 7. Внешний вид кулонометрической ячейки приведён на рисунке 8.

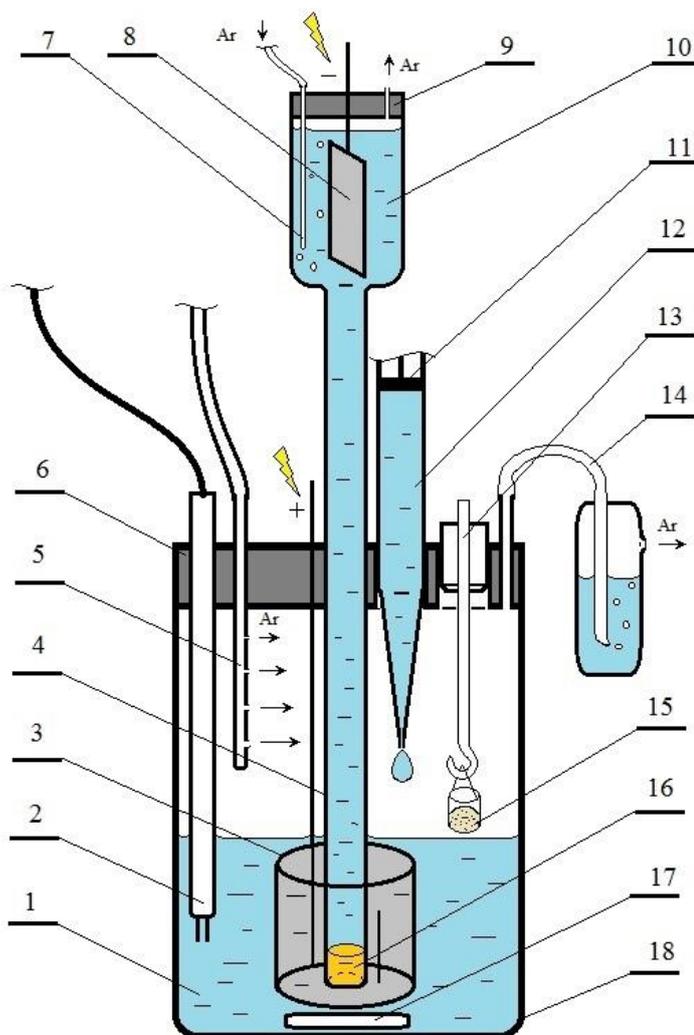


Рисунок 7 – Схема кулонометрической ячейки [113]

- 1 – анолит; 2 – индикаторные электроды; 3 – генераторный электрод;
 4 – вспомогательная камера; 5 – распределитель потока аргона; 6 – крышка ячейки;
 7 – барботёр вспомогательной камеры; 8 – вспомогательный электрод; 9 – крышка
 вспомогательной камеры; 10 – катодит; 11 – система ввода жидкой пробы с обратной
 связью; 12 – жидкая проба ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$); 13 – система ввода твёрдой пробы;
 14 – газотводящая трубка с гидрозатвором; 15 – навеска твёрдой пробы (KIO_3);
 16 – агаровая мембрана; 17 – магнитный мешалник; 18 – рабочая камера.



Рисунок 8 – Внешний вид кулонометрической ячейки

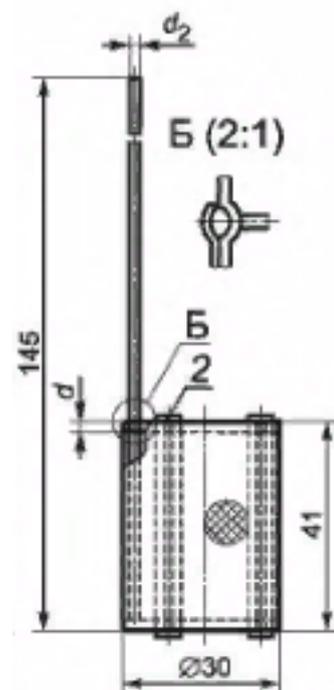


Рисунок 9 – Схема Pt-электрода 300-3 по ГОСТ 6563

Генераторным и вспомогательным электродами служат платиновые сетки 300-3 по ГОСТ 6563 (рисунок 9). Катодное и анодное пространства разделяет агар-агаровая гелевая пробка, диаметром 8 мм и высотой 18 мм, при соблюдении требований токопроводности [112].

Точку конца титрования определяли методом амперометрии с двумя поляризованными игольчатыми Pt-электродами, длиной 5 мм каждый, запаянных в один корпус, модуля индикаторного тока МИТ, а также анализатора жидкости в режиме «вольтметр» (Рисунок 6) [112]. На индикаторные электроды подавалась разность потенциалов 0,135 В в соответствии с рекомендациями [12].

Реактивы

В ходе исследований применялись следующие вещества и химические реактивы

Калий йодистый квалификации «х.ч.» по ГОСТ 4232;

Калия йодноватокислый (исследуемый образец);

Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный по ГОСТ 27068, раствор с концентрацией 0,5 моль/дм³;

Нитрат натрия, раствор с концентрацией 0,5 моль/дм³ (католит);

Агар пищевой по ГОСТ 16280;

Ацетатный буферный раствор с pH 4,4-4,6 (анолит) и концентрацией 0,5 моль/дм³;

Кислота азотная квалификации «х.ч.» по ГОСТ 4461;

Натрий углекислый квалификации «х.ч.» по ГОСТ 83;

Аргон газообразный высокой чистоты по ТУ 2114-005-00204760-99 [112].

Процедура приготовления геля

Сухой чистый стаканчик, вместимостью 50 см³, располагают на аналитических весах и обнуляют. Чистой керамической ложкой в стаканчик насыпают (0,38 ± 0,02) г пищевого

агар-агара и заливают 10 см³ раствором нитрата натрия с концентрацией 1 моль/ дм³.

Керамической ложкой смесь тщательно перемешивают и вращательными движениями разбивают крупные комки агар-агара, затем дают субстанции набухнуть в течение 10-15 минут.

После набухания субстанции в стаканчик помещают якорь магнитной мешалки подходящего размера и накрывают часовым стеклом. Затем ставят на поверхность магнитной мешалки, включают нагрев 100 °С и скорость перемешивания 300 об/мин. Перемешивание при нагреве продолжают до тех пор, пока масса не станет однородной без вкраплений не растворившихся мицелл агар-агара. При появлении пузырьков газа допускается снижать температуру нагрева на 2 °С в минуту до исчезновения пузырьков, но не ниже 80 °С.

Жидкую однородную массу заливают на мембрану вспомогательной камеры, оставляя избыток в стаканчике. Толщина геля при этом должна составлять 2-3 см.

Дно вспомогательной камеры с гелем упирают в дно стаканчика с остатками геля и оставляют остывать до комнатной температуры (30-50 минут). После затвердевания геля вспомогательную камеру извлекают из стаканчика покачивающими движениями и заполняют раствором нитрата натрия с концентрацией 1 моль/ дм³.

2.3 Разработка методики определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом

2.3.1 Выбор параметров методики методом математического моделирования

Выбор параметров определения ТКТ

Определение точки конца титрования (ТКТ) проводилось методом амперометрии с двумя поляризованными электродами, анализатором жидкости и модуля индикаторного тока, при подаваемой разнице потенциалов 0,135 В.

Метод основан на протекании двух противоположных электрохимических реакций при наложении стабильной разницы потенциалов



При появлении в системе первых избытков молекулярного электрогенерированного йода на платиновом индикаторном катоде начинается процесс его электрохимического превращения в йодид-ион, провоцируя противоположную реакцию превращения йодид-иона в молекулярный йод на индикаторном аноде. При этом появляется индикаторный электрический ток, протекающий через индикаторную систему, сила которого прямо пропорциональна количеству избытка йода в системе.

Метод показал свою высокую чувствительность, однако на практике возникает ряд сложностей в подборе оптимальных параметров. Так при слишком малых порциях тока корректная индикация становится невозможной из-за уменьшающейся скорости протекания индикаторной реакции вследствие ограниченной диффузии реагентов к индикаторным электродам. Таким образом, для достижения корректной индикации предельно малыми порциями тока требуются бесконечно длинные интервалы для достижения равновесия системы при прочих равных условиях. Кроме того, на корректные снятия показаний при предельно малых значениях порций тока накладывает ограничение и инструментальный уровень шума индикаторной системы. В то же время при увеличении

порций тока для установления ТКТ существенно растёт уровень шума индикаторной системы, и существует инструментальное ограничение измеряемых индикаторных токов, обусловленное ограничением диапазона измерений применяемого оборудования.

Определение оптимальных значений порций тока для единичного импульса при установлении ТКТ проводили методом математического моделирования, исходя из принципа минимизации стандартной суммарной неопределённости генерации. Модель измерений имеет вид объединённых формул (2) и (3)

$$Q = \frac{U \cdot t}{R}. \quad (8)$$

Абсолютная стандартная суммарная неопределённость i -го количества электричества, мКл, оценивается по формуле

$$u_{Q_i} = \sqrt{u_{U_i}^2 \cdot c_{U_i}^2 + u_{t_i}^2 \cdot c_{t_i}^2 + u_R^2 \cdot c_R^2}, \quad (9)$$

где $u_{U_i}^2$ – стандартная неопределённость измерений i -го напряжения (из сертификата калибровки применяемого мультиметра), мВ;

u_R^2 – стандартная неопределённость эталонного резистора (из сертификата калибровки резистора), Ом;

$u_{t_i}^2$ – стандартная неопределённость измерений длительности i -го импульса тока (из сертификата калибровки применяемого частотомера), с;

$c_{j_i}^2$ – коэффициент чувствительности для j -й входной величины при измерении i -го количества электричества, оцененные по одной из формул

$$c_{U_i} = \frac{\partial Q}{\partial U} = \frac{1 \cdot t_i}{R}, \quad (10)$$

$$c_{t_i} = \frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{U_i \cdot 1}{R}, \quad (11)$$

$$c_R = \frac{\partial Q}{\partial R} = \frac{U_i \cdot t_i}{R^2}, \quad (12)$$

Результаты моделирования оптимальных значений времени импульса и силы генераторного тока для i -го количества электричества приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Оптимальные значения времени импульса и силы генераторного тока для импульсов тока с разным количеством электричества

Количество электричества, Q , мКл	Параметры	
	I , мА	t , с
1	1	1
2	1	2
3	1,5	2
4	2	2
5	1,67	3
6	2	3
10	2	4
15	3	5

Эмпирическое значение минимального количества электричества, дающего стабильный индикаторный сигнал в применяемой системе, составило 5 мКл. Внешний вид

кривой при мониторинге индикаторного сигнала в режиме реального времени приведён на рисунке 10.

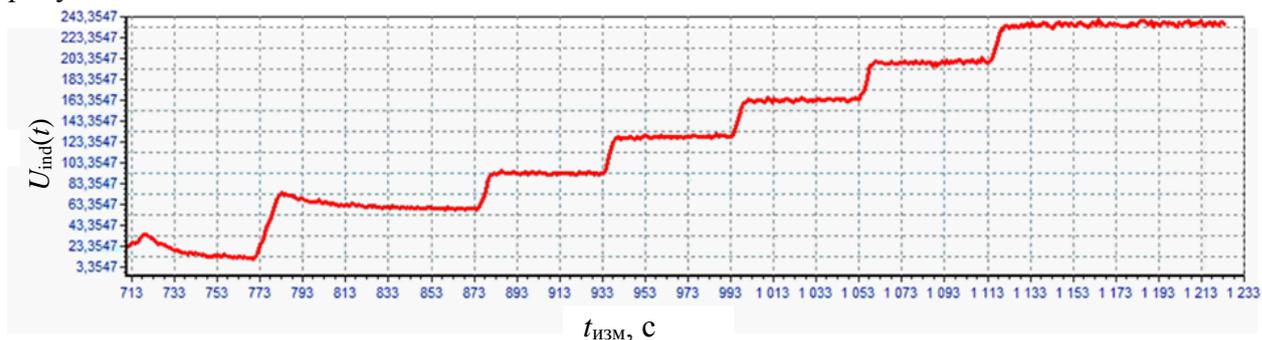


Рисунок 10 – График снятия показаний индикаторного сигнала в режиме реального времени при определении точки конца титрования

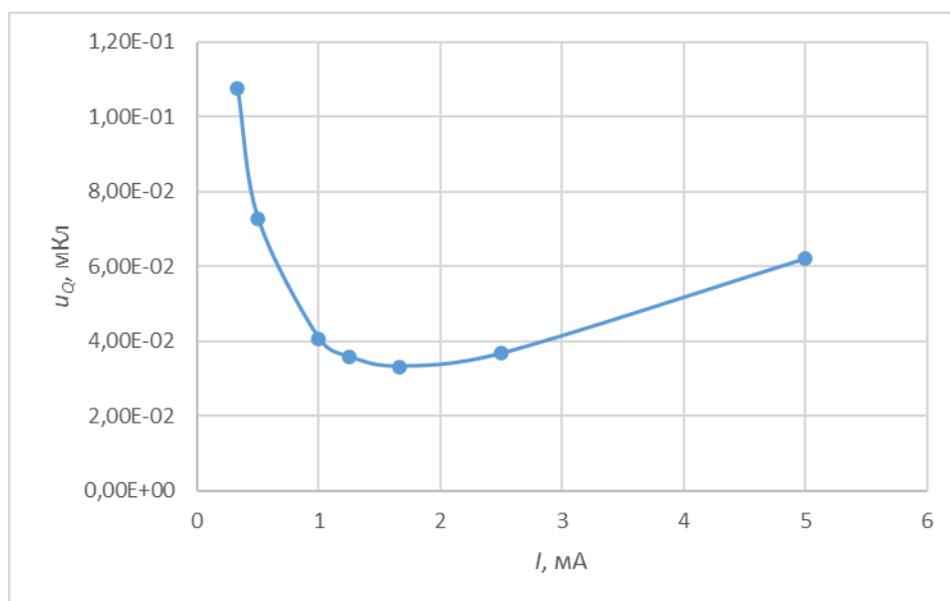
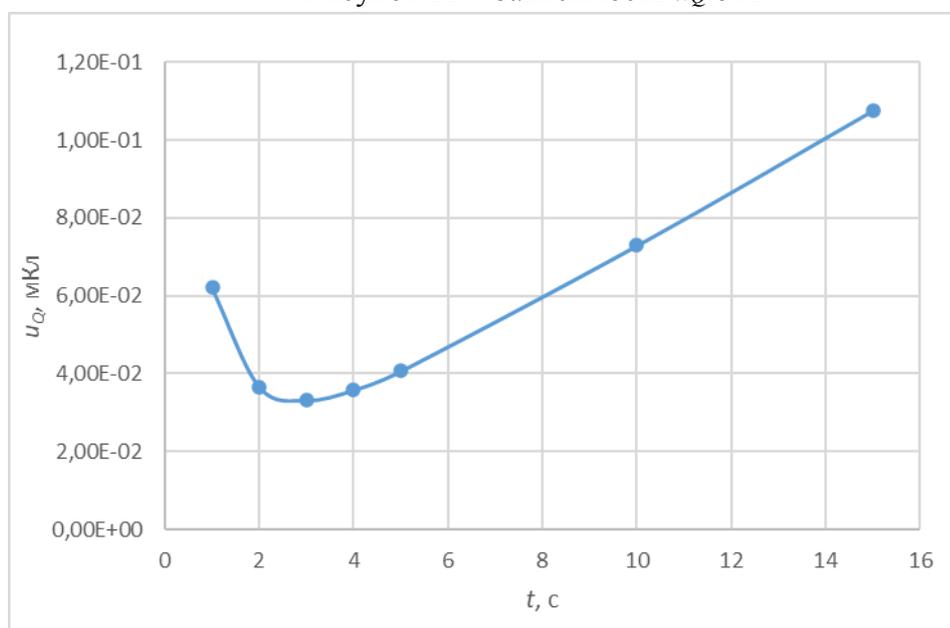
График построен в координатах индикаторного сигнала по оси ординат, мВ, и времени измерения по оси абсцисс, с. Участки роста индикаторного сигнала соответствуют этапу подачи порций тока. Участки стабилизации соответствуют интервалу между подачами порций тока.

Результаты моделирования зависимости стандартной суммарной неопределённости количества электричества от времени импульса и силы генераторного тока для импульса, равного 5 мКл, представлены в таблице 8. Зависимости стандартной суммарной неопределённости количества электричества от силы генераторного тока и от времени импульса приведены на рисунках 11 и 12.

Таблица 8 – Результаты моделирования зависимости u_Q от t и U

Q , мКл	t , с	U , мВ	I , мА	u_Q	c_U	c_t	c_R
5	1	50,007385	5	6,20E-02	0,099985	5	0,499926
5	2	25,003693	2,5	3,66E-02	0,199971	2,5	0,499926
5	3	16,669128	1,67	3,32E-02	0,299956	1,67	0,499926
5	4	12,501846	1,25	3,58E-02	0,399941	1,25	0,499926
5	5	10,001477	1	4,06E-02	0,499926	1	0,499926
5	10	5,0007385	0,5	7,29E-02	0,999852	0,5	0,499926
5	15	3,3338257	0,33	1,08E-01	1,499779	0,33	0,499926

$R = 10,001477 \text{ Ом}$

Рисунок 11 – Зависимость u_Q от I Рисунок 12 – Зависимость u_Q от t .

Оптимальными значениями генерации являются сила тока 1,67 мА при времени импульса 3 с. Однако из-за отсутствия технической возможности задания дробных значений, выбраны параметры силы тока 1 мА при времени импульса 5 с.

Кривая, характерная для индикации точки конца предварительного/заключительного титрования при титровании импульсами 5 мКл вблизи ТКТ, приведена на рисунке 13.

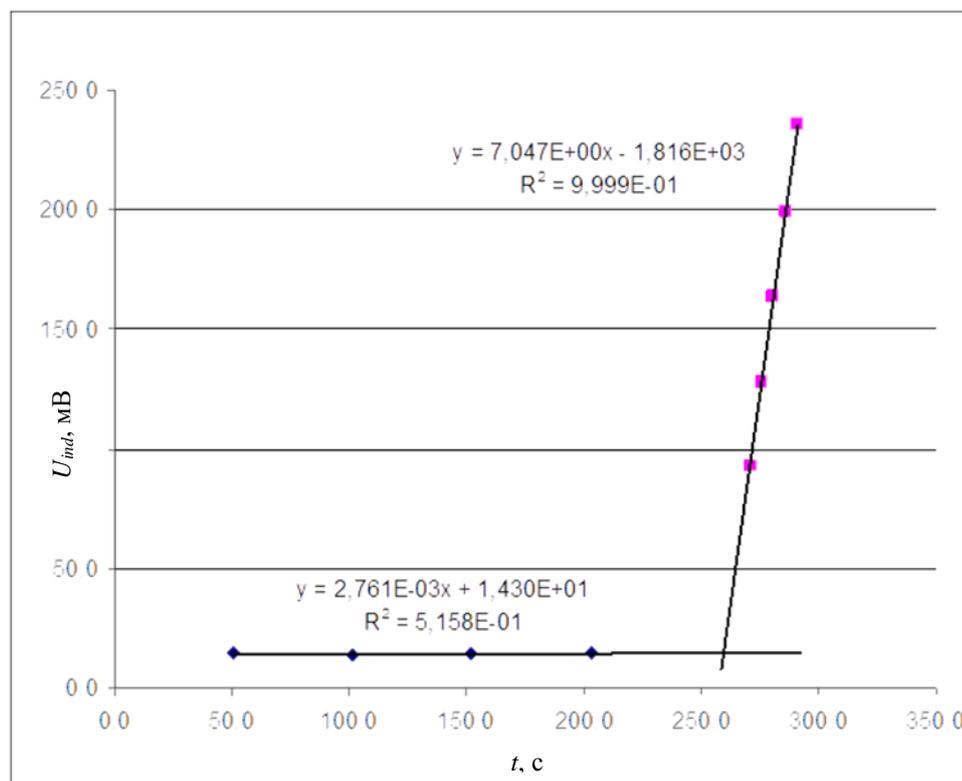


Рисунок 13 – Кривая, характерная для индикации точки конца предварительного/заключительного при определении содержания окислителей или восстановителей методом кулонометрического титрования при биамперметрической индикации ТКТ.

Выбор параметров электрогенерации

Определение оптимальных значений параметров электрогенерации йода проводили методом математического моделирования по критерию минимизации стандартной суммарной неопределённости установления количества вещества в 1 г условной пробы (450,9 Кл), выполненной по упрощённой модели исходя из стандартных неопределённостей применяемых средств измерений без учёта влияния химических факторов. Модель измерений имеет вид

$$v = \frac{U_1/R \cdot (t'_1 - t_1) + U_2/R \cdot t_2 + U_3/R \cdot t_3}{F \cdot z}, \quad (13)$$

Стандартную неопределённость рассчитывали как сумму составляющих неопределённостей входных величин модели измерений по формуле

$$u = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u_i \cdot c_i)^2}, \quad (14)$$

где u_i – стандартная неопределённость i -й входной величины;
 c_i – коэффициент чувствительности i -й входной величины.

Моделирование проводили по варьированию переменной времени генерирования t_2 при зависимой величине напряжения генераторного тока U_2 при априорных данных, приведённых в таблице 9.

Таблица 9 – Исходные данные для выбора параметров электрогенерации

Параметр	Размер величины	Обозначение единицы величины	Абс. стандартная неопределённость
R	10,001477	Ом	3,20E-05
F	96485,33289	Кл/моль	-
U_1	0,010	В	7,09E-05
t'_1	65	с	1,91E-05
t_1	25	с	1,19E-05
U_3	0,010	В	7,09E-05
t_3	50	с	1,35E-05
z	1	-	-
ν	4,6729	моль	X

Результаты моделирования приведены в таблице 10 и представлены графически на рисунке 14.

Таблица 10 – результаты моделирования зависимости стандартной неопределённости определения вещества в 1 г условной пробы от параметров электрогенерирования

Параметр электрогенерирования		Стандартная неопределённость типа В	
Время основного генерирования (варьируемая величина), t_2 , с	Сила генераторного тока (зависимая величина), I , мА	ммоль	%
1000	450,726	0,0142851	0,000320
2000	225,363	0,0143236	0,000321
3000	150,242	0,0143876	0,000323
4000	112,682	0,0144767	0,000325
5000	90,145	0,0145905	0,000327
6000	75,121	0,0147284	0,000330
7000	64,389	0,0148897	0,000334
8000	56,341	0,0150737	0,000338
9000	50,081	0,0152795	0,000343
10000	45,073	0,0155063	0,000348

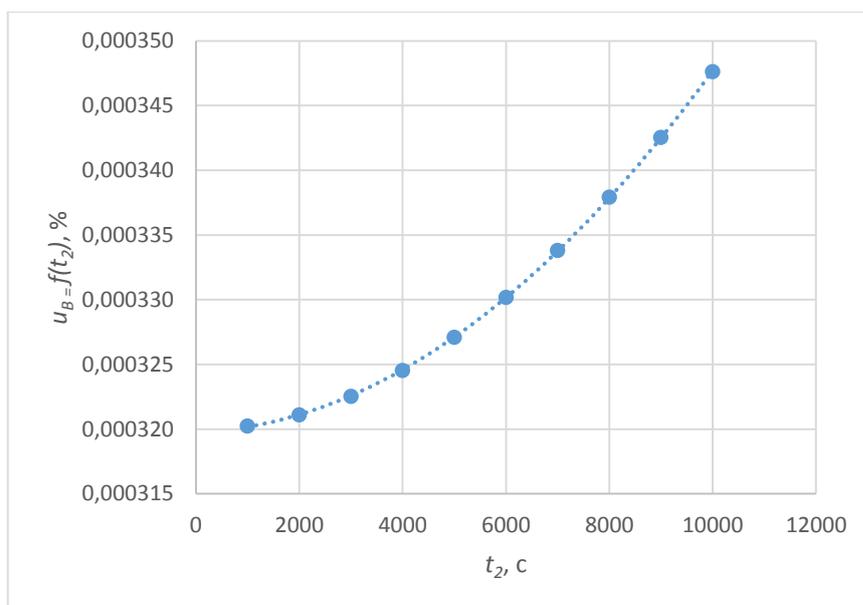


Рисунок 14 – Зависимость стандартной неопределённости типа В от времени генерирования

В результате анализа полученных данных установлено, что с увеличением времени генерирования при зависящем параметре силы генераторного тока при генерации 450,9 Кл, точность измерительной системы снижается. Таким образом, выбрана сила генераторного тока 100 мА как наибольшая воспроизводимая применяемым оборудованием.

100 % выход по току в выбранном электролите подтверждается применением электрода с большей площадью (80 см²), чем в подтверждённых предыдущих исследованиях, гарантирующих 100 % выход по току при площади электрода 6,28 см² [12].

Оценка оптимума массы навесок раствора тиосульфата натрия и пробы йодата калия

Определение оптимальных значений массы навески тиосульфата натрия и йодата калия проводили методом математического моделирования по критерию минимизации стандартной суммарной неопределённости установления количества вещества в пробе, выполненной по упрощённой модели исходя из стандартных неопределённостей применяемых средств измерений без учёта влияния химических факторов. Модель измерений имеет вид уравнения (8).

Моделирование проводили варьированием переменной массы навески, г, и содержания тиосульфата натрия в пробе, моль/кг, при зависимой величине времени генерирования t_2 . Априорные данные моделирования, приведены в таблице 11.

Таблица 11 – Априорные данные для оценки оптимума массы навесок раствора тиосульфата натрия и пробы йодата калия

Параметр	Размер величины	Обозначение единицы величины	Абс. стандартная неопределённость
R	10,001477	Ом	3,20E-05
F	96485,33289	Кл/моль	-
U_1	0,010	В	7,09E-05
t'_1	65	с	1,91E-05
t_1	25	с	1,19E-05
U_3	0,010	В	7,09E-05
t_3	50	с	1,35E-05
z	1	-	-

Результаты моделирования приведены в таблице 12 и представлены графически на рисунке 15.

Таблица 12 – Результаты моделирования зависимости стандартной неопределённости типа В от массы навески и содержания тиосульфат-ионов в водном растворе тиосульфата натрия

Масса навески раствора тиосульфата натрия, г	Содержание тиосульфат-ионов в водном растворе тиосульфата натрия, моль/кг						
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	1,00	2
1	1,80E-05	2,16E-05	3,23E-05	4,47E-05	7,12E-05	1,39E-04	2,78E-04
2	1,69E-05	1,80E-05	2,16E-05	2,66E-05	3,84E-05	7,13E-05	1,40E-04
3	1,67E-05	1,72E-05	1,90E-05	2,16E-05	2,85E-05	4,91E-05	9,40E-05
5	1,66E-05	1,68E-05	1,75E-05	1,86E-05	2,16E-05	3,24E-05	5,82E-05
6	1,66E-05	1,67E-05	1,72E-05	1,80E-05	2,02E-05	2,86E-05	4,95E-05
8	1,66E-05	1,67E-05	1,69E-05	1,74E-05	1,88E-05	2,42E-05	3,89E-05
10	1,66E-05	1,66E-05	1,68E-05	1,71E-05	1,80E-05	2,18E-05	3,29E-05
15	1,66E-05	1,66E-05	1,67E-05	1,68E-05	1,73E-05	1,92E-05	2,56E-05
20	1,66E-05	1,66E-05	1,66E-05	1,67E-05	1,70E-05	1,82E-05	2,25E-05

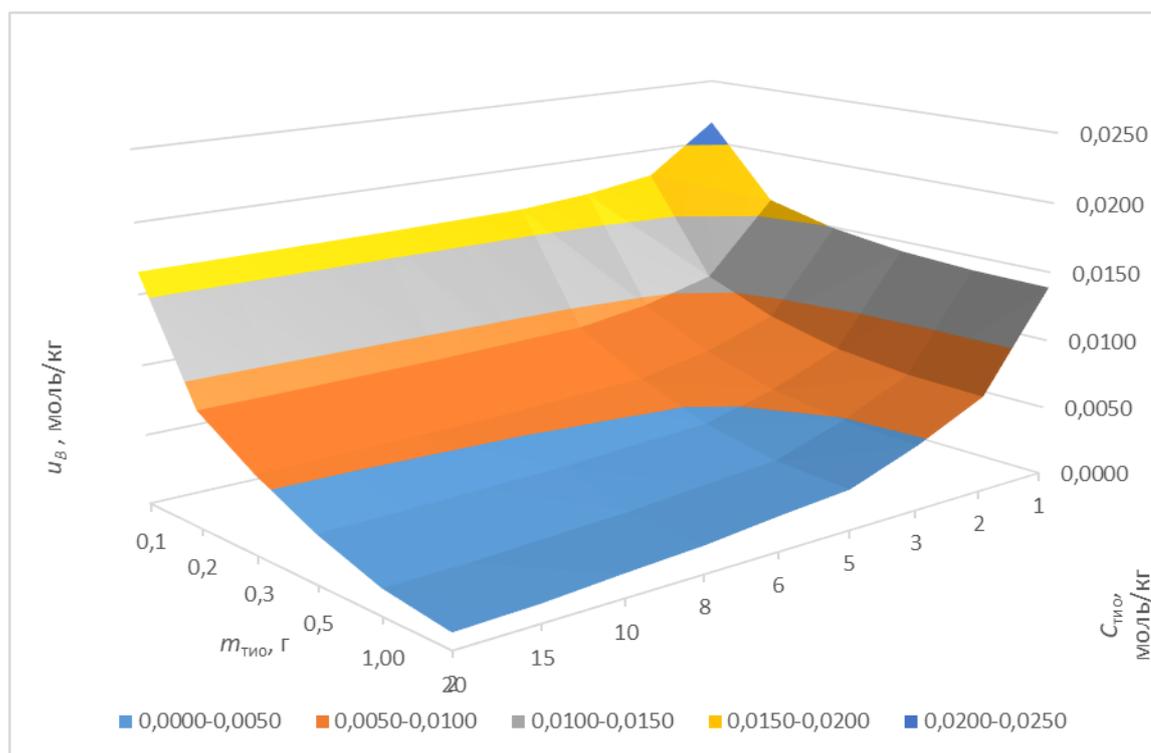


Рисунок 15 – Зависимость стандартной неопределённости типа В от массы навески и содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия

Исходя из данных, полученных в результате моделирования, можно сделать вывод об обратной зависимости относительной стандартной неопределённости определения содержания тиосульфата натрия в его растворе от массы навески и от содержания тиосульфат-ионов в растворе. При этом достаточными и допустимыми для титрования являются масса раствора тиосульфата натрия не менее 5 г с содержанием тиосульфат-ионов не более 1 моль/кг раствора.

Дальнейший выбор массы навески и концентрации раствора тиосульфата натрия основан на принципе оптимизации единичного измерения по фактору продолжительности, а также геометрических параметров применяемой ячейки. Так, минимальная вместимость кулонометрической ячейки составляет 100 см^3 , при которой генераторный электрод оказывается целиком закрыт электролитом, а максимальная – 130 см^3 , когда уровень электролита в ячейке достигает подводящей трубки инертного газа (см. Рисунок 7). Таким образом, максимальное количество вводимой жидкой пробы не может превышать 30 см^3 . А исходя из продолжительности одного рабочего дня и незначительного увеличения точности результата измерений с увеличением продолжительности единичного измерения без учёта химических факторов, оптимальной производительностью определено три единичных измерения в день.

По вышеописанной совокупности факторов принято решение применить для измерений раствор тиосульфата натрия с содержанием тиосульфата натрия $0,5 \text{ моль/кг}$ раствора в количестве 8 см^3 на единичное измерение. Этим значениям соответствует масса навески йодата калия около $0,15 \text{ г}$.

2.3.2 Оценка химических факторов

В ходе исследования оценены следующие химические факторы, влияющие на неопределённость результатов измерений:

- влияние примесей электролита, $u_{\text{прим}}$;
- влияние примесей кислорода в инертном газе (аргон), u_{Ar} ;
- потеря тиосульфата натрия в результате кислотного разложения избытка и диффузии во вспомогательную камеру, $u_{\text{тио}}$;
- диффузия йода во вспомогательную камеру, $u_{\text{диф}}$;
- испарение йода из раствора, $u_{\text{возг}}$;
- влияние кислорода воздуха ввиду не полной герметичности ячейки, $u_{\text{герм}}$;
- самопроизвольная фотогенерация йода, $u_{\text{фото}}$.

Влияние примесей электролита

Стандартная неопределённость от примесей электролита, вступающих в электрохимическую реакцию на платиновом аноде, учитывает количество вещества каждой из примесей, а также их способность к анодной реакции.

Применяемый электролит состоит из исходных веществ, приведённый в таблице 13, в указанных количествах из расчёта на 100 см^3 электролита. Для оценки стандартной неопределённости, обусловленной примесным составом электролита была применена «оценка сверху», предполагающая, что все идентифицированные примеси находятся в той степени окисления, при которой 100% количества вещества примеси вступит в электрохимическую реакцию на генераторном электроде до протекания целевой реакции (электроактивная примесь). Таким образом, задача оценки стандартной неопределённости сводится к установлению эквивалента количества вещества известной электроактивной примеси.

Таблица 13 – Состав электролита и установленные примеси

Наименование характеристики	Массовая доля примеси, %						
	Fe*	Ca	Ba	As*	Pb*	Mg	Al
Молярная масса, г/моль [100]	55,845	40,078	137,327	74,922	207,2	24,305	26,982
Уксусная кислота							
Массовая доля, %	0,00002	-	-	0,000015	0,00003	-	-
Масса в 100 см ³ электролита, г	2,50E-06	-	-	1,88E-06	3,75E-06	-	-
Количество вещества экв., моль*экв.	4,48E-08	-	-	2,50E-08	1,18E-08	-	-
Ацетат натрия							
Массовая доля, %	0,0002	0,0015	-	0,00005	0,0005	0,00025	0,0005
Масса в 100 см ³ электролита, г	3,72E-06	2,79E-05	-	9,30E-07	9,30E-06	4,65E-06	9,30E-06
Количество вещества экв., моль*экв.	6,67E-08	1,39E-06	-	1,24E-08	4,49E-07	1,91E-07	3,45E-08
Йодид калия							
Массовая доля, %	0,0001	0,001	0,002	-	0,0002	0,001	-
Масса в 100 см ³ электролита, г	2,00E-06	2,00E-05	4,00E-05	-	4,00E-06	2,00E-05	-
Количество вещества экв., моль*экв.	3,58E-08	9,98E-07	3,86E-07	-	5,06E-08	8,23E-07	-

* – электроактивная примесь.

Общее количество эквивалента вещества примесей, $\sum_{n=1}^i v_i$, составляет $3,11 \cdot 10^{-6}$ моль*экв.

Для устранения влияния электроактивных примесей при измерении применяется этап предгенерации. Процедура эффективна при устранении влияния электроактивных примесей с переменными степенями окисления, за счёт перевода их в предельную форму (окисленную для анодной реакции и восстановленную для катодной реакции)

В ходе исследования идентифицировано три мешающие электроактивные примеси, вступающие во взаимодействие с йодид-ионами по реакциям, представленным в таблице 14.

Таблица 14 – Свойства электроактивных примесей

Элемент	Fe	As	Pb
Анодный переход при предгенерации	$Fe^{+2} - e \rightarrow Fe^{+3}$	$As^{-3} - 6e \rightarrow As^{+5}$	$Pb^{+2} - 2e \rightarrow Pb^{+4}$
Взаимодействие с йодом	-	-	-
Взаимодействие с йодид-ионом	$2Fe^{+3} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{+2} + I_2$	$As^{+5} + 2I^- \rightarrow As^{+3} + I_2$	$Pb^{+2} + 2I^- \rightarrow Pb^{+4} + I_2$
Вывод об обратимости реакции	Обратима с получением целевого компонента I_2	Обратима с получением целевого компонента I_2	Обратима с получением целевого компонента I_2

Исходя из сведений таблицы 14, можно сделать вывод о способности всех трёх примесей к анодной электродной реакции с образованием предельных окисленных форм.

Однако побочно генерированные на аноде ионы Fe^{3+} , Pb^{4+} (в форме оксида свинца (VI)) и As^{+5} (в виде *n*-замещённой мышьяковой кислоты) вступают в реакцию с иодид-ионом с образованием целевого титранта – йода – затрачивая тот же заряд, что и основная реакция электрогенерирования йода на платиновом аноде. Таким образом, допускается сделать вывод о признании влияния примесного состава электролита за счёт обратимых электроактивных примесей не значительном.

Однако, учитывая сложный характер протекающих процессов, вероятность возникновения не полной электродной реакции в условиях измерений, а также наличие иных не идентифицированных электроактивных примесей, эффективность процедуры предгенерации оценена в 99,9 %. Таким образом, стандартная неопределённость от влияния примесей при стандартизации тиосульфата натрия и титровании йодата калия оценивается соответственно по формулам

$$u_{\text{прим}} = (1 - k_{\text{п.ген}}) \cdot \frac{\sum_{n=1}^i v_i}{m_{\text{тио}}} \cdot 1000, \quad (15)$$

$$u_{\text{прим}} = (1 - k_{\text{п.ген}}) \cdot \frac{\sum_{n=1}^i v_i}{m_{\text{KIO}_3}} \cdot \frac{M_{\text{KIO}_3}}{1000} \cdot 100 \%. \quad (16)$$

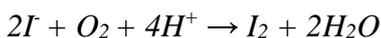
где $k_{\text{п.ген}}$ – коэффициент эффективности предгенерации;

v_i – количество вещества *i*-й примеси в 100 см³ рабочего электролита, моль;

Влияние примесей кислорода в инертном газе

Инертный газ используется в кулонометрии для нейтрализации нескольких источников химических факторов неопределённости. В первую очередь, это минимизация влияния углекислого газа при кислотно-основном титровании и кислорода воздуха при протекании реакций окисления-восстановления. Однако сам инертный газ обладает неидеальной чистотой и содержит примесь химически активных газов, постоянно вносимых в систему.

Присутствие кислорода в системе влечёт за собой протекание самопроизвольной реакции окисления йодид-ионов с образованием йода



что приводит к отрицательной ошибке при определении содержания тиосульфата натрия и к положительной ошибке при титровании йодата калия.

При электрогенерации йода и окислительно-восстановительном титровании использовался аргон высокой чистоты с характеристиками, согласно таблице 15.

Таблица 15 – Показатели примесного состава аргона высокой чистоты

№ п/п	Наименование примеси	Объёмная доля примеси, %
1	Аргон, не менее	99,998
2	Кислород, не более	0,0002
3	Водяной пар, не более	0,0002
4	Азот, не более	0,0003
5	Двуокись углерода, не более	0,00001
6	Водород, не более	0,00001

Стандартная неопределённость от примеси кислорода в инертном газе учитывает количество вещества кислорода, поступающего в электрохимическую ячейку, и

вступающего в реакцию с компонентами аналитической системы в соотношении 1:1, а также степени абсорбции кислорода электролитом в условиях измерений. Количество вещества кислорода оценивается исходя из уравнения Менделеева-Клапейрона и имеет вид

$$v_{O_2} = \frac{P \cdot V_{O_2} \cdot k_{O_2\text{абс}}}{8,31446 \cdot (273 - T)}, \quad (17)$$

где P – давление газа в ячейке (для расчётов используется давление на 10 % превосходящее атмосферное), Па;

T – температура инертного газа, °С;

$k_{O_2\text{абс}}$ – коэффициент абсорбции кислорода электролитом в условиях измерений, принятый равным 0,0015.

V_{O_2} – объём кислорода, поступивший в ячейку, м³, рассчитываемый по формуле

$$V_{O_2} = \frac{S_{Ar} \cdot t_{\text{изм}} \cdot W_{O_2}}{1000000}, \quad (18)$$

где S_{Ar} – величина расхода инертного газа при продувке кулонометрической ячейки, см³/мин;

$t_{\text{изм}}$ – общая продолжительность единичного измерения, с;

W_{O_2} – объёмная доля кислорода в инертном газе (таблица 15), %.

Дополнительно определяется скорость изменения числа молей I_2 в системе в результате влияния кислорода воздухе, q_{Ar} , по формуле

$$q_{Ar} = + \frac{v_{O_2}}{t_{\text{изм}}}, \quad (19)$$

Стандартная неопределённость от примеси кислорода в инертном газе при стандартизации тиосульфата натрия и титровании йодата калия оценивается соответственно по формулам

$$u_{Ar} = \frac{v_{O_2}}{m_{\text{ТНО}}} \cdot 1000, \quad (20)$$

$$u_{Ar} = \frac{v_{O_2}}{m_{KIO_3}} \cdot \frac{M_{KIO_3}}{1000} \cdot 100 \%. \quad (21)$$

Потеря йода

Потеря йода в ходе титрования является противонаправленным процессом кислотному разложению тиосульфат-ионов и обусловлена миграцией йода во вспомогательную камеру, испарением и уносом части йода инертным газом, взаимодействием йода с продуктами кислотного разложения тиосульфат-ионов и др.

Для исследования стандартной неопределённости от диффузии йода в процессе титрования применяли эмпирический подход, основанный на использовании аналитического сигнала индикаторной системы, чувствительной к избытку молекулярного йода.

Исследование проводили по принципу «оценки сверху», предполагая наихудшие условия протекания процесса с точки зрения изменения содержания целевого вещества. Такие условия достигаются при наличии максимального избытка молекулярного йода в системе и предположения, что негативный фактор оказывает максимальное влияние на весь период наличия избытка йода в системе. Максимальное количество йода в системе при применении метода «совместного приливания» соответствует 1/2 количества вещества тиосульфат-ионов, содержащихся в 0,02 см³ раствора тиосульфат-иона с выбранной

концентрацией $0,5$ моль/дм³ и составляет $0,000005$ моль. Наибольшее время присутствия йода в системе соответствует разности между временем основного генерирования и временем наличия избытка тиосульфат-ионов, или оценивается по формуле

$$t_{\text{тио}} = \frac{1}{2} \cdot t_2, \quad (22)$$

где t_2 – время основного генерирования, с.

Исследование осложняется наличием ряда параллельных разнонаправленных процессов, в том числе:

- влияние примеси кислорода инертного газа – увеличение количества йода;
- влияние кислорода окружающей среды вследствие не полной негерметичности ячейки – увеличение количества йода;
- влияние фотогенерации йода из раствора йодид-ионов – увеличение количества йода;
- влияние диффузии йода в мембрану вспомогательной камеры – уменьшение количества йода;
- влияние возгонки йода и уноса паров с инертным газом – уменьшение количества йода.

Однако процесс исследования построен таким образом, что влияние параллельных процессов сохраняется одинаковым в двух сравниваемых состояниях системы.

Кулонометрическую ячейку после генерации необходимого количества йода оставляли на протяжении времени задержки, $t_{\text{зад}}$, и снимали изменение индикаторного сигнала в режиме реального времени. Значения индикаторного сигнала фиксировали до начала задержки и после. Затем восстанавливали целевое количество йода посредством подачи электрического тока и извлекали из ячейки вспомогательную камеру, после чего отверстие герметично закрывали, не допуская попадания солнечных лучей. Ячейку без вспомогательной камеры оставляли на протяжении времени задержки, $t_{\text{зад}}$, и снимали изменение индикаторного сигнала в режиме реального времени. Значения индикаторного сигнала фиксировали до начала задержки и после.

Определяли скорость изменения содержания йода в электролите в единицу времени, $q_{\text{диф}}$, моль/с, по формуле

$$q_{\text{диф}} = \frac{\left(v_{I_2} - \frac{v_{I_2}}{U_{\text{ind}}^{\text{H}}} \cdot U_{\text{ind}}^{\text{K}} \right)}{t_{\text{зад}}} - \frac{\left(v'_{I_2} - \frac{v'_{I_2}}{U'_{\text{ind}}^{\text{H}}} \cdot U'_{\text{ind}}{}^{\text{K}} \right)}{t'_{\text{зад}}}, \quad (23)$$

где v_{I_2} и v'_{I_2} – количество избытка вещества йода в системе со и без вспомогательной камеры соответственно ($v_{I_2} \approx v'_{I_2}$), моль;

$U_{\text{ind}}^{\text{H}}$ и $U_{\text{ind}}^{\text{K}}$ – показания индикаторной системы в начале и конце исследования соответственно, мВ;

$U'_{\text{ind}}{}^{\text{H}}$ и $U'_{\text{ind}}{}^{\text{K}}$ – показания индикаторной системы в начале и конце исследования без вспомогательной камеры соответственно $U_{\text{ind}}^{\text{H}} \approx U'_{\text{ind}}{}^{\text{H}}$, мВ;

$t_{\text{зад}}$ и $t'_{\text{зад}}$ – время задержки со и без вспомогательной камеры соответственно ($t_{\text{зад}} \approx t'_{\text{зад}}$), с.

Стандартная неопределённость от диффузии при стандартизации тиосульфата натрия и титровании йодата калия оценивается соответственно по формулам

$$u_{\text{диф}} = \frac{q_{\text{диф}} \cdot t_{\text{тио}} \cdot 1000}{m_{\text{тио}}}, \quad (24)$$

$$u_{\text{диф}} = \frac{q_{\text{диф}} \cdot t_{\text{тио}} \cdot M_{\text{KIO}_3}}{1000 \cdot m_{\text{KIO}_3}} \cdot 100 \%. \quad (25)$$

При этом следует учитывать, что значение $t_{\text{тио}}$, характеризующее наибольшее время присутствие молекулярного йода в системе, будет отличаться для этапов определения содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия и определения массовой доли йодата калия.

Фотогенерация йода

Стандартная неопределённость от суммы факторов самопроизвольной фотогенерации йода и влияния кислорода воздуха ввиду не полной герметичности ячейки оценивается косвенным образом исходя из факта противонаправленности влияния относительно стандартной неопределённости от возгонки. В связи с этим представляется возможным проанализировать характер поведения индикаторной системы при разных содержания молекулярного йода в системе на предмет уравнивания генерирующих и ликвидирующих йод факторов в измерительной системе. Для этих целей использованы эмпирические наблюдения, полученные при исследовании оптимальных условий электрогенерирования вблизи ТКГ и установлено, что система остаётся стабильной в диапазоне индикаторного сигнала от 100 до 300 мВ в течение не менее 600 с. При дальнейшем увеличении содержания молекулярного йода в системе наблюдается падение индикаторного аналитического сигнала с тем большей скоростью, мВ/с, чем большее количество йода сгенерировано системой. Исходя из вышеописанных наблюдений принято решение проводить исследование при $4,6 \cdot 10^{-7}$ моль избытка йода в системе, соответствующего уровню индикаторного сигнала 200 мВ, без вспомогательной камеры.

Предполагая линейный характер зависимости коэффициента возгонки йода от количества вещества молекулярного йода в системе в диапазоне от 0 до $1,0 \cdot 10^{-5}$ моля, скорость самопроизвольной фотогенерации йода совместно с реакцией окисления йодид-ионов кислородом воздуха ввиду не полной герметичности ячейки, $q_{\text{ф+герм}}$, за вычетом изменения содержания молекул йода, связанной с влиянием примеси кислорода в инертном газе, оценивается, как точка пересечения зависимости количества вещества йода от скорости изменения количества вещества йода, $d(v_{I_2})/\partial(q_{I_2})$ с осью абсцисс по формуле

$$q_{\text{ф+герм}} = \frac{\left(v'_{I_2} - \frac{v'_{I_2}}{U'_{\text{инд}}^{\text{Н}}} \cdot U_{\text{инд}}^{\text{К}} \right)}{U'_{\text{инд}}^{\text{Н}}} \cdot U_{\text{инд}}^{\text{П}} - q_{\text{Ar}} \quad (26)$$

где $U_{\text{инд}}^{\text{П}}$ – равновесное показания индикаторной системы (в состоянии равновесия генерирующий и ликвидирующий йода факторов), мВ.

Стандартная неопределённость от суммы факторов самопроизвольной фотогенерации йода и влияния кислорода воздуха ввиду не полной герметичности ячейки при определении содержания тиосульфата натрия и массовой доли йодата калия соответственно оценивается по формулам

$$u_{(\text{ф+герм})} = q_{\text{ф+герм}} \cdot t_{\text{изм}} \cdot \frac{1000}{m_{\text{тио}}}, \quad (27)$$

$$u_{(\text{ф+герм})} = q_{\text{ф+герм}} \cdot t_{\text{изм}} \cdot \frac{M_{\text{KIO}_3}}{1000 \cdot m_{\text{KIO}_3}} \cdot 100 \%, \quad (28)$$

где $t_{\text{изм}}$ – общее время измерения, с.

При этом следует учитывать, что значение $t_{\text{тио}}$, характеризующее наибольшее время присутствие молекулярного йода в системе, будет отличаться для этапов определения содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия и определения массовой доли йодата калия.

Потеря йода в результате испарения

Для исследования стандартной неопределённости от потери йода в результате возгонки в процессе титрования применяли эмпирический подход, аналогичный исследованию потерь от диффузии йода во вспомогательную камеру, основанный на анализе аналитического сигнала индикаторной системы.

Исследование проводили по принципу «оценки сверху», предполагая наихудшие условия протекания процесса с точки зрения потери целевого вещества. Такие условия достигаются при наличии максимального избытка молекулярного йода в системе и предположения, что негативный фактор оказывает максимальное влияние на весь период наличия избытка йода в системе. Максимальное количество йода в системе при применении метода «совместного приливания» соответствует 1/2 количества вещества тиосульфат-ионов, содержащихся в 0,02 см³ раствора тиосульфат-иона с выбранной концентрацией 0,5 моль/дм³ и составляет 0,000005 моль. Наибольшее время присутствия йода в системе соответствует разности между временем измерения и временем наличия избытка тиосульфат-ионов, или оценивается по формуле (22).

Кулонометрическую ячейку без после генерации необходимого количества йода оставляли на протяжении времени задержки, $t_{\text{зад}}$, без вспомогательной камеры и снимали изменение индикаторного сигнала в режиме реального времени. Значения индикаторного сигнала фиксировали до начала задержки и после.

Исследование значительно осложняется ввиду невозможности исключения ряда действующих химических факторов, протекающих параллельно с исследованием и вносящих как положительные, так и отрицательные источники ошибок в процесс титрования электрогенерированным йодом. К таким неисключаемым источникам неопределённости относятся:

- влияние примеси кислорода инертного газа – увеличение количества йода;
- влияние кислорода окружающей среды вследствие не полной негерметичности ячейки – увеличение количества йода;
- влияние фотогенерации йода из раствора йодид-ионов – увеличение количества йода;
- влияние диффузии йода в мембрану вспомогательной камеры – уменьшение количества йода;
- влияние возгонки йода и уноса паров с инертным газом – уменьшение количества йода.

При этом, если влияние примеси кислорода инертного газа и диффузии йода в мембрану вспомогательной камеры оценены отдельно, то отдельная оценка влияния кислорода в виду негерметичности ячейки и самопроизвольной фотогенерации йода оценить не представляется возможным и требует совместной оценки при исследовании стандартной неопределённости от возгонки йода.

Скорость изменения содержания йода от возгонки оценивается по формуле

$$q_{\text{возг}} = - \frac{\left(v_{I_2} - \frac{v_{I_2}}{U_{\text{ind}}^{\text{H}}} \cdot U_{\text{ind}}^{\text{K}} \right)}{t_{\text{зад}}} - q_{\text{ф+герм}} - q_{\text{Ar}}, \quad (29)$$

где v_{I_2} – количество избытка вещества йода в системе, моль;

$U_{\text{ind}}^{\text{H}}$ и $U_{\text{ind}}^{\text{K}}$ – показания индикаторной системы в начале и конце исследования соответственно, мВ;

$t_{\text{зад}}$ – время задержки, с.

Стандартная неопределённость от возгонки при стандартизации тиосульфата натрия и титровании йодата калия оценивается соответственно по формулам

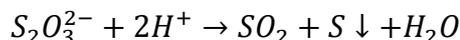
$$u_{\text{возг}} = q_{\text{возг}} \cdot t_{\text{изм}} \cdot \frac{1000}{m_{\text{тио}}}, \quad (30)$$

$$u_{\text{возг}} = q_{\text{возг}} \cdot t_{\text{изм}} \cdot \frac{M_{\text{KIO}_3}}{1000 \cdot m_{\text{KIO}_3}} \cdot 100 \%. \quad (31)$$

При этом следует учитывать, что значение $t_{\text{тио}}$, характеризующее наибольшее время присутствие молекулярного йода в системе, будет отличаться для этапов определения содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия и определения массовой доли йодата калия.

Потеря тиосульфата натрия в результате кислотного разложения избытка и диффузии во вспомогательную камеру

Потеря количества вещества тиосульфата натрия в процессе титрования обусловлена кислотной нестабильностью солей тиосерных кислот в кислой среде. Нестабильность основана на протекании реакции



что приводит к отрицательной ошибке при определении содержания тиосульфата натрия и к положительной ошибке при определении массовой доли йодата калия.

Для исследования стандартной неопределённости от потери тиосульфат-ионов в процессе титрования применяли эмпирический подход, заключающийся в установлении зависимости изменения результата измерений содержания тиосульфата натрия, моль/кг, или массовой доли йодата калия, %, в пробе от времени измерения. При этом следует отметить, что не имея возможности получения прямого индикаторного сигнала, зависящего от содержания тиосульфат-ионов в растворе, на практике разделить факторы кислотного разложения и диффузии тиосульфат-ионов не представляется возможным. В том числе невозможным становится и приём извлечения вспомогательной камеры в период исследования, в силу неперемного воздействия на систему кислорода воздуха, вносящего ошибку в результат измерений.

Исследование проводили по принципу «оценки сверху», предполагая наихудшие условия протекания процесса с точки зрения потери целевого вещества. Такие условия достигаются при наличии максимального избытка тиосульфат-ионов в системе и предположения, что негативный фактор оказывает максимальное влияние на весь период наличия избытка тиосульфат-ионов в системе. Максимальный избыток количества тиосульфат-ионов в системе соответствует 0,02 мл раствора тиосульфат иона с выбранной концентрацией 0,5 моль/дм³. Наибольшее время присутствия тиосульфат-ионов в системе соответствует половине времени основного генерирования, t_2 , обеспечиваемого системой «совместного приливания», описанной выше, и оценивается по формуле (27).

В этом случае оценка стандартной неопределённости от кислотной нестабильности тиосульфат-ионов сводится к эмпирическому определению изменения результата измерений за единицу времени и сопоставление изменения к наибольшему времени присутствия максимально возможного количества тиосульфат-ионов в системе во время измерения.

Для этих целей проводили два измерения в условиях повторяемости, в ходе одного из которых осуществлялась задержка, равная по продолжительности времени $t_{\text{зад}}$, с, осуществлённая сразу после внесения одной капли раствора тиосульфата натрия перед заключительным титрованием. По истечении времени задержки, измерение продолжали согласно методике измерений.

Для корректной оценки было проведено не менее трёх эмпирических исследований в условиях повторяемости.

Определяли величину изменения количества вещества тиосульфат-ионов в ячейке в единицу времени присутствия избытка в системе за вычетом потерь тиосульфат-ионов, связанных с вступлением их в реакцию с образовавшимися в результате взаимодействия йодид-ионов с кислородом воздуха и примесного кислорода инертного газа, а также фотогенерации молекулами I_2 , по формуле

$$q_{\text{тио}} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(C_{\text{тио } i} - C'_{\text{тио } i})}{n}}{t_{\text{зад}} \cdot 1000} \cdot m'_{\text{тио}} - q_{\text{Ar}} - q_{(\text{герм}+\text{фото})}, \quad (32)$$

где $m'_{\text{тио}}$ – средняя масса навесок раствора тиосульфата натрия, используемого для исследования кислотной стабильности тиосульфат-ионов в электролите, г.

$C_{\text{тио } i}$ – результат i -го измерения содержания тиосульфат-ионов в пробе без задержки, моль/кг;

$C'_{\text{тио } i}$ – результат i -го измерения содержания тиосульфат-ионов в пробе с задержкой, моль/кг.

Стандартная неопределённость от кислотной нестабильности тиосульфат-ионов при стандартизации тиосульфата натрия и титровании йодата калия оценивались соответственно по формулам

$$u_{\text{тио}} = \frac{t_{\text{тио}} \cdot q_{\text{тио}}}{m_{\text{тио}}} \cdot 1000, \quad (33)$$

$$u_{\text{тио}} = \frac{t_{\text{тио}} \cdot q_{\text{тио}}}{m_{\text{KIO}_3}} \cdot M_{\text{KIO}_3} \cdot 100 \%. \quad (34)$$

При этом следует учитывать, что значение $t_{\text{тио}}$, характеризующее наибольшее время присутствие тиосульфат-ионов в системе, будет отличаться для этапов определения содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия и определения массовой доли йодата калия.

Моделирование зависимости химических факторов от времени измерения

Общую оценку зависимости влияния химических факторов от времени измерения проводили методом математического моделирования. При этом значения стандартных неопределённостей от i -го химического фактора приводили к оптимальным значениям массы навески (8 г) и содержания тиосульфата натрия (0,5 моль/кг) в пробе, оцененным выше.

Результаты моделирования приведены в таблице 16 и на рисунке 16.

Таблица 16 – Зависимость стандартных неопределённостей химических факторов, приведённых к 8 г пробы раствора тиосульфата натрия (0,5 моль/кг), моль/кг, от времени измерения

$t_{\text{изм}}$	u_{Ar}	$u_{\text{дтио}}$	$u_{\text{диф}}$	$u_{\text{возг}}$	$u_{\text{герм+фото}}$
1000	3,46E-07	1,54E-06	2,86E-06	7,06E-05	4,11E-05
2000	4,32E-07	3,08E-06	5,71E-06	1,41E-04	5,14E-05
3000	5,18E-07	4,63E-06	8,57E-06	2,12E-04	6,17E-05
4000	6,05E-07	6,17E-06	1,14E-05	2,82E-04	7,19E-05
5000	6,91E-07	7,71E-06	1,43E-05	3,53E-04	8,22E-05
6000	7,77E-07	9,25E-06	1,71E-05	4,24E-04	9,25E-05
7000	8,64E-07	1,08E-05	2,00E-05	4,94E-04	1,03E-04
8000	9,50E-07	1,23E-05	2,28E-05	5,65E-04	1,13E-04
9000	1,04E-06	1,39E-05	2,57E-05	6,35E-04	1,23E-04
10000	1,12E-06	1,54E-05	2,86E-05	7,06E-04	1,34E-04

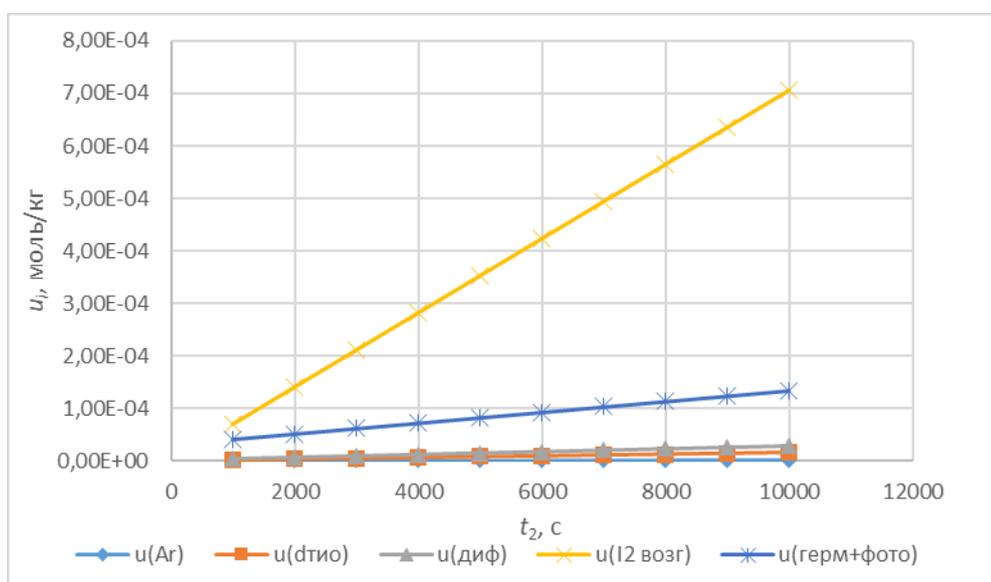


Рисунок 16 – Зависимость стандартных неопределённостей химических факторов, приведённых к 8 г пробы раствора тиосульфата натрия (0,5 моль/кг), моль/кг, от времени измерения

Моделирование зависимости относительной стандартной суммарной неопределённости результатов измерений содержания тиосульфата натрия и йодата калия от массы пробы и концентрации тиосульфата натрия с учётом химических факторов

Определение оптимальных значений массы навески и содержания тиосульфата натрия в растворе при зависимой величине времени основного генерирования, t_2 , проводили методом математического моделирования по критерию минимизации стандартной суммарной неопределённости установления количества вещества в пробе, выполненной по полной модели исходя из стандартных неопределённостей применяемых средств измерений с учётом влияния химических факторов. Модель измерений имеет вид уравнения (4).

Моделирование проводили варьированием переменной массы навески, г, и содержания тиосульфата натрия в пробе, моль/кг, при зависимой величине времени генерирования t_2 при априорных данных, приведённых в таблице 9.

Результаты моделирования приведены в таблице 17 и представлены графически на рисунке 17.

Таблица 17 – Результаты моделирования зависимости абс. стандартной суммарной неопределённости от массы навески и содержания тиосульфат-ионов в водном растворе тиосульфата натрия с учётом химических факторов

Масса навески раствора тиосульфата натрия, г	Содержание тиосульфат-ионов в водном растворе тиосульфата натрия, моль/кг						
	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5	0,75	1
1	1,800E-05	1,915E-05	2,312E-05	2,852E-05	4,126E-05	5,860E-05	7,653E-05
2	1,751E-05	1,813E-05	2,041E-05	2,370E-05	3,201E-05	4,389E-05	5,645E-05
3	1,733E-05	1,776E-05	1,938E-05	2,178E-05	2,811E-05	3,748E-05	4,758E-05
5	1,725E-05	1,759E-05	1,889E-05	2,086E-05	2,616E-05	3,421E-05	4,300E-05
6	1,720E-05	1,750E-05	1,863E-05	2,037E-05	2,511E-05	3,241E-05	4,047E-05
7	1,717E-05	1,745E-05	1,849E-05	2,010E-05	2,453E-05	3,141E-05	3,905E-05
8	1,716E-05	1,742E-05	1,842E-05	1,996E-05	2,422E-05	3,088E-05	3,829E-05
10	1,714E-05	1,740E-05	1,837E-05	1,988E-05	2,407E-05	3,063E-05	3,795E-05
15	1,714E-05	1,743E-05	1,855E-05	2,027E-05	2,498E-05	3,225E-05	4,027E-05
20	1,716E-05	1,753E-05	1,894E-05	2,106E-05	2,675E-05	3,531E-05	4,461E-05

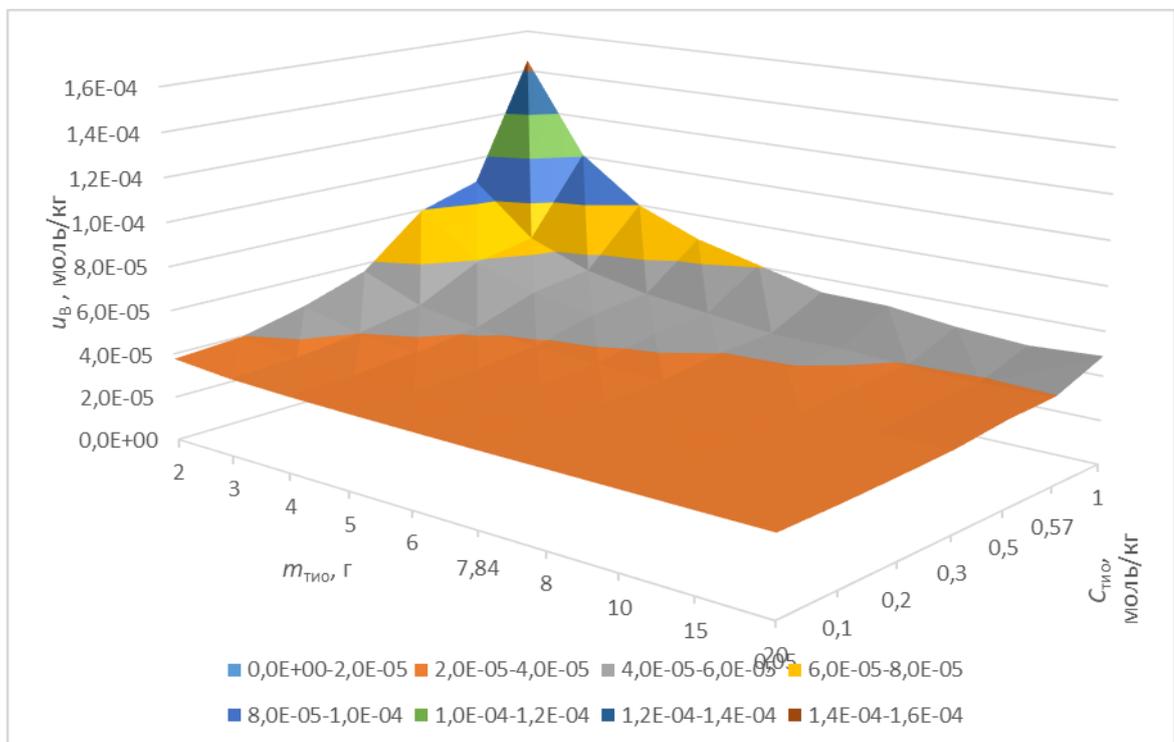


Рисунок 17 – Результаты моделирования зависимости стандартной неопределённости типа В от массы навески и содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия с учётом химических факторов

Результаты моделирования ожидаемо демонстрируют более высокие значения стандартной неопределённости на всей площади диаграммы, а также наблюдается существенное увеличение значений стандартной неопределённости в области высоких содержаний тиосульфата натрия на каждый килограмм раствора и увеличенных навесок. Это связано с прямой зависимостью влияния химических факторов увеличивающегося времени измерения, описанного в предыдущем разделе и представленного графически на рисунке 16.

Таким образом, оптимальные значения массы навесок лежат в диапазоне от 6 до 8 г пробы и при содержании тиосульфата натрия в 1 кг раствора не более 0,5 моль/кг.

Учитывая зависимость стандартной неопределённости определения массовой доли йодата калия от величин $m_{\text{тио}}$, г, и $C_{\text{тио}}$, моль/кг, проведены дополнительные моделирования.

Моделирование проводили варьированием переменной массы навески, г, и содержания тиосульфата натрия в пробе, моль/кг, при зависимой величине массы пробы йодата калия, $m_{\text{КИОЗ}}$, г, при априорных данных, приведённых в таблице 18 с учётом влияния химических факторов.

Таблица 18 – Исходные данные для определения оптимальных условий определения массовой доли йодата калия с учётом химических факторов

Параметр	Размер величины	Обозначение единицы величины	Абс. стандартная неопределённость
R	10,001477	Ом	3,20E-05
F	96485,33289	Кл/моль	-
U_1	0,010	В	7,09E-05
t'_1	65	с	1,91E-05
t_1	25	с	1,19E-05
U_3	0,010	В	7,09E-05
t_3	50	с	1,35E-05
z	1	-	-
t_2	1500	с	-
$t_{\text{ИЗМ}}$	4500	с	-

Результаты моделирования приведены в таблице 19 и на рисунке 18.

Таблица 19 – Результаты моделирования зависимости абсолютной стандартной неопределённости типа В определения массовой доли йодата калия от массы навески и содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия с учётом химических факторов

Масса навески тиосульфата натрия, г	Содержание тиосульфат-ионов в водном растворе тиосульфата натрия, моль/кг						
	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,8	1
2		0,06715	0,04484	0,02779	0,02094	0,01891	0,01622
4	0,06814	0,03376	0,02269	0,01413	0,01067	0,00964	0,00827
6	0,04658	0,02324	0,01566	0,00977	0,00739	0,00668	0,00573
8	0,03645	0,01826	0,01233	0,00773	0,00586	0,00531	0,00458
10	0,03075	0,01546	0,01047	0,00661	0,00506	0,00460	0,00400
12	0,02721	0,01373	0,00934	0,00597	0,00463	0,00423	0,00372
15	0,02396	0,01219	0,00837	0,00548	0,00436	0,00407	0,00363
20	0,02118	0,01096	0,00770	0,00532	0,00444	0,00420	0,00390

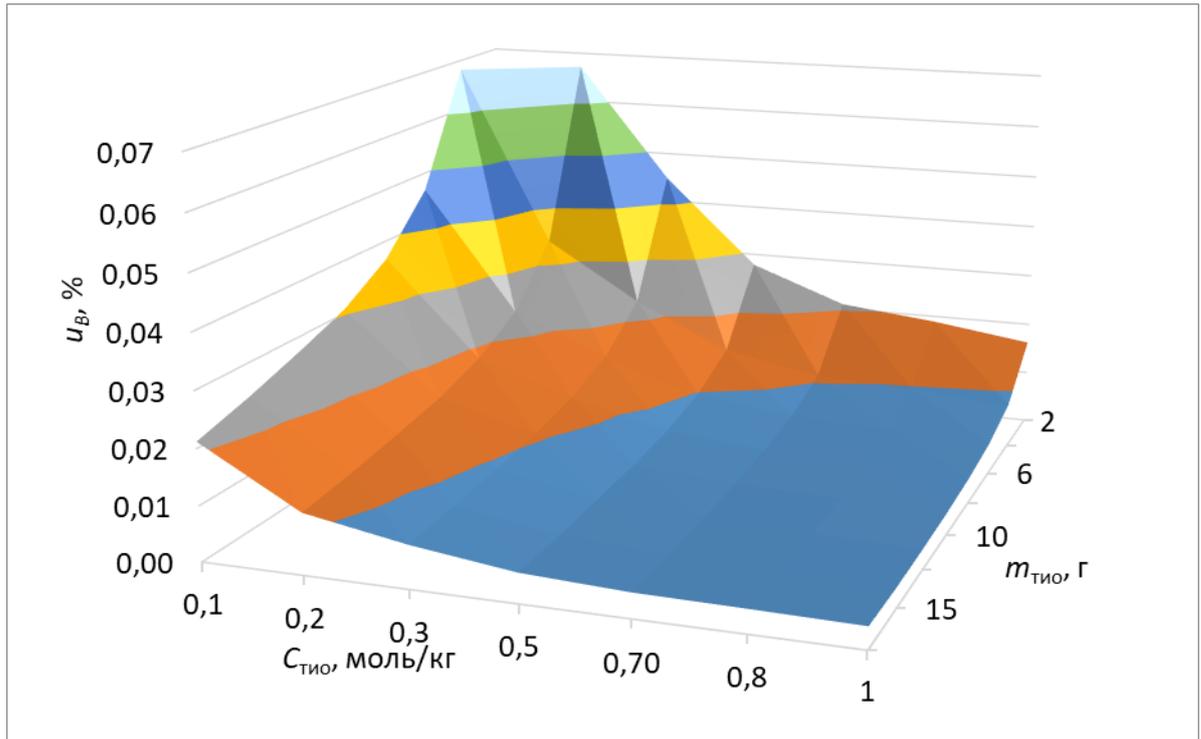


Рисунок 18 – Результаты моделирования зависимости стандартной неопределённости типа В определения массовой доли йодата калия от массы навески и содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия с учётом химических факторов

На основании анализа полученных данных можно сделать вывод о наличии обратных зависимостей между количеством вещества тиосульфата в растворе и абсолютной стандартной неопределённостью массовой доли йодата калия, а также между абсолютной стандартной неопределённостью массовой доли йодата калия и массой навески тиосульфата натрия.

Наилучшие достижимые значения стандартной неопределённости типа В составили 0,0037 % при применении массы навески тиосульфата натрия 15 г и содержании тиосульфата натрия в 1 кг раствора 1 моль/кг.

Исходя из отсутствия видимого влияния химических факторов на результат измерений и не значительного повышения точности результатов измерений по мере увеличения прореагировавшего количества вещества йодата калия в процессе единичного измерения, выбор оптимальных условий для проведения измерений принято вести исходя из хозяйственно-экономических соображений, подробно изложенных в разделе 2.3.2. Оптимальными условиям измерений приняты масса навески пробы тиосульфата натрия не менее 7 г и содержание тиосульфата натрия в 1 кг раствора не менее 0,5 моль/кг.

2.4 Проведение экспериментальных исследований и составление бюджета неопределённости результатов измерений йодата калия в йодате калия высокой чистоты

Стабильность раствора тиосульфата натрия в течение исследования

Тиосульфат натрия в растворах проявляет активные восстановительные свойства, что влечёт за собой повышенные требования к соблюдению мер его сохранности. Подробно стабильность растворов с разными концентрациями тиосульфата натрия

исследовал д-р Асакаи [114]. Им было показано, что при стабилизации растворов карбонатом натрия, растворы с концентрацией 0,2 М и 0,5 М тиосульфата натрия обладают достаточной стабильностью в течение 17 дней. При этом титр растворов устанавливается не ранее чем через 2-3 дня с момента приготовления.

Данные, полученные д-ром Асакаи были проверены в условиях диссертационного исследования. Для этого был приготовлен 0,5 М раствор тиосульфата натрия и стабилизирован добавлением 0,05 г Na_2CO_3 на каждые 100 cm^3 раствора. Раствор выдержали в герметичной колбе в темном шкафу в течение трёх суток перед началом серии измерений. Продолжительность исследований стабильности составила 17 дней. Анализируя результаты измерений содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия, представленные в таблице 20 и в графическом виде на рисунке 19, можно сделать вывод о достаточной стабильности 0,5 М раствора тиосульфата натрия на протяжении периода исследования не более 16 дней.

Таблица 20 – Исследование стабильности 0,5 М раствора тиосульфата натрия

№ п/п	Дата измерения	Результат измерений, моль/кг
1	20.02.2019	0,568201
2	21.02.2019	0,568245
3	25.02.2019	0,568205
4	27.02.2019	0,568308
5	01.03.2019	0,568271
6	06.03.2019	0,568275
7	08.03.2019	0,568446

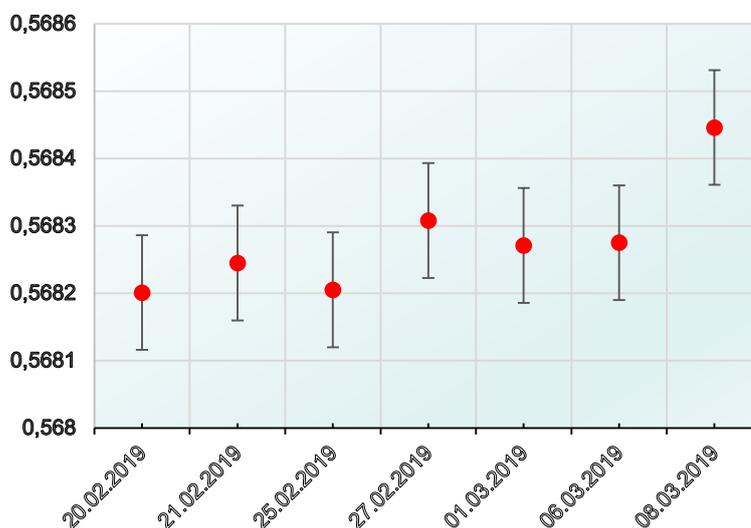


Рисунок 19 – Исследование стабильности 0,5 М раствора тиосульфата натрия

Проверка гипотезы о 100 % эффективности электрогенерации

Эффективность электрогенерации является одним из ключевых требований к кулонометрическому анализу, связанному с необходимостью надёжного установления количества электричества, пошедшего на генерацию титранта.

Согласно работам [12] и [93] 100 % эффективность генерирования в ацетатном буфере с рН около 4,5 достигается при силе тока 100 мА и площади электрода 6,28 cm^2 , что

соответствует плотности тока $15,9 \text{ мА/см}^2$. Учитывая, что в ходе диссертационных исследований измерения проводились на платиновом электроде с площадью более 83 см^2 и генераторном токе, не превышающем 100 мА , что соответствует плотности тока $1,2 \text{ мА/см}^2$ в аналогичном буферном растворе, можно сделать вывод о достаточном обеспечении 100% эффективности генерации.

Однако для подтверждения гипотезы были проведены дополнительные исследования эффективности генерации непосредственно на применяемой измерительной системе.

Для этого приготовленный раствор тиосульфата натрия измерили при силе тока 50 и 100 мА в условиях повторяемости. Результаты измерений приведены в таблице 21.

Таблица 21 – Результаты исследования эффективности генерации титранта

№ п/п	Результат измерений при 50 мА , моль/кг	Результат измерений при 100 мА , моль/кг
1	0,568201	0,568245
2	0,568308	0,568205
3	0,568271	0,568275
Среднее значение результатов измерений, моль/кг	0,568260	0,568242
СКО среднего значения результатов измерений ($n = 3$), %	0,006 %	0,004 %
Расхождение между результатами измерений при 50 и 100 мА , моль/кг		0,000018
Относительное расхождение между результатами измерений при 50 и 100 мА , %		0,003 %

Согласно данным таблицы 21 расхождение между результатами измерений содержания тиосульфат-ионов в 1 кг раствора тиосульфата натрия в условиях повторяемости не превышает значений стандартного отклонения в каждой из выборок. Таким образом гипотеза о 100% эффективности генерации титранта может считаться подтвержденной с достаточной точностью.

Стандартизация тиосульфата натрия

Определение содержания тиосульфат-ионов в одном килограмме $0,5 \text{ М}$ раствора тиосульфата натрия проводили в оптимальных условиях, установленных в предыдущих разделах Главы 2 настоящих исследований и приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Параметры системы при стандартизации тиосульфата натрия

№ п/п	Параметр	Единица измерений	Величина
1	Сила генераторного тока при предварительном/заключительном титровании	мА	1
2	Продолжительность импульса тока при предварительном/заключительном титровании	с	5
3	Интервал между импульсами тока при предварительном/заключительном титровании	с	60
4	Сила генераторного тока при основном генерировании	мА	100
5	Масса пробы	г	8

Результаты единичных измерений содержания тиосульфат-ионов в 0,5 М растворе тиосульфата натрия приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты единичных измерений по воспроизведению единицы молярной концентрации тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия

№ п/п	Результат измерения, моль/кг
1	0,56820
2	0,56824
3	0,56820
4	0,56831
5	0,56827
6	0,56827
7	0,56831
Среднее арифм.	0,56826
СКО отн., %	0,0029

Определение йодата калия

Определение массовой доли йодата калия проводили в оптимальных условиях, установленных в предыдущих разделах Главы 2 настоящих исследований и приведённых в таблице 24.

Таблица 24 – Параметры системы при измерении массовой доли йодата калия

№ п/п	Параметр	Единица измерений	Величина
1	Сила генераторного тока при определении ТКТ	мА	1
2	Продолжительность импульса тока при определении ТКТ	с	5
3	Интервал между импульсами тока при определении ТКТ	с	60
4	Сила генераторного тока при основном генерировании	мА	100
5	Масса пробы	г	0,15

Результаты единичных измерений массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты единичных измерений по воспроизведению единицы массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты

№ п/п	Результат измерения, %
1	99,976
2	99,960
3	99,956
4	99,974
5	99,940
6	99,977
7	99,959
8	99,984
9	99,981
10	99,938
11	99,979
Среднее арифм.	99,966
СКО отн., %	0,005

Основные уравнения измерений

Основное уравнение измерений основано на уравнениях (4) для стандартизации тиосульфата натрия и на уравнении (5) для определения йодата калия с учётом методических особенностей, связанных с высокоточным определением количества электричества, затраченного на протекание электрохимической реакции на электроде. Основные уравнения измерений при этом обретают вид

$$C_{\text{тио}} = \frac{1000 \cdot (U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot m_{\text{тио}} \cdot R}, \quad (35)$$

где $C_{\text{тио}}$ – количественное содержание тиосульфата натрия пробе, моль/кг раствора;
 U_1 – значение напряжения генераторного тока при предварительном титровании, В;
 U_2 – значение напряжения генераторного тока при основном титровании, В;
 U_3 – значение напряжения генераторного тока при заключительном титровании, В;
 t'_1 – общее время предварительного титрования, с;
 t_1 – время, соответствующее точке конца предварительного титрования, с;
 t_2 – время основного титрования, с;
 t_3 – время, соответствующее точке конца заключительного титрования, с;
 z – число электронов, участвующих в реакции ($z = 2$);
 F – постоянная Фарадея, Кл/моль ($F = 96485,33212$ Кл/моль);
 $m_{\text{тио}}$ – масса пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г;
 R – сопротивление эталонного резистора, Ом.
 Множитель 1000 переводит C из 1/г в 1/кг.

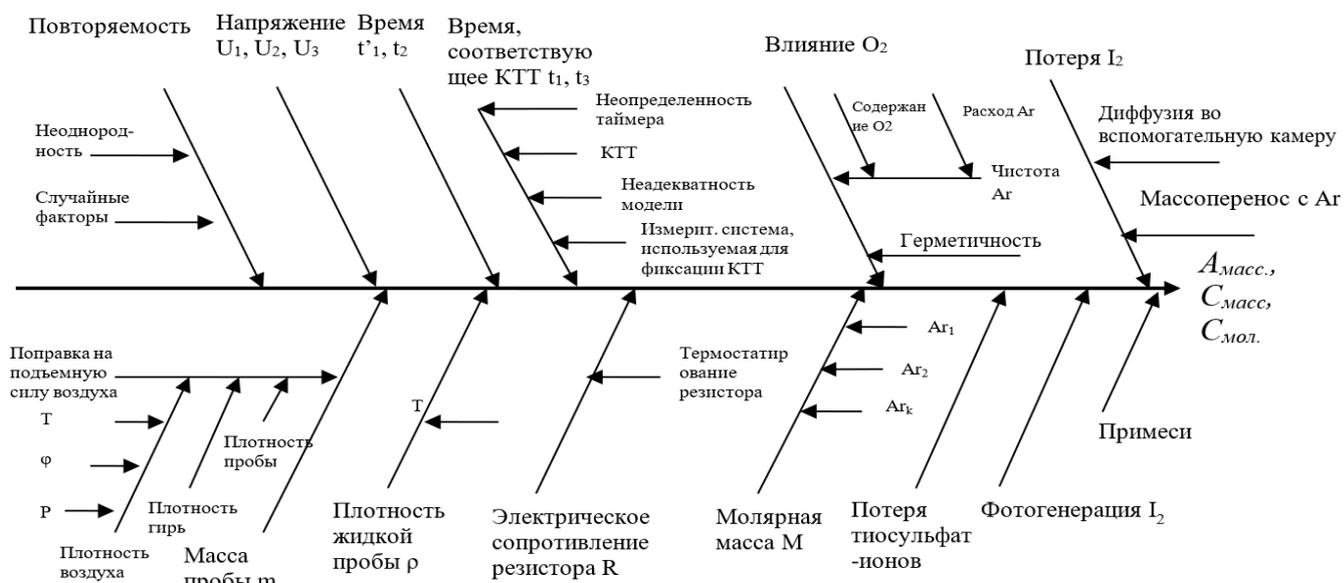
$$A_{\text{масс}} = \frac{\frac{1}{6} \cdot M \cdot \left(C_{\text{тио}} \cdot m_{\text{тио}} - \frac{(U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot R} \right)}{m_{\text{CO}}} \times 100 \%, \quad (36)$$

где M – молярная масса йодата калия, йода или кислорода, г/моль;
 m_{CO} – масса пробы СО с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г.

Установление влияющих факторов

На результаты определения содержания тиосульфата натрия и йодата калия влияют случайные факторы (неопределённость типа А) и систематические факторы (неопределённость типа В), оценка которых проведена в соответствии с [115].

На рисунке 20 приведена диаграмма «причина-следствие», описывающая структуру влияния входных величин на результат измерений (выходную величину). Диаграмма демонстрирует не только входные величины, соответствующие уравнениям измерений (4) и (5) при воспроизведении единиц величин, но и входные величины, обусловленные влиянием химических факторов, зависящих от типа протекающей химической реакции в кулонометрической ячейке. Диаграмма построена на основе анализа процессов воспроизведения единиц с использованием электрогенерированного йода на ГЭТ 176.



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

Рисунок 20 – Общая диаграмма факторов, влияющих на точность воспроизведения единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом.

Стандартная неопределённость типа А

Оценку стандартной неопределённости типа А, характеризующую случайный разброс результатов измерений выходной величины, для определения содержания компонентов методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 проводили по алгоритму, описанному Собина А.В. в [16]. При этом оценку для n результатов проводят по формуле

$$u_A = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}, \quad (37)$$

где Y_i – i -й результат измерений выходной величины;

\bar{Y} – среднее значение выходной величины, рассчитываемое по формуле

$$\bar{Y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i, \quad (38)$$

Стандартная неопределенность типа В

Согласно [16]: «Стандартную неопределенность типа В, u_B , оценивали как композицию составляющих неопределенности, обусловленных влиянием входных величин, согласно соответствующей диаграмме «причина-следствие» по формуле

$$u_B = \sqrt{\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right)^2 \cdot u^2(x_j)} = \sqrt{\sum_{j=1}^l c^2(x_j) \cdot u^2(x_j)} \quad (39)$$

где x_j – оценка j -й входной величины;

$u(x_j)$ – стандартная неопределенность оценки j -ой входной величины;

$c(x_j)$ – коэффициенты чувствительности, описывающие изменение выходной величины при изменении j -й входной величины. Коэффициенты чувствительности $c(x_j)$ для

каждой входной величины x_j , вносящей вклад в u_B , определяют как частные производные модели измерений» [16].

Стандартную неопределенность типа В, u_B , оценивали по алгоритму, изложенному в [16], как сумму составляющих неопределенности, обусловленных измерением падения напряжения на эталонном резисторе (R) на каждом этапе измерений (U_1, U_2, U_3), определением времени каждого импульса генераторного тока на каждом этапе измерения (t'_1, t_1, t_2, t_3), взвешиванием проб тиосульфата натрия или йодата калия (m), установленных справочных значений молярной массы (M) (для определения йодата калия), а также химических факторов, в том числе влиянием кислорода воздуха, фотохимической самопроизвольной генерации йода, диффузией йода в промежуточную камеру, чистотой инертного газа, электроактивными примесями электролита и потерей йода в результате испарения. Оценку стандартной определённости типа В проводили по общей формуле (39).

Коэффициенты чувствительности

Согласно [16]: «Для каждой входной величины x_i , вносящей вклад в неопределенность типа В, оценивали коэффициенты чувствительности $c(x_i)$, определённые как частные производные уравнений (4) и (5) соответственно. Для расчета численных значений коэффициентов чувствительности использовали соответствующие экспериментальные данные, усредненные по серии измерений воспроизводимых величин» [16] в образце.

Коэффициенты чувствительности $c(x_i)$ при воспроизведении массовой доли йодата калия

$$c(U_1) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial U_1} = \frac{100M(t'_1 - t_1)}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (40)$$

$$c(t'_1) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial t'_1} = \frac{100M \cdot U_1}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (41)$$

$$c(t_1) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial t_1} = -\frac{100M \cdot U_1}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (42)$$

$$c(U_2) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial U_2} = \frac{100M \cdot t_2}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (43)$$

$$c(t_2) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial t_2} = \frac{100M \cdot U_2}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (44)$$

$$c(U_3) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial U_3} = \frac{100M \cdot t_3}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (45)$$

$$c(t_3) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial t_3} = \frac{100M \cdot U_3}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (46)$$

$$c(M) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial M} = \frac{100(U_1(t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot m \cdot R} = \frac{A_{\text{масс.}}}{M} \quad (47)$$

$$c(m) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial m} = -\frac{100M(U_1(t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot m^2 \cdot R} = -\frac{A_{\text{масс.}}}{m} \quad (48)$$

$$c(F) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial F} = -\frac{100M(U_1(t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F^2 \cdot m \cdot R} = -\frac{A_{\text{масс.}}}{F} \quad (49)$$

$$c(R) = \frac{\partial A_{\text{масс.}}}{\partial R} = -\frac{100M(U_1(t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 + U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot m \cdot R^2} = -\frac{A_{\text{масс.}}}{R} \quad (50)$$

Коэффициенты чувствительности $c(x_i)$ при стандартизации тиосульфата натрия

$$C(U_1) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial U_1} = \frac{1000 \cdot (t'_1 - t_1)}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (51)$$

$$C(t'_1) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial t'_1} = \frac{1000 \cdot U_1}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (52)$$

$$C(t_1) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial t_1} = -\frac{1000 \cdot U_1}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (53)$$

$$C(U_2) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial U_2} = \frac{1000 \cdot t_2}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (54)$$

$$C(t_2) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial t_2} = \frac{1000 \cdot U_2}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (55)$$

$$C(U_3) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial U_3} = \frac{1000 \cdot t_3}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (56)$$

$$C(t_3) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial t_3} = \frac{1000 \cdot U_3}{z \cdot F \cdot m \cdot R} \quad (57)$$

$$C(m) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial m} = -\frac{1000 \cdot U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 - U_3 \cdot t_3}{z \cdot F \cdot m^2 \cdot R} = -\frac{\partial C_{\text{мол}}}{m} \quad (58)$$

$$C(F) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial F} = \frac{1000 \cdot (U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 - U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F^2 \cdot m \cdot R} = \frac{C_{\text{мол}}}{F} \quad (59)$$

$$C(R) = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{\partial R} = \frac{1000 \cdot (U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2 - U_3 \cdot t_3)}{z \cdot F \cdot m \cdot R^2} = \frac{\partial C_{\text{мол}}}{R} \quad (60)$$

Оценка стандартной неопределённости для независимых величин

Стандартные неопределенности $u_B(x_j)$ для независимых входных величин таких, как напряжение генераторного тока U_1, U_2, U_3 , время генерирования t'_1, t_2 , сопротивление эталонного термостатированного резистора R , константа Фарадея F оценивали согласно алгоритмам, приведённым в [16] по формуле

$$u_B(x_j) = \sqrt{\left(u_{Aj} \cdot \frac{U(x_j)}{k}\right)^2}, \quad (61)$$

где $U(x_j)$ – расширенная неопределенность средства измерений (СИ) j -й входной величины в абсолютной форме, полученные в результате калибровки соответствующих СИ;
 k – коэффициент охвата, для которого проведена калибровка соответствующего СИ;
 u_{Aj} – СКО результатов измерений j -й величины, если в процессе единичного измерения происходит многократное её фиксирование и оценка среднего значения (справедливо для t'_1, t_2, U_1, U_2, U_3).

Оценка стандартной неопределённости зависящих величин

Стандартные неопределенности $u(x_j)$ входных величин, представляющих собой композицию составляющих дополнительных факторов, оценивали как комбинацию составляющих от источников в соответствии со схемой (см. рисунок 20) и рекомендациями [115] (справедливо для m, t_1 и t_3).

Масса

Масса пробы с учетом поправки на подъемную (выталкивающую) силу воздуха (плавучесть) при проведении исследований на ГЭТ 176 оценивалась по алгоритму, приведённому в [118] и подробно изложенному в [16]. Оценка приведённой массы навески к массе навески в вакууме проводилась с учётом параметров атмосферного давления, P , мм.рт.ст., температуры воздуха, T , °С, относительной влажности воздуха, %, упругости

паров воды при данной температуре, $P^t_{\text{воды}}$, мм рт. ст., а также плотности материала пробы, d , г/см³, и плотности стальных разновесов d_0 , г/см³, по формуле

$$m = m' + m' \cdot \frac{0,001293 \cdot (P - 0,0038 \cdot H \cdot P^t_{\text{воды}})}{(1 + 0,00367 \cdot T) \cdot 760} \cdot \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right) =$$

$$= m' + m' \cdot \frac{0,001293 \cdot P - 0,0000049134 \cdot H \cdot P^t_{\text{воды}}}{760 + 2,7892 \cdot T} \cdot \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_0} \right) \quad (62)$$

Коэффициенты чувствительности $c(l_j)$ находили как частные производные уравнения (62) по каждой из входных величин l_j .

Стандартные неопределенности $u(l_j)$ для входных величин m' , P , H , T оценивали по формуле (61).

Стандартные неопределенности $u(l_j)$ для входных величин d , d_0 , которые являются справочными данными, оценивали по формуле (61), используя сведения о расширенной неопределенности соответствующих справочных данных, либо в случае отсутствия таких сведений, дискретность, с которой представлены справочные данные.

Стандартная неопределенность входной величины $P^t_{\text{воды}}$ оценивалась по формуле (63) как композиция двух факторов – дискретности справочных данных, $d_{\text{дискр}}$, мм рт. ст., а также ошибки, возникающей в результате некорректности выбранных справочных данных ввиду влияния стандартной неопределенности измерения температуры.

$$u_{P^t_{\text{воды}}} = \sqrt{\frac{d_{\text{дискр}}^2}{12} + \left(\frac{P^t_{\text{воды}} + u_t - P^t_{\text{воды}} - u_t}{3} \right)^2}, \quad (63)$$

где $P^t_{\text{воды}} + u_t$ – давление насыщенных паров, соответствующее скорректированной температуре окружающего воздуха на максимально возможную положительную ошибку результата измерений температуры, мм.рт.ст.

$P^t_{\text{воды}} - u_t$ – давление насыщенных паров, соответствующее скорректированной температуре окружающего воздуха на максимально возможную отрицательную ошибку результата измерений температуры, мм.рт.ст.

Стандартную неопределенность типа В измерения массы пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха $u_B(m)$ рассчитывали по формуле (39).

Молярная масса

Оценку проводили по алгоритму, приведённому в [16]:

«Стандартную неопределенность $u(M)$ молярной массы анализируемого вещества рассчитывали в соответствии с рекомендациями [119] по формуле

$$u(M) = \sqrt{\sum_{i=1}^L (j_i \cdot u_i(Ar_i))^2}, \quad (64)$$

Где $u_i(Ar_i)$ – стандартная неопределенность оценки атомной массы i -того элемента в составе молекулы анализируемого вещества, получаемая делением на $\sqrt{3}$ данных IUPAC по неопределенности i -того элемента [100];

j_i – число атомов i -того элемента в составе молекулы анализируемого вещества.

Стандартную неопределенность $u(M_{\Sigma})$ молярной массы анализируемого вещества, включающей элементы основы и примесные элементы с учетом их содержания, рассчитывали по формуле

$$u(M_{\Sigma}) = \sqrt{\omega \cdot \sum_{i=1}^L (j_i \cdot u_i(Ar_i))^2 + \sum_{k=1}^N (\omega_k \cdot u_k(Ar_k))^2}, \quad (65)$$

где ω_k – массовая доля k -того элемента примеси в анализируемом веществе, измеренная методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП) и методом ионной хроматографии (ИХ) (элементы примеси с массовой долей ниже предела обнаружения МС ИСП и ИХ в расчете не участвуют);

ω – массовая доля анализируемого вещества, рассчитываемая по формуле» [16]

$$\omega = 100 - \sum_k^N \omega_k. \quad (66)$$

Точка конца титрования

Стандартная неопределённость величины времени, соответствующего точке конца титрования также подробно была описана в [16]:

«Стандартная неопределённость входной величины, соответствующий точке конца титрования, зависит от совокупности факторов, таких как неточность используемых средств измерений временных интервалов, несовпадение точки эквивалентности с точкой перегиба на графике (обозначенной как ТКТ), несоответствие между функцией, полученной из экспериментальных данных, и ее математическим описанием, а также неточность используемой индикаторной системы или средств регистрации индикаторного сигнала» [16].

Для её определения проводили математическую обработку массива данных методом наименьших квадратов с построением двух пересекающихся прямых вида

$$y = ax + b.$$

За время, соответствующее ТКТ (справедливо для t_1 и для t_3), принимали точку пересечения кривых и рассчитывают по модели измерений

$$t = \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2}, \quad (67)$$

где a_1, b_1 – коэффициенты, описывающие угол наклона и смещения прямой до роста индикаторного тока;

a_2, b_2 – коэффициенты, описывающие угол наклона и смещения прямой после роста индикаторного тока;

t – время, соответствующее ТКТ, с.

Как сказано в [16]: «Стандартную неопределённость величин t_1 и t_3 оценивали как композицию составляющих неопределённостей величин, входящих в уравнение (67), и численно оценивали по общей формуле» [16] (39) обретающей вид

$$u_t = \sqrt{u_{a_1}^2 c_{a_1}^2 + u_{b_1}^2 c_{b_1}^2 + u_{a_2}^2 c_{a_2}^2 + u_{b_2}^2 c_{b_2}^2}, \quad (68)$$

где $u_{a_1}, u_{b_1}, u_{a_2}, u_{b_2}$ – стандартные неопределённости коэффициентов уравнений регрессии кривых до и после индикаторного тока;

$c_{a_1}, c_{b_1}, c_{a_2}, c_{b_2}$ – коэффициенты чувствительности коэффициентов уравнений регрессии кривых до и после индикаторного тока.

Оценку стандартных неопределённостей коэффициентов уравнений регрессии проводили через оценку стандартных отклонений коэффициентов регрессии по алгоритмам, приведённым в [121] и [122] по формулам

$$u_a = S_a = \sqrt{\frac{S_y^2}{l} + S_b^2 \bar{t}^2}, \quad (69)$$

$$u_b = S_b = \frac{S_y}{\sqrt{\sum (t_i - \bar{t})^2}}, \quad (70)$$

где l – число применяемых точек ($l=5$);

\bar{t} – среднее значение временных отсечек, применяемых для построения уравнения регрессии (при этом первые значения координат временных отсечек по оси времени должны быть приведены к началу координат и не учитывать накопленное время генерирования, не участвующее в построении уравнения регрессии, но необходимое для оценки значений t_1 и t_3);

S_y – СКО значений индикаторного сигнала, полученных эмпирически, $U_{ind i}$, от расчётных значений, полученных по уравнению (67), $\hat{U}_{ind i}$.

S_y оценивали по формуле

$$S_y = \sqrt{\frac{1}{l-2} \sum_{i=1}^l (U_{ind i} - \hat{U}_{ind i})^2}. \quad (71)$$

Коэффициенты чувствительности определяли как частные производные уравнения (67) по определяемой величине по формулам

$$c(a_1) = \frac{\partial t}{\partial a_1} = -\frac{b_2 - b_1}{(a_1 - a_2)^2}, \quad (72)$$

$$c(a_2) = \frac{\partial t}{\partial a_2} = \frac{b_2 - b_1}{(a_1 - a_2)^2} \quad (73)$$

$$c(b_1) = \frac{\partial t}{\partial b_1} = -\frac{1}{a_1 - a_2} \quad (74)$$

$$c(b_2) = \frac{\partial t}{\partial b_2} = \frac{1}{a_1 - a_2} \quad (75)$$

Оценку стандартных отклонений и коэффициентов чувствительности проводили по экспериментально полученным данным при определении t_1 и t_3 .

Стандартная суммарная и расширенная неопределённости

Стандартная суммарная неопределённость, u_c , и расширенная неопределённость, U , результатов измерений оценивались в соответствии с [21] по формулам

$$u_c = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}. \quad (76)$$

$$U = k \cdot u_c \quad (77)$$

где k – коэффициент охвата (при $P = 0,95$ равный 2).

Бюджет неопределённостей

Стандартизация тиосульфата натрия

Бюджет неопределённости результатов измерений содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом приведён в таблице 26 и в виде диаграммы на рисунке 21.

Таблица 26 – Бюджет неопределённости измерений содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия

Тип	Характеристика	Величина		Неопределённость		Распределение	Кэф. чувствительности		Вклад в цв		ν_i
		x_i	ед.	u_i	ед.		c_i	ед.	$c u_i$	ед.	
A	повторяемость	0,568259	моль/кг	1,66E-05	моль/кг	N	1	1	1,66E-05	моль/кг	6
B	U_1	0,010067	В	7,09E-05	В	R	5,84E-06	(моль/кг)/В	4,14E-10	моль/кг	∞
B	t'_1	298,19012	с	1,19E-05	с	R	1,33E-09	(моль/кг)/с	1,58E-14	моль/кг	∞
B	t_1	254,192	с	1,91E-05	с	R	-1,33E-09	(моль/кг)/с	-2,54E-14	моль/кг	∞
B	U_2	1,0004614	В	5,85E-04	В	R	5,68E-04	(моль/кг)/В	3,32E-07	моль/кг	∞
B	t_2	4300,60401	с	9,00E-05	с	R	1,32E-07	(моль/кг)/с	1,19E-11	моль/кг	∞
B	U_3	0,010041	В	7,09E-05	В	R	2,03E-05	(моль/кг)/В	1,44E-09	моль/кг	∞
B	t_3	107,972	с	1,35E-05	с	R	1,33E-09	(моль/кг)/с	1,79E-14	моль/кг	∞
B	$m_{\text{тн}}$	7,84171	г	1,38E-04	г	R	7,25E-02	(моль/кг)/г	1,00E-05	моль/кг	∞
B	R	10,001477	Ом	3,20E-05	Ом	R	-5,68E-02	(моль/кг)/Ом	1,82E-06	моль/кг	∞
B	F	96485,33289	Кл/моль	0,00E+00	Кл/моль	N	-5,89E-06	(моль/кг)/(Кл/моль)	0,00E+00	моль/кг	∞
B	Чистота Ar (по O ₂)	-	-	6,43E-07	моль/кг	R	1	-	6,43E-07	моль/кг	∞
B	Примеси	-	-	3,97E-07	моль/кг	R	1	-	3,97E-07	моль/кг	∞
B	Фотогенерация I ₂ и герметичность	-	-	7,05E-08	моль/кг	R	1	-	7,05E-08	моль/кг	∞
B	Испарение I ₂	-	-	2,72E-07	моль/кг	R	1	-	2,72E-07	моль/кг	∞
B	Потеря тиосульфат-ионов	-	-	6,07E-06	моль/кг	R	1	-	6,07E-06	моль/кг	∞
B	Диффузия	-	-	1,10E-08	моль/кг		1		1,10E-08	моль/кг	
Результат измерений, $C_{\text{тн}}$									0,568259	моль/кг	
Стандартная неопределённость типа A, u_A									0,000017	моль/кг	
Стандартная неопределённость типа B, u_B									0,000012	моль/кг	
Стандартная неопределённость от характеристики, u_{char}									0,000020	моль/кг	
Суммарная стандартная неопределённость, u_c									0,000020	моль/кг	
Расширенная неопределённость, $U (k = 2, P = 0,95)$									0,00004	моль/кг	



Рисунок 21 – Вклады составляющих бюджета неопределённости при измерении содержания тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия

Основными вкладами в неопределённость измерений являются повторяемость результатов измерений, возгонка I₂, определение массы навески, а также определение времени, соответствующего началу и концу титрования.

Определение массовой доли йодата калия

Бюджет неопределённости результатов измерений массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом приведён в таблице 27 и в виде диаграммы на рисунке 22.

Таблица 27 – Бюджет неопределённости измерений массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты

Тип	Характеристика	Величина		Неопределённость		Распределение	Коэф. чувствительности		Вклад в цв		v_i
		x_i	ед.	u_i	ед.		c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.	
A	повторяемость	99,965	%	0,0059	%	N	1	1	5,95E-03	%	7
B	U_1	0,010045	B	7,28E-05	B	R	1,23E+00	%/B	8,98E-05	%	∞
B	t'_1	287,022	с	1,19E-05	с	R	2,51E-04	%/с	2,99E-09	%	∞
B	t_1	238,07515	с	1,96E-05	с	R	-2,51E-04	%/с	4,93E-09	%	∞
B	U_2	1,0004609	B	5,85E-04	B	R	2,30E-01	%/B	1,35E-04	%	∞
B	t_2	9,1891	с	9,00E-05	с	R	2,50E-02	%/с	2,25E-06	%	∞
B	U_3	0,010043	B	7,83E-05	B	R	1,05E+01	%/B	8,22E-04	%	∞
B	t_3	419,720	с	1,80E-05	с	R	2,51E-04	%/с	4,52E-09	%	∞
B	$m_{\text{йодат}}$	0,147709	г	8,22E-06	г	R	-6,77E+02	%/г	5,57E-03	%	∞
B	$m_{\text{тио}}$	7,31169	г	1,39E-04	г	R	1,37E+01	%/г	1,90E-03	%	∞
B	R	10,001477	Ом	1,60E-05	Ом	N	-1,00E+01	%/Ом	1,60E-04	%	∞
B	F	96485,33289	Кл/моль	0,00E+00	Кл/моль	R	-1,04E-03	%/(Кл/моль)	0,00E+00	%	∞
B	M	213,999770	г/моль	1,51E-03	г/моль	R	4,67E-01	-	7,05E-04	%	∞
B	$C_{\text{тио}}$	0,568259	моль/кг	2,04E-05	моль/кг	R	1,76E+02	-	3,59E-03	%	∞
B	Чистота Ag (по O ₂)			3,11E-04			1		3,11E-04		
B	Примеси	-	-	4,51E-04	%	R	1	-	4,51E-04	%	∞
B	Фотогенерация I ₂ и герметичность	-	-	5,57E-05	%	R	1	-	5,57E-05	%	∞
B	Испарение I ₂	-	-	5,16E-06	%	R	1		5,16E-06	%	∞
B	Потеря тиосульфат-ионов	-	-	1,13E-04	%	R	1		1,13E-04	%	∞
B	Диффузия	-	-	2,48E-03	%	R	1		2,48E-03	%	∞
Результат измерений, $A_{\text{KIО3}}$									99,965	%	
Стандартная неопределённость типа А, u_A									0,006	%	
Стандартная неопределённость типа В, u_B									0,007	%	
Стандартная неопределённость от характеристики, u_{char}									0,009	%	
Суммарная стандартная неопределённость, u_c									0,009	%	
Расширенная неопределённость, $U(k=2)$									0,019	%	

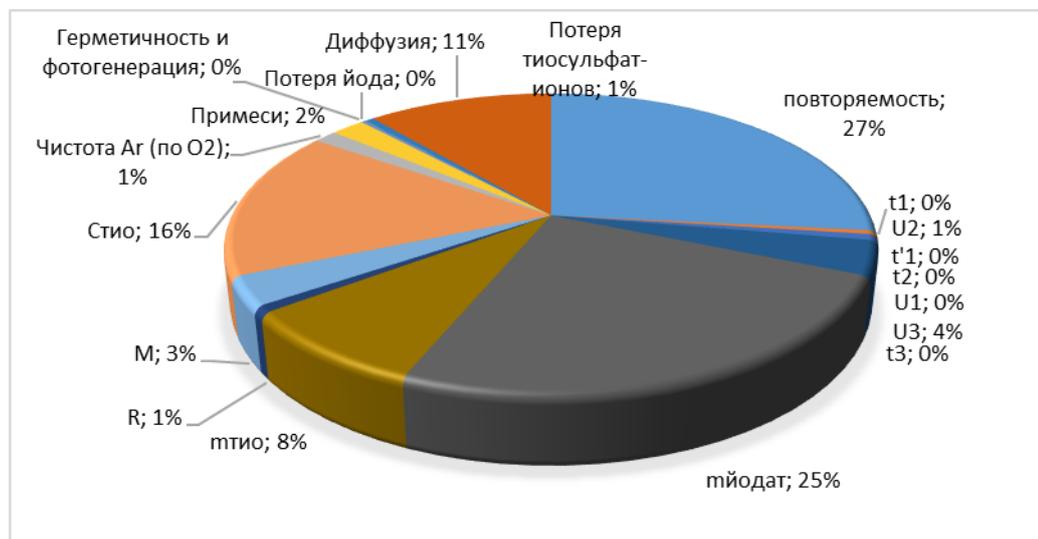


Рисунок 22 – Вклады составляющих бюджета неопределённости при измерении массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты

Основными вкладками в неопределённость измерений являются возгонка I_2 , повторяемость результатов измерений, определение массы навески йодата калия, содержание тиосульфат-ионов в растворе тиосульфата натрия, потеря тиосульфата натрия в результате кислотного разложения, масса навески раствора тиосульфата натрия, а также определение времени, соответствующего началу и концу титрования.

Выводы по Главе 2

В ходе исследований были достигнуты следующие результаты.

Усовершенствована математическая модель измерений содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом, применительно к ГЭТ 176, позволившая учесть влияние инструментальных и химических факторов, возникающих при протекании целевой химической реакции и при применении предложенного способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия, с уменьшением абсолютной стандартной неопределённости типа В результата измерений массовой доли йодата калия до 0,008 %.

Научно обоснованы способ «совместного приливания» и двухстадийный процесс определения содержания йодата калия, позволившие снизить относительную неопределённость аттестованных значений массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода в стандартных образцах за счёт сокращения влияния факторов испарения йода, кислотного разложения тиосульфат-ионов, а также диффузии реагентов во вспомогательную камеру кулонометрической ячейки

Сформулированы и обоснованы принципы построения и расчётов параметров кулонометрической ячейки, реализующей предложенный способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном вводе пробы и электрогенерации титранта, позволившая провести валидацию теории, модели и методики измерений

Разработана многопараметрическая методика определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования, использующая электрогенерированный йод на ГЭТ 176, с расширенной неопределённостью не более 0,03 % (при $k = 2$, $P = 0,95$), основанная на усовершенствованной математической модели процесса измерений и разработанной кулонометрической ячейке, реализующей двухстадийный процесс измерений и способ «совместного приливания».

Разработанная методика воспроизведения содержания йодата калия, а также тиосульфата натрия, внедрена в сферу деятельности УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в качестве приложения к ГЭТ 176 РЭ «ГЭТ 176. Руководство по эксплуатации» и оформлена в виде документа МА 34-223-2021.

ГЛАВА 3. Валидация методики измерений окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом посредством проведения международных ключевых сличений

3.1 Анализ способов валидации методик измерений, реализованных с применением государственных первичных эталонов, постановка целей сличений и организация ключевых сличений

Согласно требованиям к обеспечению метрологической прослеживаемости результатов измерений, действующих в том числе на территории Российской Федерации и изложенных в Политике Росаккредитации по метрологической прослеживаемости результатов измерений [123], разработанная процедура измерений должна иметь прослеживаемость к соответствующему государственному первичному эталону (первичной референтной методики измерений или др.) Учитывая, что разработанная в результате диссертационного исследования процедура измерений имеет наивысшую в стране точность и выполнялась на Государственном первичном эталоне единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019, её валидация возможна только в рамках международных ключевых сличений с национальными эталонами стран-подписантов Соглашения о взаимном признании (СIPM MRA) [105] или посредством сопоставления результатов измерений одной и той же единицы, полученной разными методами с сопоставимой точностью.

Международные ключевые сличения национальных эталонов – это процесс сравнения национальных эталонов с международными эталонами или сравнения национальных эталонов друг с другом для подтверждения их сопоставимости и соответствия требованиям международных стандартов.

Организация сличений в EAWG CCQM

Определение средств и способов передачи единиц от национальных эталонов испытательным и калибровочным лабораториям является одной из насущных задач Консультативного Комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии (далее – КККВ), созданного на базе Международного бюро мер и весов (далее – МБМВ). Обсуждение объектов для проведения сличений по оценке чистоты металлов и их солей продолжалось на заседаниях Рабочих групп по электрохимии (далее – EAWG) и неорганическому (далее – IAWG) анализу в течение двух лет. Традиционно при выборе объекта сличений предпочтение отдаётся чистым высокостабильным моноэлементным соединениям, таким как чистые металлы. Однако неметаллические элементы крайне редко доступны в чистом виде, и при выборе источников этих элементов выбор падает на их стехиометричные стабильные соли. Учитывая крайнюю нестабильность молекулярного йода, при инициировании соответствующих ключевых сличений решалась задача по выбору стабильного доступного и стехиометричного источника йода. В апреле 2017 г. предложенный ФГУП «УНИИМ» объект для проведения сличений – йодат калия – был согласован председателями обеих рабочих групп и участниками заседания, а в последствии и Президентом КККВ. В мае 2017 г. ФГУП «УНИИМ» была подготовлена регистрационная

форма сличений (ключевого и параллельно проводимого пилотного), в августе сличению были присвоен шифр ССQM-K152/P192, где K152 – номер ключевого сличения, P192 – номер пилотного сличения.

Таким образом, сличения ССQM-K152 и P192 стали следующим шагом в осуществлении стратегии КККВ (IAWG+EA WG) по определению чистоты веществ с высокой степенью чистоты [124]. Так ранее проводились сравнения ССQM-P107 и ССQM-K72/P107.1, ССQM-P149; ССQM-K34, ССQM-K48.2014.

В процессе выбора объекта для сличений были подтверждены качества йодата калия как исходного материала для приготовления стандартных образцов калибровочных растворов йода, используемых для обеспечения прослеживаемости результатов измерений содержания йода в различных объектах. В мировой практике такие стандартные образцы используются, главным образом, для калибровки современных высокоточных анализаторов (масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой и др.), в результате которой устанавливается зависимость аналитического сигнала от содержания определяемого компонента, а также в виде титранта по реакции окисления-восстановления.

Таким образом, целью сличений является необходимость подтверждения степени эквивалентности ГЭТ 176, реализующем разработанную в Главе 2 методику измерений с национальными метрологическими институтами других государств. Научными задачами сличений становятся:

- подготовка и исследования образца для сличений;
- определение количественного содержания окислителей (моль/кг), выраженное в виде КЮ₃, и/или массовую долю йода (кг/кг) в образце йодата калия;
- оценка степени эквивалентности государственных эталонов;
- исследование соответствия результатов измерений массовой доли йодата калия, полученных методом кулонометрического титрования и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Участникам была предоставлена свобода в выборе аналитической процедуры и метода измерений. Также в ходе подготовки к сличениям были заложены как прямой, так и косвенный подход к определению массовой доли йода и йодата калия.

Разработка технического протокола сличений

В ходе диссертационного исследования был составлен и предложен проект технического протокола ключевых/пилотных сличений **ССQM - K152/P192 «Assay of potassium iodate»** [25].

В технический протокол предложены следующие разделы.

1 Введение. Раздел содержит краткую информацию о значимости чистых веществ для обеспечения метрологической прослеживаемости в химии; о роли йодата калия в аналитической практике как источника йода; о назначении ключевых сличений – для оценки возможностей национальных метрологических институтов (далее – НМИ) в области количественного определения неметаллических элементов в их высокочистых солях, а также возможности их применения в качестве первичных стандартов; о роли ключевых сличений в деле реализации стратегии КККВ в области определения высокочистых веществ и др.

2 Цель сличений. Раздел описывает объём исследований, заложенный в рамках сличений. Приведены сведения о том, что участие в ключевом сличении ССQM- K152 дает

возможность использовать результаты для поддержки СМС строк, а в пилотном ССQM-R192 - нет.

3 Информация о времени проведения. Обозначены сроки оповещения участников, окончания регистрации участников, приготовления и рассылки образцов для сличений. Приведены даты представления результатов сличений и проекта отчёта о сличениях (отчёт А).

4 Образец. Приготовление образца. В качестве образца для сличений предложен промышленно выпускаемый реактив йодата калия высокой степени чистоты. Приведены сведения о массе материала для приготовления образцов, описаны процедуры приготовления и фасовки образцов. Приведены результаты оценки границ массовой доли йода и йодата калия, в диапазоне которых находятся опорные значения ключевых сличений.

5 Оценка однородности. В разделе приведены сведения об оценке однородности материала образца, применяемых для оценки методах исследования, наименьшей представительной пробе, а также результатах исследований. Относительная стандартная неопределённость, учитывающая степень неоднородности материала образца, составила не более 0,003 %.

6 Рассылка образцов. В разделе приведены сведения о массе образца для сличений, передаваемых лабораториям-участникам, порядок упаковки, нумерации образцов и доставки образцов до участников. Разделом регламентированы действия участников сличений после получения образцов, в т.ч. оповещение о получении образца, внешний осмотр и незамедлительное уведомление организатора в случае получения повреждённого образца.

7 Инструкции по хранению и применению. Разделом регламентированы условия хранения и применения образца, в т.ч. необходимость хранения в темном месте, значения температуры и влажности.

8 Подготовка образца к применению. Описана процедура подготовки образца к применению, включающая процедуру сушки и взвешивания с учётом приведения массы навески к массе навески в вакууме.

9 Методы измерений. Установлена форма представления результатов измерений массовой доли йода (кг/кг) и количества вещества окислителей в пересчёте на йодат калия (моль/кг образца). Перечислены методы, предпочтительные для установления определяемых характеристик. Регламентировано минимальное количество измерений – не менее 6.

10 Отчётность. Описаны сроки и способ предоставления отчёта организации-координатору, а также требования к отчётной документации – наличие результатов не менее 6 измерений, полный бюджет неопределённости, подробное описание оборудования и процедуры измерений для каждого применяемого метода, полное уравнение измерений, исследования состава примесей и ионной формы при наличии возможности и др. Представлены дополнительные требования для двух подходов к установлению определяемых характеристик – «100 % минус сумма примесей» и определение основного вещества методом кулонометрии. Приведены требования к представлению результатов взвешивания, алгоритмам расчёта неопределённостей, составляющим бюджета неопределённости и др.

11 Информация об опорном значении. Установлен порядок определения опорного значения на дальнейших заседаниях рабочих групп КККВ.

12 Требования к участникам. Участие в ключевом и пилотном сличениях открыто для всех национальных метрологических институтов или назначенных институтов. Участие других организаций в пилотном сличении требует обязательного согласования с Президентом КККВ.

13 Информация о координаторе сличений. Координатором сличений является ФГУП «УНИИМ», Россия.

Проект технического протокола был направлен для предварительного согласования председателем Рабочих групп по электрохимическому анализу M. Mariassy (SMU, Словакия) и по неорганическому анализу M. Sargent (LGC, Великобритания). Замечания редакционного характера были получены от M. Mariassy по электронной почте 09.02.2018. Проект технического протокола с внесенными по замечаниям правками был разослан членам рабочих групп председателем EAWG M.Mariassy 16.03.2018. Замечаний к техническому протоколу от участников не поступало.

Технический протокол

3.2 Подготовка и исследование образца для сличений

Анализ и выбор материала образца для ключевых сличений ССQM- K152

При выборе реактива для использования его в качестве материала образца ключевых/пилотных сличений ССQM- K152/P192 «Assay of potassium iodate» был проведен теоретический анализ показателей состава реактива йодата калия различных квалификаций на основе доступных источников информации. Сведения приведены в таблицах 28-30.

Таблица 28 – Физико-химические показатели реактива йодата калия по ГОСТ 4202-75 [11]

Наименование показателя	Норма		
	Химически чистый (х.ч.)	Чистый для анализа (ч.д.а)	Чистый (ч.)
Массовая доля йодноватокислого калия (KIO ₃), %, не менее	99,8	99,8	99,5
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,002	0,005	0,010
Массовая доля общего азота (N), %, не более	0,002	Не нормируется	Не нормируется
Массовая доля йодидов и свободного йода (J), %, не более	0,001	0,002	0,005
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,005	0,005	0,010
Массовая доля хлоридов, бромидов и хлоратов (Cl), %, не более	0,005	0,020	0,050
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,0005	0,0010	0,0010
Массовая доля тяжелых металлов (Pb), %, не более	0,0005	0,0010	0,0020
Массовая доля натрия (Na), %, не более	0,005	Не нормируется	Не нормируется
pH раствора препарата с массовой долей 5 %	5-8	5-8	5-8

Таблица 29 – Физико-химические показатели реактива йодата калия квалификации «осч» по ТУ 6-09-02-436-87

Наименование показателя	Значение
М.д. основного вещества	$\geq 99,9 \%$
Нераств. в воде вещества	$\leq 0,002 \%$
Йодиды и свободный йод (I)	$\leq 0,0001 \%$
Сульфаты (SO ₄)	$\leq 0,005 \%$
Хлориды, бромиды, хлораты (Cl)	$\leq 0,005 \%$
Железо (Fe)	$\leq 0,0005 \%$
Марганец (Mn)	$\leq 0,0001 \%$
Медь (Cu)	$\leq 0,0001 \%$
Магний (Mg)	$\leq 0,0003 \%$
Тяжелые металлы (Pb)	$\leq 0,0005 \%$
Цинк (Zn)	$\leq 0,0004 \%$
pH 5 %-ного раствора реактива	5-8

Таблица 30 – Физико-химические показатели реактива йодата калия квалификации ACS*

Наименование показателя	Значение
М.д. основного вещества	99,4 – 100,4 %
Нераств. в воде вещества	$\leq 0,005 \%$
Йодиды и свободный йод (I)	$\leq 0,001 \%$
Сульфаты (SO ₄)	$\leq 0,005 \%$
Хлориды, бромиды (Cl)	$\leq 0,01 \%$
Железо (Fe)	$\leq 0,001 \%$
Тяжелые металлы (Pb)	$\leq 0,0005 \%$ (5 ppm)
Соединения азота (N)	0,005 %
pH 5 %-ного раствора реактива	5-8
* - реактивы максимальной чистоты, удовлетворяющие требованиям или превышающие требования по чистоте, установленные Американским химическим обществом (American Chemical Society, ACS)	

Исходя из анализа сведений таблиц 28-30, наиболее подходящим по своим характеристикам на роль материала образца для сличений является реактив отечественного производства, классификации «осч». Однако, на момент начала исследований искомый

реактив промышленностью не выпускается и не может быть приобретён. Таким образом был выбран и приобретен реактив квалификации ACS производства Acros Organic, США, с массовой долей йодата калия по результатам титриметрического анализа более 99,9 %.

Входной контроль материала образца для сличений

Для проведения входного контроля были проведены измерения примесного состава йодата калия на эталонной установке, реализующей метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Количественное значение содержания обнаруженных примесей приведены в таблице 31, массовые доли остальных элементов находятся ниже предела обнаружения масс-спектрометра.

Таблица 31 – Результаты измерений обнаруженных примесей в йодате калия – материале образцов для сличений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Элемент	Результат измерения массовой доли элемента, %	Относительная расширенная неопределенность $U_{(k=2, P=0,95)}$, %
Na	4,10E-04	9
Mg	5,95E-05	13
Al	2,63E-04	10
Si	2,55E-03	7
P	3,70E-03	7
Ca	6,05E-05	13
Ti	6,21E-05	13
Fe	9,27E-05	12
Ni	9,94E-06	17
Cu	1,29E-05	16
Zn	1,86E-05	15
Rb	3,80E-03	7
Sr	1,36E-04	11
Cd	1,85E-05	16
Ba	8,02E-04	8
Bi	4,20E-05	14

По данным таблицы 31 можно сделать вывод, что реактив йодата калия обладает высокой степенью чистоты, а основными обнаруженными примесями в реактиве являются такие элементы как рубидий, сера и фосфор. Массовой долей каждого из перечисленных элементов не превышает $4 \cdot 10^{-3}$ %, при этом нормативной документацией (см. таблицы 28-30) требования к их содержанию не установлены. Найденное значение массовой доли железа составляет 0,000093 %, что ниже требований, предъявляемых к реактиву классификации «осч».

Таким образом, на основании результатов измерений примесного состава приобретенный материал йодата калия был признан пригодным для проведения дальнейших исследований неоднородности и стабильности для использования в качестве образца для ключевых/пилотных сличений ССQM-K152/P192 «Assay of potassium iodate».

Анализ, исследование и выбор упаковки для образцов для ключевых сличений.

Требования к упаковке для образцов для ключевых/пилотных сличений ССQM-K152/P192 «Assay of potassium iodate»

На первом этапе был проведен теоретический анализ особенностей материала образца для ключевых/пилотных сличений – йодата калия, способных повлиять на сохранность образца при хранении и транспортировании образцов для ключевых/пилотных сличений ССQM-K152/P192 «Assay of potassium iodate».

Способность йодата калия химически восстанавливаться до молекулярного йода является основным фактором, влияющим на его стабильность при хранении и транспортировании. Под воздействием солнечных лучей происходит частичное восстановление йодат-иона до йода



Разложение йодат-иона на свету является одним из химических источников неопределённости результатов измерений содержания окислителей в пересчете на йодат калия и массовой доли йода в йодате калия.

Таким образом, основным требованием к внутренней (потребительской) упаковке является светопоглощающая способность материала упаковки.

Основным требованием к транспортной упаковке является надёжное обеспечение сохранности внутренней упаковки для образцов от существенных механических воздействий и соответствие международным требованиям перевозки грузов авиатранспортом, поскольку образцы для сличения подлежат отправке в метрологические институты разных стран.

Выбор внутренней (потребительской) упаковки

Исходя из физико-химических свойств материала образцов и требований Технического протокола ключевых/пилотных сличений ССQM-K152/P192 «Assay of potassium iodate» к массе единичного образца, была выбрана внутренняя упаковка в виде стеклянных банок из тёмного стекла вместимостью 50 см³ с плотно завинчивающейся полиэтиленовой крышкой. Образцы для сличений, расфасованные в стеклянные банки и снабженные этикетками, были помещены в полиэтиленовые пакеты с герметизирующим замком, позволяющие дополнительно изолировать образец с этикеткой от потенциального негативного внешнего воздействия (повышенной влажности).

Внешний вид внутренней упаковки и образца для сличений приведены на рисунках 23 а) и б), соответственно.



а)

б)

Рисунок 23 – Внешний вид основной упаковки для образцов для ключевых/пилотных сличений CCQM-K152/P192 «Assay of potassium iodate»

Выбранная внутренняя упаковка соответствует требованиям ГОСТ 4202-75, согласно которым для упаковки йодата калия в качестве внутренней (потребительской) упаковки могут использоваться банки стеклянные из темного стекла с корковой пробкой, с пришлифованной пробкой, защищенной полиэтиленовой или другой полимерной пленкой или с навинчивающейся крышкой из полимерного материала (или алюминия), имеющей полиэтиленовый вкладыш [11].

Выбор внешней (транспортной) упаковки для образцов для ключевых/пилотных сличений

Для выполнения требования к транспортной упаковке надёжного обеспечения сохранности внутренней упаковки от существенных механических воздействий рассматривали ударопрочные контейнеры, имеющие достаточную прочность и обеспечивающие гашение кинетической энергии, способной возникнуть вследствие осевых или поперечных ударов при падении с высоты на острый предмет при погрузке/выгрузке.

При анализе упаковочных материалов, представленных на рынке, был сделан выбор в пользу картонных тубусов с плотными пластиковыми крышками и поролоновым ложементом.

Габаритные размеры тубусов и ложементов оценивались исходя их геометрических характеристик внутренней упаковки для образцов по схеме, приведённой на рисунке 24.

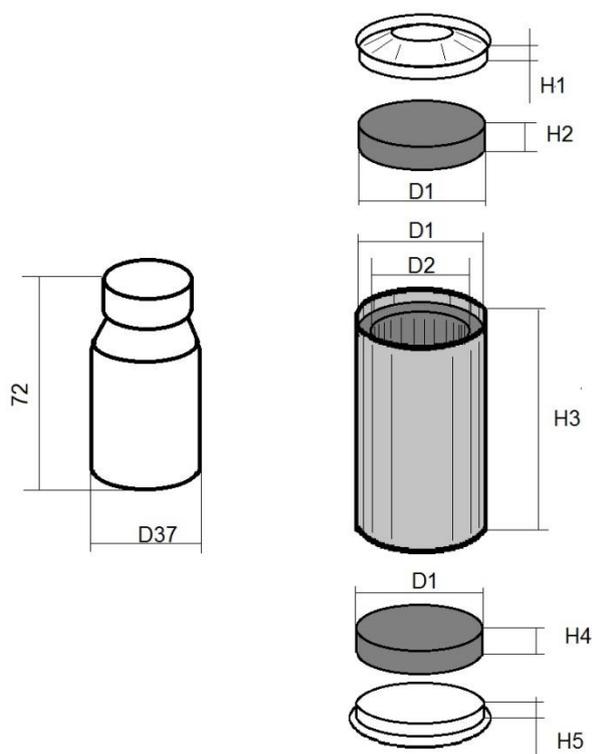
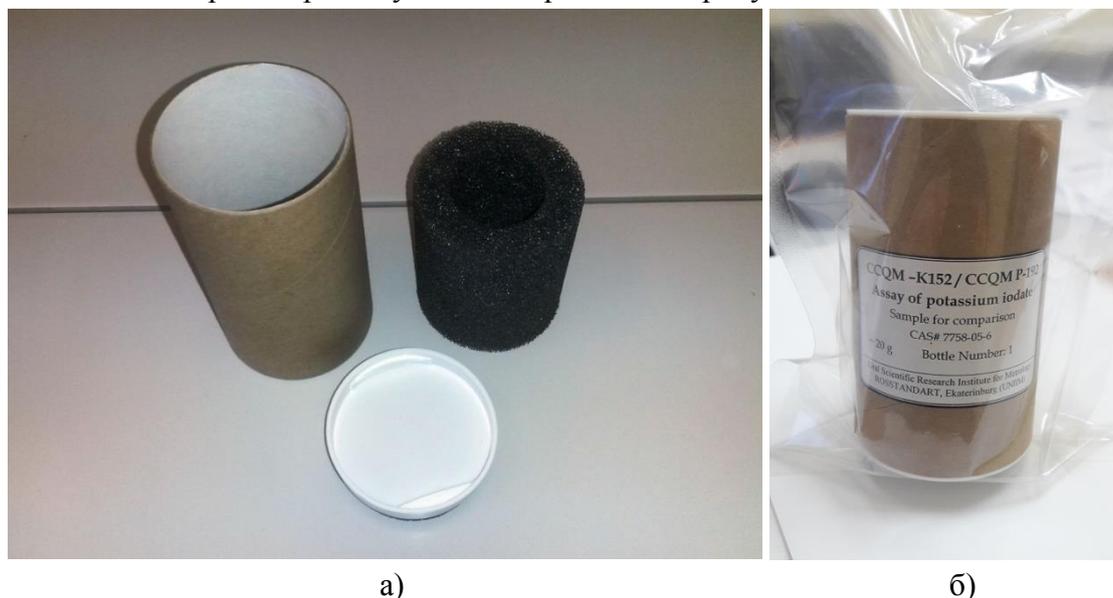


Рисунок 24 – Схема габаритных и геометрических размеров тубусов для транспортирования образцов, где Н1 – высота крышки (12 мм), Н2 – высота поролонового диска (10 мм), Н3 – высота картонного тубуса (110 мм), Н4 – высота поролоновой донной прокладки (10 мм), Н5 – высота дна (12 мм), D1 – внутренний диаметр картонного тубуса (63 мм), D2 – внутренний диаметр поролоновой гильзы (37 мм), 72 – высота основной упаковки (72 мм), D37 – диаметр основной упаковки.

Внешний вид транспортной упаковки приведен на рисунке 25.



а)

б)

Рисунок 25 – Внешний вид внешней (транспортной) упаковки (а) и упакованного образца (б) для ключевых/пилотных сличений CCQM- K152/P192 «Assay of potassium iodate»

В целях защиты транспортной упаковки от воздействия влаги, образцы для сличений, упакованные в стеклянные банки и картонные тубусы и снабженные этикетками, были дополнительно запаяны в плотные прозрачные полимерные пакеты.

Исследования стабильности образцов йодата калия для ключевых/пилотных сличений ССQM-K152/P192 при хранении в выбранной упаковке.

Стабильность материала образца для ключевых сличений была оценена на основе результатов исследований реактива йодата калия методом ускоренного старения при температуре 100 °С по алгоритму, приведённому в Приложении 3 документа МА 34-223-2017 «Стандартный образец состава йодата калия и его растворов. Программа и методика установления метрологических характеристик» (далее – МА 34-223-2017), разработанного в ходе настоящего диссертационного исследования и приведённого в Главе 2.

Значение стандартной неопределенности, характеризующей нестабильность материала образца для сличений для срока 6 месяцев, u_{stab} , составило

$$u_{stab} = 2,7 \cdot 10^{-6} (0,0027 \%). \quad (78)$$

Паспорт безопасности и рассылка образцов

Оформление паспорта безопасности образца для сличений

При оформлении паспорта безопасности образца для ключевых и пилотных сличений по количественному определению йодата калия ССQM-K152/P192 «Assay of potassium iodate» использовали рекомендации, изложенные в ГОСТ 30333-2007. Настоящий стандарт соответствует Рекомендациям ООН ST/SG/AC.10/30/Rev.1 (далее – СГС) [101].

Паспорт безопасности образца для ключевых/пилотных сличений по количественному определению йодата калия ССQM-K152/P192 «Assay of potassium iodate» содержит следующие разделы.

1 Идентификация химической продукции и сведения о производителе и поставщике

Содержит информацию о наименовании образца и его назначении, об изготовителе и ответственном лице.

2 Идентификация опасности (опасностей)

Ядовит. Может вызвать аллергические реакции и повреждения дыхательных путей, кожи и глаз. Относится к 3 классу опасностей согласно СГС.

3 Состав (информация о компонентах)

Йодат калия. Молекулярная формула: KIO_3 , с массовой долей йодата калия не менее 99,0 %.

4 Меры первой помощи

В разделе описаны меры первой помощи после вдыхания, проглатывания, попадания вещества на кожу и в глаза.

5 Меры и средства обеспечения пожаровзрывобезопасности

Материал образца пожаровзрывобезопасен.

6 Меры по предотвращению и ликвидации аварийных и чрезвычайных ситуаций и их последствий

Рекомендуется собрать материал в чистую тару для повторного использования или утилизации, затем смыть остатки водой.

7 Правила хранения химической продукции и обращения с ней при погрузочно-разгрузочных работах

В разделе описаны мероприятия при хранении и погрузочно-разгрузочных работах. Также определён срок годности образца – 5 лет.

8 Средства контроля за опасным воздействием и средства индивидуальной защиты

Установлена величина ПДК в воздухе рабочей зоны согласно ГОСТ 12.1.005-88. Описаны рекомендованные средства индивидуальной защиты.

9 Физико-химические свойства

Описаны физико-химические свойства материала образца, в т.ч. агрегатное состояние и цвет, запах, молекулярная масса, растворимость в воде и в этаноле, температура плавления и плотность.

10 Стабильность и реакционная способность

Материал образца стабилен при выполнении условий хранения.

При термическом разложении выделяет кислород. Может усилить горение.

11 Информация о токсичности

Приведены сведения о токсичности материала образца (LD_{50} и $LDLo$ для крыс, потенциальная опасность для человека).

12 Информация о воздействии на окружающую среду

Приведены сведения об экотоксичности материала образца, в т.ч. EC_{50} для *Daphnia magna*.

13 Рекомендации по удалению отходов (остатков)

Рекомендовано утилизировать материал образца по истечении срока годности как химические отходы.

14 Информация при перевозках (транспортировании)

Приведены сведения о наименовании груза, классе опасности при транспортировании, UN-номер, а также требования к упаковке. Образец является опасным грузом в освобождённых количествах (согласно Инструкции ИКАО, Doc 9284 AN/905, 2007-2008).

15 Информация о национальном и международном законодательстве

Приведены сведения, регламентирующие применение материала образца в таких странах, как Россия, США, Канада.

Рассылка образцов для сличений в НМИ стран-участниц

В ходе выполнения мероприятий была осуществлена рассылка образцов для сличений в национальные метрологические институты 9 стран-участниц:

- Мексика (CENAM),
- Польша (GUM),
- Бразилия (INMETRO),
- Аргентина (INTI),
- Китай (NIM),
- Япония (NMIJ),
- Словакия (SMU),
- Турция (TÜBİTAK ÜME),
- США (NIST).

При организации отправки посредством компании «ДХЛ-Интернэшнл» возникли сложности с доставкой образцов в несколько стран (Мексика, Бразилия, Аргентина, Япония) в связи с отсутствием в представительствах ДХЛ в этих странах брокеров, уполномоченных на обработку опасных грузов, каким признан йодат калия. NIST, США дал согласие выступить в качестве транзитного пункта для отправки образцов в

перечисленные страны. В результате совместных усилий, образцы для сличений были благополучно доставлены всем участникам. Все НМИ подтвердили целостность полученных образцов.

Оценка неоднородности материала образца

Подготовка материала для проведения исследований однородности

Подготовку материала образцов для ключевых/пилотных сличений по количественному определению йодата калия ССQM- K152/P192 «Assay of potassium iodate» для исследований однородности проводили следующим образом:

Материал массой около 500 г тщательно перемешали в пластиковом контейнере с помощью переворачивающих и вращательных движений в течение 20 минут. Далее материал расфасовали в 15 банок из тёмного стекла, плотно закрыли полиэтиленовыми крышками и промаркировали. Масса нетто йодата калия составила 20 г.

Для исследования однородности случайным образом было выбрано 10 банок, из каждой банки было отобрано по 1 пробе.

Исследование неоднородности материала образцов для ключевых/пилотных сличений

Характеристику стандартной неопределённости, обусловленной неоднородностью материала образцов для ключевых/пилотных сличений ССQM-K152/P192, по массовой доле йодата калия определяли по алгоритму, изложенному в разделе 6 документа Р 50.2.058-2007.

Исследование однородности провели на десяти отобранных при подготовке к исследованиям пробах материала образцов для ключевых/пилотных сличений. В каждой пробе провели по два параллельных определения массовой доли йодата калия.

Результаты измерений массовой доли йодата калия, использованные для исследования однородности материала образца для ключевых/пилотных сличений ССQM-K152/P192, приведены в таблице 32.

Таблица 32 – Результаты измерений массовой доли йодата калия, использованные при исследовании однородности материала образца для ключевых/пилотных сличений ССQM-K152/P192

Номер пробы	Номер измерения		Средний результат \bar{X}_n
	1	2	
1	99,976	99,960	99,968
2	99,968	99,974	99,971
3	99,961	99,966	99,964
4	99,955	99,959	99,957
5	99,958	99,961	99,960
6	99,966	99,960	99,963
7	99,969	99,979	99,974
8	99,970	99,956	99,963
9	99,955	99,959	99,957
10	99,954	99,968	99,961

Стандартная неопределенность от неоднородности материала образца для ключевых сличений составила

$$u_h = \sqrt{\frac{(\overline{SS}_h - \overline{SS}_e)}{J}} = 0,0019 \%. \quad (79)$$

Выполнение экспериментальных исследований и оценка неопределённости измерений

Результаты измерений

Измерения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия выполнялись согласно разработанной в Главе 2 настоящего диссертационного исследования методике МА 34-223-2017. Результаты измерений, массы навесок, даты и условия выполнения измерений приведены в таблице 33.

Таблица 33 – Результаты измерений окислителей в пересчёте на йодат калия

Дата измерений	№ п/п	Масса пробы, г	Плотность воздуха, кг/м ³	Количество окислителей в пересчёте на KIO_3 , моль/кг	Температура воздуха, °С	Отн. влажность воздуха, %	Атмосферное давление, кПа
02.08.2018	1	0,150117	0,00114171	4,67178	24,6	41,1	98,19
02.08.2018	2	0,153340	0,00114606	4,67104	23,7	38,3	98,19
03.08.2018	3	0,152374	0,00113281	4,67084	24,3	35,2	97,23
06.08.2018	4	0,150189	0,00113038	4,67169	24,4	52,1	97,32
22.02.2019	5	0,145374	0,00113765	4,67057	24,3	19,3	97,40
26.02.2019	6	0,150539	0,00113510	4,67185	24,3	13,4	97,09
27.02.2019	7	0,153386	0,00113122	4,67100	24,8	17,0	96,98
28.02.2019	8	0,150749	0,00113155	4,67167	24,8	17,1	97,01
01.03.2019	9	0,153801	0,00112262	4,67153	24,8	20,3	95,98
01.03.2019	10	0,150382	0,00111888	4,67047	24,9	17,4	95,97
03.03.2019	11	0,147709	0,00111987	4,67193	24,8	18,5	96,04

Обработка результатов измерений

За результат измерений содержания окислителей в пересчёте на йодат калия принято среднее значение 11 результатов единичных измерений, приведённых в таблице 33, оцененное по формуле (38) и составившее 4,7613 моль/кг.

Стандартная неопределённость типа А, u_A , для 11 результатов измерений оценена по формуле (37) и составила 0,00016 моль/кг (0,003 % отн.).

Оценка стандартной неопределённости типа В, u_B , результата измерений проведена по формуле (39) с учётом химических факторов и составила 0,00029 моль/кг (0,006 % отн.).

Стандартная суммарная неопределённость, u_c , результата измерений оценена по формуле (76) и составила 0,00033 моль/кг (0,007 % отн.).

Абсолютная расширенная неопределённость, U , оценена по формуле (77) и оставила 0,0007 моль/кг (0,014 % отн.) при коэффициенте охвата $k = 2$.

3.3 Анализ методик и процедур измерений, применяемых НМИ

Участникам сличений была предоставлена свобода в выборе метода и способа проведения измерений. Используемые участниками сличений методы анализа приведены в таблице 34.

Таблица 34 – Определяемые величины, методы и подходы, используемые участниками в ходе участия в ССQM-K152

Определяемая величина	НМИ	Подход	Метод измерений	Дополнительная информация
Количественное содержание окислителей в пересчёте на йодат калия, моль/кг	CENAM	прямой	Весовое потенциометрическое титрование	-
	NIM		Кулонометрия	Массовая доля 6 примесей установлена методом ионной хроматографии, масс-спектрометрии с тлеющим разрядом
	INMETRO		Кулонометрия	-
	INTI		Весовое потенциометрическое титрование	-
	NMIJ		Кулонометрия + весовая титриметрия	-
	SMU		Кулонометрия + весовая титриметрия	Массовая доля 1 примеси установлена методом ионной хроматографии
	TUBITAK UME		Весовое потенциометрическое титрование	-
	УНИИМ		Кулонометрия	Массовая доля 2 примесей установлена методом ионной хроматографии
Массовая доля йода, кг/кг	INMETRO	косвенный	ICP OES, ICP MS (65 примесей)	Прямые измерения получены методом кулонометрии
	INTI	прямой	Титриметрия	-
	SMU	прямой	Кулонометрия, ионная хроматография	Массовая доля 3 примесей установлена методом ионной хроматографии
	UME	прямой	Титриметрия	Косвенные результаты измерений получены методами ICP MS и ионной хроматографии (76 примесей)
	УНИИМ	косвенный	ICP MS, ICP OES, IC (70 примесей)	Прямые измерения получены методом кулонометрии

Примечание:

Под «кулонометрией» понимается кулонометрия с контролируемым током – кулонометрическое титрование

Основными методами измерения количественного содержания окислителей в пересчёте на йодат калия, которые использовали участники, были кулонометрия с постоянным током (кулонометрическое титрование) и титриметрия. Участниками сличений была предоставлена информация о строении измерительных систем и приведены параметры процедур измерений. Обобщённые сведения приведены в таблице 35.

Таблица 35 – Параметры анализа, применяемые НМИ в ходе ССQM-K152

Параметр	NMIJ	NIM	SMU	INMETRO	УНИИМ
Тип ячейки	горизонтальный	горизонтальный	вертикальный	вертикальный	вертикальный
Рабочий объём, см ³	80	150	250	180	100
Наличие вспомогательной камеры	да	да	да	да	нет
Площадь рабочего электрода, см ²	20	6,28	94	50	80
Плотность генераторного тока мА/см ²	5	16,2	2,1	2	1,25

Параметр	NMIJ	NIM	SMU	INMETRO	УНИИМ
Продувка инертным газом	Над электролитом	Над электролитом	Над электролитом	через электролит	Над электролитом
Постоянная Фарадея, Кл/моль	96485,33289	96485,33289	96485,3383	96485,3365	96485,33289
Используемая плотность KIO_3 , кг/м ³	3890	3890	3960	3480	3930
$C(Na_2S_2O_3)$, моль/кг	0,4	0,5	0,4	0,5	0,5
pH электролита	~ 7	Нет данных	~ 7	~ 4,5	~ 4,5
Масса пробы KIO_3 , мг	160	160	190	150	150
Масса пробы $Na_2S_2O_3$ при стандартизации, (при определении KIO_3), г	2,1 (10)	4 (8,2)	8,2 (13,6)	5,2 (8,9)	7,3 (7,8)
Этап добавления раствора $Na_2S_2O_3$	До генерации I_2	После генерации I_2	До генерации I_2	После генерации I_2	Во время генерации I_2
Количество электричества единичного импульса при определении ТКТ до(после) достижения ТКТ, мА·с	20	20	10	24	50(5)
Количество электричества, затраченного на этапы предварительного(заключительного) титрования [в % от общего количества электричества], мА·с	50 (200) [0,3 %]	70 (560) [0,3 %]	80(175) [0,08 %]	250(500) [2,4 %]	40(150) [0,04 %]
T, °C	комнатная	4	23	3	25
Защита от света в процессе генерации I_2	да	да	нет (?)	да	да
Основные источники неопределённости	$C(Na_2S_2O_3)$, повторяемость, масса KIO_3 , ТКТ, возгонка I_2	$C(Na_2S_2O_3)$, повторяемость, ТКТ	$C(Na_2S_2O_3)$, влияние кислорода воздуха	$C(Na_2S_2O_3)$, повторяемость, примеси электролита	$C(Na_2S_2O_3)$, повторяемость,, масса проб, потеря I_2

Из анализа данных таблицы 35 следует, что каждый из НМИ применял собственную процедуру измерений. Однако, представляется возможным условно выделить две группы похожих процедур, которыми являются SMU+NMIJ и NIM+INMETRO+УНИИМ.

SMU и NMIJ сначала провели кулонометрическую стандартизацию тиосульфата электрогенерированным йодом в среде с нейтральным pH, а затем весовое потенциометрическое титрование выделившегося в результате реакции йодида калия из электролита с пробой йодата калия йода стандартизированным раствором тиосульфат-ионов.

NIM, INMETRO и УНИИМ сначала выполнили кулонометрическую стандартизацию тиосульфата электрогенерированным йодом, а затем кулонометрическое титрование избытка тиосульфата, оставшегося после его количественного взаимодействия с йодом, выделенным из электролита в результате взаимодействия йодида калия и пробы

йодата калия. При этом NIM и INMETRO провели определение с охлаждением ячейки, чтобы уменьшить возгонку йода из раствора, а УНИИМ применил описанный в Главе 2 настоящего диссертационного исследования метод «совместного приливания» титранта и титруемого вещества в аналитическую камеру для исключения избытка и, как следствие, потерь обоих реагентов.

3.4 Оценка степени эквивалентности государственных эталонов и регистрация новых калибровочных и измерительных возможностей

В таблице 36 и на рисунке 26 представлены результаты сличения по измеряемой величине «содержание окислителей в пересчете на йодат калия» при использовании медианы в качестве опорного.

Таблица 36 – Результаты ключевого сличения ССQM-K152

Наименование участника	Результат измерения (окислители в пересчёте на KIO_3), моль/кг	u_A , моль/кг	n	u_c , моль/кг	$U(k=2)$, моль/кг	Отн. $U(k=2)$, %
INTI	4,65388103	0,005466	10	0,005466	0,010932	0,235
UME	4,664576	0,005466	6	0,007756	0,015511	0,333
INMETRO	4,6696	0,0023	6	0,0023	0,0045	0,097
UNIIM	4,67131	0,00016	11	0,00032	0,00064	0,014
NMIJ	4,671417	0,000162	9	0,000325	0,000651	0,014
NIM	4,672405	0,000219	13	0,000473	0,000946	0,020
SMU	4,67247	0,00007	6	0,00026	0,00052	0,011
CENAM	4,673848	0,000413	6	0,00105	0,00210	0,045

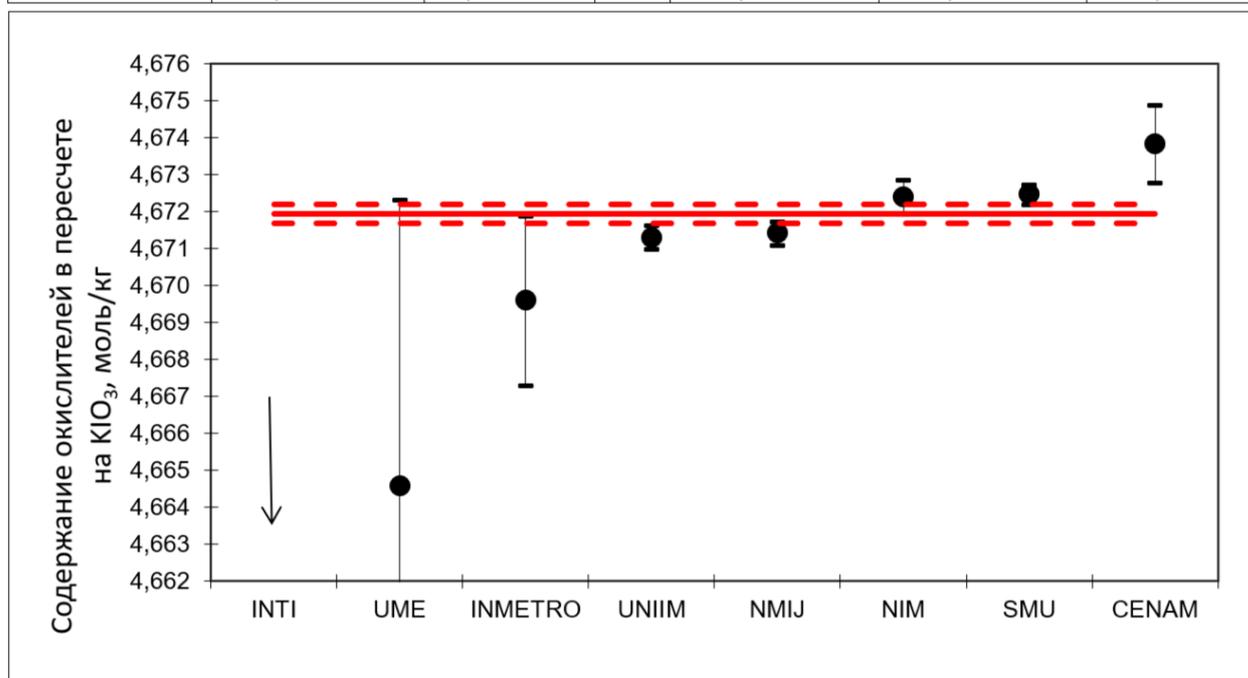


Рисунок 26 – Результаты ключевого сличения ССQM-K152 при использовании медианы в качестве опорного значения ($k=1$).

Из анализа данных таблицы 36 и рисунка 26 следует, что результаты всех участников, кроме INTI (Аргентина), чей результат оказался заметно ниже, хорошо

согласованы друг с другом. Вероятными причинами занижения результата INTI являются потеря молекулярного йода после генерации титранта в результате испарения, а также стабильность раствора тиосульфат-ионов.

В качестве опорного значения были предложены три варианта, приведённые в таблице 37.

Таблица 37 – Варианты оценки опорного значения ключевых сличений ССQM-K152

Варианты оценки опорного значения	Значение, моль/кг	Стандартная неопределённость, моль/кг	Отн. стандартная неопределённость, %
Среднее значение	4,67080	0,00115	0,025
Средне-взвешенное значение	4,67194	0,00030	0,006
Медиана	4,67142	0,00074	0,016

В результате обсуждения результатов сличений участниками рабочей группы по электрохимическому анализу (EAWG), проходившей в г. Севр, Франция, 8-9 апреля 2019 г, а также в г. Екатеринбург, Россия, 10-12 сентября 2019 г., было принято решение принять в качестве опорное значение ключевых сличений (KCRV) медиану.

Оценка степени эквивалентности национальных эталонов

При оценивании степени эквивалентности, d_i , между опорным значением ключевых сличений, x_{ref} , и национальными эталонами с соответствующей расширенной неопределённостью $U(d_i)$, оценивается по формулам

$$d_i = (x_i - x_{ref}) \quad (80)$$

$$u^2(d_i) = u^2(x_i) + u^2(x_{ref}) \quad (81)$$

$$U(d_i) = k \cdot u(d_i) \quad (82)$$

где $u(d_i)$ – стандартная суммарная неопределённость степени эквивалентности i -го НМИ;

$u(x_{ref})$ – стандартная неопределённость опорного значения.

Оценки эквивалентности НМИ для ССQM-K152 приведены в таблице 38 для количественного содержания окислителей, выраженного в виде йодата калия. Те же данные графически представлены на рисунке 27.

Таблица 38 – Оценка эквивалентности количественного содержания окислителей, выраженного в виде йодата калия для НМИ-участников ССQM-K152

NMI	Результат измерений, моль/кг	u_c , моль/кг	$U(k = 2)$, моль/кг	d_i , моль/кг	$U(d_i)$, моль/кг	Вердикт
INTI	4,65388	0,00547	0,01093	-0,0175	0,0110	-
UME	4,66458	0,00776	0,01551	-0,0068	0,0156	+
INMETRO	4,66960	0,00230	0,00450	-0,0018	0,0048	+
UNIIM	4,67131	0,00032	0,00064	-0,0001	0,0016	+
NMIJ	4,67142	0,00033	0,00065	0,0000	0,0016	+
NIM	4,67241	0,00047	0,00095	0,00099	0,00175	+
SMU	4,67247	0,00026	0,00052	0,0010	0,0016	+
CENAM	4,67385	0,00105	0,00210	0,0024	0,0026	+

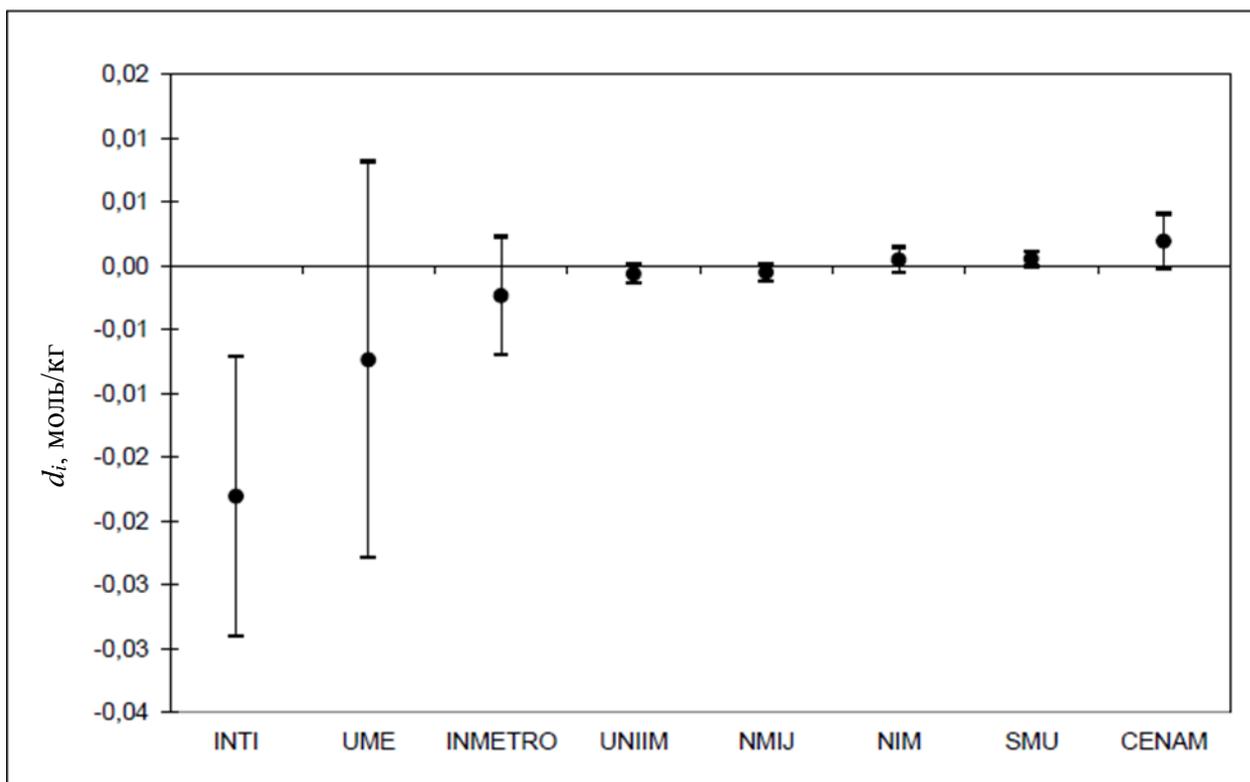


Рисунок 27 – Степени эквивалентности и расширенные неопределенности для количественного содержания окислителей, выраженного в виде йодата калия ($k = 2$).

Регистрация калибровочных и измерительных возможностей (СМС) в базе данных КСДВ

На основе положительного результата участника ключевых сличений ССQM-K152 пройдена процедура регистрации калибровочных и измерительных возможностей ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева». Калибровочные и измерительные возможности опубликованы 23 сентября 2021 года с указанием ГСО 11713-2021 состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ) [22], разработке которого посвящена Глава 4 настоящего диссертационного исследования, как средства передачи единицы.

Matrix or material	Analyte or component	Dissemination range of measurement capability		Range of certified values in reference materials	
		Mass fraction in %	Relative expanded uncertainty in %	Mass fraction in %	Relative expanded uncertainty in %
high purity potassium iodate	oxidants expressed as potassium iodate	99 to 100.1	1.4E-2 to 2.0E-2	99.8 to 100.1	1.5E-2 to 3.0E-2

Mechanism for measurement service delivery : provision of CRM of potassium iodate (GSO 11713-2021)

Approved on 23 September 2021

Institute service identifier : [223-1.1-75](#)

Рисунок 28 – СМС-строка по результатам успешного участия ГЭТ 176-2019 в ключевом сличении CQM-K152

Влияние алгоритма оценки способа расчёта выталкивающей силы воздуха на массу навески

Оценка алгоритмов расчёта массы навески пробы, приведённой к массе пробы в вакууме, применяемые в различных национальных метрологических институтах

В ходе проведения ключевых сличений по количественному определению йодата калия CCQM-K152 «Assay of potassium iodate» были исследованы протоколы измерений, полученные от национальных метрологических институтов стран участниц и выявлены различия в способах оценки выталкивающей силы воздуха, влияющей на результаты измерений массы навесок.

Способ №1 Определение плотности воздуха [118]

$$d_{\text{возд}} = \frac{0,001293 \cdot (P - 0,0038 \cdot H \cdot P_{\text{воды}}^t)}{(1 + 0,00367 \cdot T) \cdot 760} \quad (83)$$

где P – атмосферное давление, мм.рт.ст.;
 H – относительная влажность, %;
 $P_{\text{воды}}^t$ – упругость водяных паров, мм.рт.ст.
 T – температура воздуха, °C.

НМИ: УНИИМ

Способ №2 Определение плотности воздуха без учёта действительных значений влажности воздуха и действительных значений насыщенных паров воды

$$d_{\text{возд}} = 0,001295 / (1 + 0,004 \cdot T) \cdot P \cdot 1000000 / 101325 \quad (84)$$

НМИ: NMIJ

Способ №3 Определение плотности воздуха без учёта действительных значений влажности воздуха

$$d_{\text{возд}} = 0,0012929 \cdot (273,15 / (T + 273,15)) \cdot ((P - 0,3783 \cdot P_{\text{воды}}^t) / 101,3) \quad (85)$$

НМИ: NIM

Способ №4 Определение плотности воздуха по Devis [116]

$$d_{\text{возд}} = \frac{0,348444 \cdot P - (0,000252 \cdot T - 0,020582) \cdot H}{273,15 + T} \quad (86)$$

НМИ: INTI

Способ №5 Определение плотности воздуха по В.В.Лукас [119]

$$d_{\text{возд}} = 0,4648 \cdot (P/101325 \cdot 760 - 0,00378 \cdot E \cdot H) / (273,15 + T) \quad (87)$$

где $E = 0,945 \cdot (1 + 0,00367 \cdot T) \cdot (8,233751 - 0,1125 \cdot T + 0,0278125 \cdot T \cdot T)$

НМИ: SMU, INMETRO

Способ №6

$$d_{\text{возд}} = (0,3484444 \cdot P - H \cdot (0,00252 \cdot T - 0,020582)) / (273,15 + T) \quad (88)$$

НМИ: UME

Анализ протоколов показал, что НМИ применяют разные способы оценки влияния выталкивающей силы воздуха, действующей на навеску йодата калия при определении её массы. При этом все они опираются на отличающийся набор параметров условий окружающей среды, что говорит о необходимости оценки влияния алгоритма расчёта массы навески, приведённой к массе навески в вакууме, на результат измерений.

Исследования влияния алгоритма расчёта массы навески пробы с поправкой на выталкивающую силу воздуха на результат измерений содержания окислителей в пересчете на йодат калия (моль/кг)

В основу оценки влияния алгоритма расчёта массы навески, приведённой к массе навески в вакууме, на результат измерений содержания окислителей в пересчете на йодат калия (моль/кг) легли зависимости выталкивающей силы воздуха от плотности воздуха в момент измерений, массы навески от выталкивающей силы воздуха, а также результата измерений от массы навески. Суть метода заключается в пересчёте результата измерений массовой доли йодата калия с введением поправки в величину массы навески, опирающейся на значения плотностей воздуха, рассчитанных каждым из пяти вышеописанных способов. Для оценки влияния алгоритма расчёта взяты первичные данные результатов измерений УНИИМ и приведены в таблице 39.

Таблица 39 – Значения исходных данных для оценки выталкивающей силы воздуха

№ изм	Найдено вещества, моль	Масса пробы без кор., г	T, °C	H, %	P, кПа	Упругость паров, воды, кПа
1	0,004672	0,150120	24,6	41,1	98,19	3,375713
2	0,004671	0,153363	23,7	38,3	98,19	4,000860
3	0,004671	0,152396	24,3	35,2	97,23	3,835807
4	0,004672	0,150211	24,4	52,1	97,32	3,812609
5	0,004670	0,145353	24,3	19,3	97,40	3,835807
6	0,004672	0,150517	24,3	13,4	97,09	3,744082
7	0,004671	0,153364	24,8	17,0	96,98	3,882337
8	0,004672	0,150727	24,8	17,1	97,01	3,355182
9	0,004672	0,153779	24,8	20,3	95,98	3,375713
10	0,004670	0,150361	24,9	17,4	95,97	3,545032
11	0,004672	0,147688	24,8	18,5	96,04	3,375713

Результаты оценки плотности воздуха шестью разными способами приведены в таблице 40.

Таблица 40 – Результаты оценки плотности воздуха

№ изм	Плотность воздуха, г/дм ³						отн. СКО (n = 6), %	отн. СКО (n = 5), %
	Способ 1	Способ 2	Способ 3	Способ 4	Способ 5	Способ 6		
1	0,001142	0,001143	0,001131	0,001169	0,001144	0,000109	39,29	1,09
2	0,001146	0,001146	0,001136	0,001171	0,001148	0,000110	39,26	1,02
3	0,001133	0,001133	0,001122	0,001156	0,001135	0,000109	39,25	0,99
4	0,001130	0,001133	0,001122	0,001165	0,001133	0,000107	39,36	1,29
5	0,001138	0,001135	0,001124	0,001150	0,001139	0,000111	39,14	0,76
6	0,001135	0,001131	0,001120	0,001144	0,001136	0,000112	39,11	0,70
7	0,001131	0,001128	0,001116	0,001142	0,001132	0,000111	39,13	0,75
8	0,001131	0,001128	0,001117	0,001143	0,001133	0,000111	39,13	0,75
9	0,001119	0,001116	0,001105	0,001132	0,001120	0,000109	39,15	0,79
10	0,001119	0,001115	0,001104	0,001130	0,001120	0,000110	39,14	0,76
11	0,001120	0,001117	0,001105	0,001132	0,001121	0,000110	39,14	0,77

Результаты расчёта плотности воздуха по способу №6 показали сильно отличающиеся значения от полученных другими способами. Вероятно, в представленной участником формуле была допущена опечатка или иная техническая ошибка. В дальнейшем, способ №6 в расчётах не применяли.

Значения массы навески, приведённой к массе навески в вакууме, оцененную пятью разными способами, приведены в таблице 41.

Таблица 41 – Значения массы пробы после коррекции

№ изм	Значение массы пробы после коррекции, г				
	Способ 1	Способ 2	Способ 3	Способ 4	Способ 5
1	0,150203	0,150203	0,150203	0,150205	0,150204
2	0,153448	0,153448	0,153448	0,153450	0,153449
3	0,152480	0,152480	0,152479	0,152482	0,152480
4	0,150294	0,150294	0,150293	0,150296	0,150294
5	0,145433	0,145433	0,145432	0,145434	0,145434
6	0,150600	0,150599	0,150599	0,150600	0,150600
7	0,153448	0,153448	0,153447	0,153449	0,153448
8	0,150810	0,150810	0,150809	0,150811	0,150810
9	0,153863	0,153862	0,153862	0,153864	0,153863
10	0,150442	0,150442	0,150441	0,150443	0,150443
11	0,147768	0,147768	0,147767	0,147769	0,147769

Значения результатов измерений содержания окислителей в пересчёте на йодат калия, полученные после внесения коррекции в массу навески пятью разными способами, приведены в таблице 42.

Таблица 42 – Значения результатов измерений содержания окислителей в пересчете на йодат калия

№ изм	Содержание окислителей в пересчёте на йодат калия, моль/кг						СКО, моль/кг	отн. СКО, %
	Рез-т без корр.	Способ 1	Способ 2	Способ 3	Способ 4	Способ 5		
1	4,67177	4,66918	4,66918	4,66920	4,66912	4,66917	0,00001	0,0003
2	4,67103	4,66843	4,66843	4,66846	4,66838	4,66843	0,00001	0,0003
3	4,67083	4,66826	4,66826	4,66829	4,66821	4,66826	0,00001	0,0003
4	4,67169	4,66912	4,66912	4,66914	4,66904	4,66912	0,00002	0,0004
5	4,67010	4,66752	4,66753	4,66755	4,66749	4,66752	0,00001	0,0002
6	4,67184	4,66926	4,66927	4,66930	4,66924	4,66926	0,00001	0,0002
7	4,67100	4,66843	4,66844	4,66846	4,66840	4,66843	0,00001	0,0002
8	4,67214	4,66957	4,66957	4,66960	4,66954	4,66956	0,00001	0,0002
9	4,67199	4,66945	4,66946	4,66949	4,66942	4,66945	0,00001	0,0002
10	4,66999	4,66746	4,66746	4,66749	4,66743	4,66745	0,00001	0,0002
11	4,67193	4,66939	4,66939	4,66942	4,66936	4,66938	0,00001	0,0002

За оценку стандартной неопределённости результата измерений от способа приведения к массе навески в вакууме, соответствующая среднему стандартному отклонению результатов 11 пересчётов по формулам

$$\bar{A} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i, \quad (89)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}, \quad (90)$$

где \bar{A} – среднее значение результатов измерений от способа приведения, моль/кг;
 A_i – i -й результат измерений от приведения, моль/кг;
 n – число применяемых способов приведения.

Стандартная неопределённость результата измерений от способа приведения к массе навески в вакууме составляет 0,00001 моль/кг (0,00024 %), что не является значимым по сравнению с суммарной неопределённостью КСРV ССQK-K152, составляющей 0,00074 моль/кг (0,016 %).

3.5 Сопоставление результатов измерений содержания йодата калия методами кулонометрического титрования и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Вторым способом валидации разработанной и описанной в Главе 2 настоящего диссертационного исследования процедуры измерений является сопоставление результатов измерений величины разными, сопоставимыми по точности методами.

Для этих целей стало необходимым установить массовую долю йодата калия в йодате калия высокой чистоты двумя способами: прямым (осуществляется измерение непосредственно измеряемой величины) и косвенным (проводится определение содержания примесей и затем расчет по схеме вычитания массовых долей примесей).

Прямые измерения содержания йодата калия были проведены методом кулонометрического титрования по описанной в Главе 2 процедуре на ГЭТ 176 в девяти

параллелях с предварительной оценкой отсутствия родственных примесей, вступающих в реакцию с электрогенерированным йодом, методом ионной хроматографии. Косвенные измерения проведены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на эталонной установке, реализующей метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, входящей в состав ГЭТ 176, и ионной хроматографии с оценкой количественного содержания 71 примеси. Для оценки массовой доли йодата калия были применены подходы, описанные в [126] и [127] и учитывающие уравнение массового баланса, ионную форму присутствующих примесей и принцип электронейтральности. Результаты представлены в таблице 43. Подробные процедуры оценок и результаты исследований приведены в [128].

Таблица 43 – Сопоставление прямого и косвенного подхода к оценке массовой доли йодата калия

Измеряемая величина	Способ оценки	Метод(-ы) измерений	Результат измерений, %	$U (P = 0,95, k = 2), \%$
Массовая доля йодата калия	Прямой	Кулонометрическое титрование	99,966	0,014
Массовая доля йодата калия	Косвенный (100 % минус сумма примесей с учетом ионных форм примесей и нестехиометрии соли)	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, ионная хроматография	99,976	0,010
Массовая доля йода			18,256	0,010
Массовая доля кислорода			59,290	0,012
Массовая доля калия			22,425	0,010

Как видно из данных таблицы 43 прямой и косвенный подход к оценке массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты продемонстрировали хорошую согласованность. Таким образом, валидацию разработанной в ходе диссертационного исследования процедуры измерений для оценки массовой доли йодата калия в йодате калия высокой чистоты допустимо считать удовлетворительной.

Выводы по Главе 3

В ходе исследования были достигнуты следующие результаты.

Исследован и разработан образец для проведения международных ключевых сличений ССQM-K152 «Assay of potassium iodate», проводимых с целью валидации разработанной методики определения массовой доли окислителей на примере йодата калия и восстановителей на примере тиосульфата натрия на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом.

Доказана эквивалентность ГЭТ 176, реализующего разработанную методику определения окислителей и восстановителей электрогенерированным йодом, национальным эталонам других государств в рамках международных ключевых сличений. В сличениях приняло участие 8 НМИ, 7 из которых подтвердили свои измерительные возможности. В качестве опорного значения принята медиана, составившая 4,67142 моль/кг

йодата калия с расширенной неопределённостью ($k = 2$) 0,00074 моль/кг (0,016 %). Степень эквивалентности ГЭТ 176 составила минус 0,0001 моль/кг йодата калия, установленная с расширенной неопределённостью (при $k = 2$) 0,0016 моль/кг.

Зарегистрированы калибровочные и измерительные возможности ФГУП «ВНИИМ им Д.И.Менделеева» в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия, относящейся к категории «Чистые химические вещества». СМС-идентификатор: СООМЕТ-QM-RU-00000LUT-1.

Доказана согласованность результатов измерений, полученные прямым методом кулонометрического титрования и косвенным («100 % минус сумма примесей») методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с определением 71 примеси, в пределах расширенных неопределённостей применяемых методов.

ГЛАВА 4 Разработка, исследование и внедрение стандартных образцов для передачи единицы массовой доли йода по поверочной схеме

Стандартные образцы (далее – СО) являются основным и практически единственным средством передачи единицы от Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 (далее – ГЭТ 176). Разработанная и описанная в Главе 2 настоящего диссертационного исследования процедура измерений количества окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом показала свою высокую сопоставимость с национальными эталонами стран-участниц СІРМ МРА в рамках международных ключевых сличений ССQM-K152 “Assay of potassium iodate”, а также с эталонной установкой, реализующей метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, реализующей подход «100 % минус сумма примесей» (при оценке не менее 71 примеси) и входящей в состав ГЭТ 176. Таким образом, следующим этапом исследований становится внедрение разработанной процедуры в производственную и аналитическую деятельность калибровочных, испытательных и измерительных лабораторий посредством разработки, утверждения типов и предоставления потребителям соответствующих стандартных образцов.

Процедура испытаний СО в целях утверждения типа регламентируется разделом II Приказа Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 28.08.2020 № 2905 "Об утверждении порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, внесения изменений в сведения о них, порядка выдачи сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, формы сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения" [129].

Нормативный акт содержит требования к документам, необходимым для проведения испытаний СО в целях утверждения типа. В том числе: Заявке, сопроводительным документам на СО, программе испытаний СО, акте испытаний, проекту описания типа СО, а также к процедуре проведения испытаний, в том числе: передачу экземпляров СО исполнителю, проведение непосредственных испытаний СО, критериям оценки успешности испытаний.

Процедура планирования, подготовки, проведения измерений и оценки метрологических характеристик СО при испытании в целях утверждения типа подробно описана в документе ГОСТ ISO Guide 35-2015.

4.1 Разработка и исследование стандартного образца состава йодата калия (КІО₃ СО УНИИМ)

Материалы по разработке СО состава йодата калия опубликованы в работах [112] и [4].

Подготовка технического задания на разработку стандартного образца

Исходя из достигнутых в ходе диссертационных исследований результатов было разработано техническое задание на разработку стандартного образца состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ) [22]. Разработка СО была включена в Стратегию развития ФГУП «УНИИМ» на период 2019-2021 гг [130].

Установлена область применения СО:

«– в сфере государственного регулирования: выполнение работ по оценке соответствия промышленной продукции и продукции других видов, а также иных объектов установленным законодательством Российской Федерации обязательным требованиям; осуществление деятельности в области охраны окружающей среды» [22];

«– область применения: химическая промышленность, охрана окружающей среды, металлургия, фармацевтическая промышленность» [22].

Определены аналогичные стандартные образцы состава

СО состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ) разрабатываются впервые.

Частичным аналогом СО является стандартные образцы состава водных растворов йодата калия, производства ООО «Центр стандартный образцов и высокочистых веществ» (ООО «ЦСОВВ»), г. С.-Петербург. СО имеют индекс (комплект № 29К) и внесены в реестр утверждённых типов стандартных образцов под номерами ГСО 7104-94 – 7106-94. Аттестованной характеристикой СО является массовая концентрации йодата калия, которая определена с границами допускаемых значениями относительной погрешности $\pm 2,0$ % при доверительной вероятности 0,95 [103]. Метрологические характеристики СО приведены в таблице 4.

Частичным аналогом разрабатываемого СО в части массовой доли йода является стандартный образец состава раствора йода, ГСО 8202-2002, совместного производства ФГУП «УНИИМ» и ОАО «УЗХР». СО представляет собой концентрированный раствор йода по ТУ 6-09-2545-77 или ГОСТ 4159-79 в растворе калия йодида по ГОСТ 4232-74, запаянный в стеклянные ампулы. Объем раствора йода в ампуле таков, что при переведении содержимого одной ампулы в раствор обеспечивается приготовление 1 дм^3 раствора йода с молярной концентрацией эквивалента от 0,0970 до 0,1030 моль/ дм^3 . Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО (при $P = 0,95$) составляют $\pm 0,3$ % [104]. Образец не выпускается с 2007 года.

Частичным аналогом разрабатываемого стандартного образца в области редоксиметрии является стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда, ГСО 2215-81, аттестованный по массовой доле основного компонента, производства УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», с метрологическими характеристиками, приведенными в таблице 5 [99].

Определено назначение разрабатываемого СО

«Назначение СО состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ):

– передача единицы массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента стандартным образцам и химическим реактивам по реакции окисления-восстановления;

– поверка, калибровка средств измерений (СИ), контроль метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа;

– установление и контроль стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики СИ;

– аттестация методик измерений, контроль точности результатов измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твёрдых веществах и материалах» [22].

Определены технические требования к разрабатываемому СО.

Аттестуемые характеристики СО включают как характеристики для титриметрического анализа по реакции йодометрии, так и характеристики для элементного анализа, и приведены в таблице 44.

Таблица 44 – Требования к метрологическим характеристикам СО состава йодата калия, установленные при разработке технического задания

Аттестуемая характеристика СО	Интервал допускаемых аттестованных значений, %	Значение допускаемой абсолютной расширенной неопределённости аттестованного значения (при $k = 2$), %	Границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P = 0,95$) %
Массовая доля йодата калия	от 99,900 до 100,000	0,030	$\pm 0,030$
Массовая доля йода	от 59,242 до 59,301	0,025	$\pm 0,025$
Массовая доля кислорода	от 22,406 до 22,429	0,020	$\pm 0,020$

Значения стандартных неопределённостей, характеризующих степень неоднородности и нестабильности материала СО не должны превышать 0,01 %.

Предполагаемый срок годности партии СО: 5 лет.

Материал СО готовится из химического реактива йодата калия с содержанием основного компонента не менее 99,9 %, из перекристаллизованного и высушенного по специально разработанной методике реактива йодата калия квалификации «х.ч.» или выше или иных реактивов, с содержанием йодата калия не менее 99,5 %.

Оценены потенциальные опасности и установлены меры безопасности при применении СО

Продукт может вызывать раздражение слизистых оболочек глаз и органов желудочно-кишечного тракта. Сильный окислитель. Может поддерживать горение. При применении СО требования безопасности должны соответствовать правилам, предусмотренным, нормами охраны безопасности труда и эксплуатационной документации на используемое оборудование. ПДК по ГОСТ 12.1.005-88 не установлен.

Установлены требования к упаковке, фасовке и маркировке СО

Стандартный образец должен поставляться в упаковке, обеспечивающей сохранность материала на протяжении всего срока годности.

Один или несколько экземпляров СО перед транспортировкой должны быть помещены в упаковочную тару, представляющую собой коробку из картона или других материалов, обеспечивающих сохранность экземпляров.

Установлены требования к транспортированию и хранению СО.

Транспортирование предполагается любым видом транспорта, наземным, морским или воздушным, при условии обеспечения сохранности материала СО при температуре не более 50 °С, только в упакованном виде.

Хранение СО допускается только в упаковочных флаконах в помещениях с температурой окружающего воздуха (20 ± 10) °С и относительной влажностью воздуха не более 80 %, в отсутствии контакта с агрессивными средами и воздействия прямых солнечных лучей. Дополнительные требования к хранению вскрытых флаконов с СО не устанавливаются.

Планируется к выпуску пробная первая партия СО в количестве 10 экз. фасовкой по 10 г. Объем и периодичность следующих партий СО будет определяться потребностью предприятий химической и металлургической промышленности, теплотехники, медицины, сельского хозяйства и др. областей промышленности.

Разработка программы испытаний в целях утверждения типа

Программа испытаний СО состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ) в целях утверждения типа разрабатывается согласно требованиям [131] и представляет собой документ, устанавливающий порядок испытаний СО в целях утверждения типа на ГЭТ 176.

Документ содержит следующие разделы:

- **Введение** – приводятся сведения о назначении документа, об испытательном центре, производителе и разработчике СО;
- **Нормативные ссылки** – содержит сведения о применяемых в ходе испытаний нормативных документах в ранге ГОСТ, ГОСТ Р, РМГ и др.
- **Объект испытаний** – содержит сведения о наименовании СО, виде (типе) материала СО и назначении СО.
- **Содержание и объём испытаний СО** – содержит перечень работ, необходимых для проведения испытаний.
- **Условия проведения испытаний.**
- **Количество представляемых на испытания экземпляров стандартного образца.**
- **Алгоритмы обработки полученных при испытаниях результатов.**
- **Требования к процедуре отбора и количеству вещества (материала) стандартного образца, необходимого для испытаний** – содержит требования к процедурам, применяемым для отбора проб средствам измерений и вспомогательному оборудованию, таре, условиям хранения СО до непосредственного начала измерений, требования к персоналу, занятому пробоотбором, количеству экземпляров СО, необходимых для проведения каждого из этапов испытаний СО.
- **Методика подготовки проб вещества (материала) стандартного образца для выполнения измерений.**
- **Методика определения метрологических и технических характеристик СО** – содержит сведения о работах и процедурах, применяемых при определении характеристик однородности, кратковременной и долговременной стабильности материала СО, оценки аттестованных значений СО, а также содержит алгоритмы оценки вышеперечисленных метрологических характеристик.
- **Методика проверки прослеживаемости метрологических характеристик стандартного образца** – содержит требование к проверке прослеживаемости метрологических характеристик СО к Государственным первичным эталонам с учетом положений действующих национальных документов в области стандартизации ГСИ.
- **Оформление результатов испытаний стандартного образца** – содержит требования к оформлению регламентированных документов.

Разработка программы испытаний серийного производства

Программа разрабатывается согласно требованиям [131] и представляет собой документ, устанавливающий порядок испытаний СО при серийном выпуске второй и последующих партий СО на ГЭТ 176-2019.

Документ содержит следующие разделы:

- **Введение** – приводятся сведения о назначении документа, об испытательном центре, производителе и разработчике СО;
- **Нормативные ссылки** – содержит сведения о применяемых в ходе испытаний нормативных документах в ранге ГОСТ, ГОСТ Р, РМГ и др.
- **Объект испытаний** – содержит сведения о наименовании СО, виде (типе) материала СО и назначении СО.
- **Содержание и объём испытаний СО** – содержит перечень работ, необходимых для проведения испытаний СО при серийном производстве второй и последующих партий СО.
- **Условия проведения испытаний** – содержит требования к применяемому оборудованию, вспомогательным материалам и химическим реактивам, используемым при испытании СО серийного производства, а также требования к персоналу, проводящему испытания СО.
- **Количество представляемых на испытания экземпляров стандартного образца** – содержит сведения о количестве экземпляров СО, необходимом для проведения испытаний СО серийного производства.
- **Алгоритмы обработки полученных при испытаниях результатов.**
- **Требования к процедуре отбора и количеству вещества (материала) стандартного образца, необходимого для испытаний** – содержит требования к процедурам, применяемым для отбора проб средствам измерений и вспомогательному оборудованию, таре, условиям хранения СО до непосредственного начала измерений, требования к персоналу, занятому пробоотбором, количеству экземпляров СО, необходимых для проведения каждого из этапов испытаний СО.
- **Методика подготовки проб вещества (материала) стандартного образца для выполнения измерений.**
- **Методика определения метрологических и технических характеристик СО** – содержит сведения о работах и процедурах, применяемых при определении характеристик однородности материала СО и аттестованных значений СО, а также содержит алгоритмы оценки вышеперечисленных метрологических характеристик.
- **Методика проверки прослеживаемости метрологических характеристик стандартного образца** – содержит требование к проверке прослеживаемости метрологических характеристик СО к Государственным первичным эталонам с учетом положений действующих национальных документов в области стандартизации ГСИ.
- **Оформление результатов испытаний стандартного образца** – содержит требования к оформлению соответствующих документов.

Выбор материала

Йодат калия представляет собой белые негигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде и обладающий свойством необратимого фотохимического разложения. Молярная масса – 214,00 г/моль [100].

Исходным материалом для партии № 1 разрабатываемого СО выбран реактив йодата калия, доступный к свободному обращению на рынке. Квалификация: ACS reagent, производства ACROS. Партия A0335172, со следующими характеристиками (таблица 45):

Таблица 45 – Характеристики исходного материала СО

Массовая доля компонентов	Значение по паспорту
Основной компонент (калий йодноватокислый), %	100,4
Нерастворимые в воде вещества, %, не более	0,005
Общий азот, %, не более	0,005
Йодиды и свободный йод, %, не более	0,00001
Сульфаты, %, не более	0,00005
Хлориды, бромиды (в пересчёте на Cl), %, не более	0,01
Железо, не более, %	0,00001
Тяжёлые металлы (Свинец), не более, %	0,000005
Натрий, не более, %	0,00005
pH 5 % раствора при 25 °C	7,4

Исследование однородности материала стандартного образца

Исследования проведены в соответствии с алгоритмом, приведённым в МА 34-223-2021, разработанным с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35-2015. Исследования проведены с проведением трёх параллельных определений интересующего показателя в трёх пробах материала. Результаты исследований и обработки полученных результатов, приведены в таблицах 46-48.

Таблица 46 – Результаты исследования однородности материала СО по массовой доле йодата калия

Номер пробы	Массовая доля йодата калия, %			Средний результат \bar{X}_n
	Номер наблюдения			
	1	2	3	
1	99,976	99,960	99,971	99,969
2	99,956	99,964	99,976	99,965
3	99,974	99,970	99,975	99,973
Сумма квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы (S_{Se})				0,00007
Сумма квадратов отклонений средних результатов измерений от среднего арифметического всех результатов (S_{Sh})				0,00009
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы ($\overline{S_{Se}}$)				0,00005
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений между пробами ($\overline{S_{Sh}}$)				0,000012
Стандартное отклонение от неоднородности, (S_h), %				0,0033
Стандартная неопределённость от неоднородности, (u_h), %				0,0033

Таблица 47 – Результаты исследования однородности материала СО по массовой доле йода

Номер пробы	Массовая доля йода, %			Средний результат \bar{X}_n
	Номер наблюдения			
	1	2	3	
1	59,287	59,278	59,284	59,283
2	59,275	59,280	59,287	59,281
3	59,286	59,283	59,286	59,285
Сумма квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы (SSe)				0,000026
Сумма квадратов отклонений средних результатов измерений от среднего арифметического всех результатов (SSn)				0,000032
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы (\overline{SSe})				0,000016
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений между пробами (\overline{SSn})				0,000004
Стандартное отклонение от неоднородности, (S_h), %				0,0020
Стандартная неопределённость от неоднородности, (u_h), %				0,0020

Таблица 48 – Результаты исследования однородности материала СО по массовой доле кислорода

Номер пробы	Массовая доля кислорода, %			Средний результат \bar{X}_n
	Номер наблюдения			
	1	2	3	
1	22,423	22,420	22,422	22,422
2	22,419	22,420	22,423	22,421
3	22,423	22,422	22,423	22,422
Сумма квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы (SSe)				0,000004
Сумма квадратов отклонений средних результатов измерений от среднего арифметического всех результатов (SSn)				0,000004
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы (\overline{SSe})				0,0000022
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений между пробами (\overline{SSn})				0,0000006
Стандартное отклонение от неоднородности, (S_h), %				0,0007
Стандартная неопределённость от неоднородности, (u_h), %				0,0007

Исследование стабильности материала СО

Определение стандартных неопределённостей, характеризующих долговременную (в процессе хранения) и кратковременную (в предполагаемых предельно агрессивных условиях при транспортировании) стабильность материала СО проведено по алгоритмам, приведённым в МА 34-223-2021, и разработанным с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35-2015 и РМГ 93-2015.

При исследовании долговременной нестабильности использовали метод ускоренного старения. Для моделирования срока годности СО 5 лет с температурой

хранения 20 °С СО помещали в сушильный шкаф с температурой СО 100 °С на 360 часов. Каждые 3-4 суток из сушильного шкафа изымали СО и помещали в стандартные условия хранения, проводили измерения массовой доли йодата калия, йода и кислорода, после чего экземпляр СО снова помещали в сушильный шкаф. По истечении 360 часов проводили последнее измерение массовой доли йодата калия, йода и кислорода в СО.

При исследовании кратковременной нестабильности использовали метод ускоренного старения. Для моделирования условий неблагоприятного воздействия в течение 10 суток с температурой хранения 60 °С. СО помещали в сушильный шкаф на 120 часов. Каждые 30 часов из сушильного шкафа изымали СО и помещали в стандартные условия хранения, проводили измерения массовой доли йодата калия, йода и кислорода, после чего экземпляр СО снова помещали в сушильный шкаф. По истечении 120 часов проводили последнее измерение массовой доли йодата калия, йода и кислорода в СО.

Измерения проведены в условиях повторяемости массовой доли йодата калия, йода и кислорода в соответствии с МА 34-223-2021.

Результаты измерений представлены в таблицах 49 и 50.

Таблица 49 – Результаты измерений при исследовании кратковременной нестабильности материала СО при температуре 60 °С

Дата/время окончания воздействия	Дней от начала	Результат измерений, %		
		йодата калия	йода	кислорода
08.02.21 9:54	0	99,974	59,285	22,4232
09.02.21 10:45	1	99,960	59,277	22,4201
10.02.21 13:30	2	99,964	59,280	22,4210
11.02.21 14:50	3	99,970	59,283	22,4223
12.02.21 17:40	4	99,971	59,284	22,4226
Коэффициент b_1		0,000397	0,000235	0,000089
Коэффициент b_0		99,9670	59,2813	22,4217
$s(b_1)$		0,0000147	0,00000869	0,00000329
Стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности материала СО, %		0,0023	0,0014	0,0005

Таблица 50 – Результаты измерений при исследовании долговременной нестабильности материала СО при температуре 100 °С

Дата окончания воздействия	Часов от начала	Результат измерений, %		
		йодата калия	йода	кислорода
09.02.2021	0	99,970	59,283	22,4223
13.02.2021	98	99,965	59,280	22,4212
16.02.2021	169	99,964	59,280	22,4210
19.02.2021	241	99,969	59,283	22,4221
24.02.2021	362	99,968	59,282	22,4219
Коэффициент b_1		-0,00000041	-0,00000002	-0,00000001
Коэффициент b_0		99,9673	59,2815	22,4217
$s(b_1)$		0,0000054	0,0000032	0,0000012
Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности СО, %		0,0099	0,0059	0,0022

Исследования влияния низких температур не проводились ввиду агрегатного состояния материала (кристаллы) термодинамически тем более стабильного, чем более низкотемпературное воздействие оказывается.

Установление аттестованных значений

Оценку аттестованных значений стандартного образца (массовых долей йодата калия, йода и кислорода) проводят по результатам измерений, полученным по МА 34-223-2021.

За аттестованное значение СО было принято среднее значение девяти параллельных определений каждого из компонентов в материале СО.

Стандартные неопределенности типа А, u_A , и типа В, u_B , оценены как СКО среднего результата измерений по формуле (37) и как сумма составляющих по уравнению (39).

Расширенная неопределённость установлена по формуле

$$U = k \cdot \sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_h^2 + u_{sstab}^2 + u_{stab}^2} \quad (91)$$

где k – коэффициент охвата, принятый из предположения о нормальном распределении вероятности ($P = 0,95$) равным двум.

Границы абсолютной погрешности аттестованных значений оценены в соответствии с ГОСТ 8.736-2011, с учётом проведённых исследований характеристик однородности и стабильности материала СО.

Результаты проведённых исследований представлены в таблице 51.

Таблица 51 – Результаты исследования метрологических характеристик СО состава йодата калия

Номер измерения	Результат измерений массовой доли компонента, %		
	йодата калия	йода	кислорода
1	99,976	59,287	22,423
2	99,956	59,275	22,419
3	99,974	59,286	22,423
4	99,960	59,278	22,420
5	99,964	59,280	22,420
6	99,970	59,283	22,422
7	99,971	59,284	22,422
8	99,976	59,287	22,423
9	99,975	59,286	22,423
Среднее значение массовой доли компонента, A , %	99,969	59,283	22,421
Неопределенность, оцененная по типу А, u_A , %	0,0059	0,0059	0,0059
Неопределенность, оцененная по типу В, u_B , %	0,0074	0,0055	0,0028
Стандартное отклонение от характеристики, S_{char} , %	0,0101	0,0081	0,0066
Стандартная неопределённость от неоднородности, u_h , %	0,0033	0,0020	0,0007
Стандартное отклонение от неоднородности, (S_h) , %	0,0033	0,0020	0,0007
Стандартная неопределённость от долговременной нестабильности, $u_{l\,stab}$, %	0,0009	0,0005	0,00020
Стандартная неопределённость от кратковременной нестабильности, $u_{s\,stab}$, %	0,006	0,004	0,0013
Стандартная суммарная неопределённость, u_c , %	0,012	0,009	0,007
Абсолютная расширенная неопределённость U, ($k = 2$), %	0,024	0,019	0,014

Оцененные метрологические характеристики разработанного стандартного образца (партия 1) приведены в таблице 52.

Таблица 52 – Метрологические характеристики СО состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ) (партия 1)

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение	Абсолютная расширенная неопределенность аттестованного значения при $k = 2$, $P = 0,95$, %	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95$, %
Массовая доля йодата калия, %	99,969	0,024	± 0,024
Массовая доля йода, %	59,283	0,019	± 0,019
Массовая доля кислорода, %	22,421	0,014	± 0,014

Метрологические характеристики СО удовлетворяют требованиям технического задания на разработку.

Стандартный образец состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ) зарегистрирован в федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (Регистрационный № ГСО 11713-2021) [22].

Учитывая способность йодата калия к стехиометрическому выделению йода из кислых растворов йодида калия представляется возможным модификация разработанной процедуры измерений для установления массовой доли кофеина в кофеине.

Определение массовой доли кофеина методом кулонометрического титрования

Процедура определения массовой доли кофеина методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом подробно описана в [132] и состоит из нескольких этапов.

Стандартизация тиосульфата натрия – проводится по процедуре, описанной в Главе 2 настоящего диссертационного исследования.

Осаждение кофеина – точные навески высушенных проб кофеина и йодата калия помещали в колбу с притёртой пробкой и растворяли в 30 см³ деионизированной воды. Далее к смеси прибавляли 20 см³ разбавленную серную кислоту с 2 г йодида калия. При этом выпадал бурый осадок, а раствор обретал насыщенный фиолетовый цвет. Далее определяли массу реакционной смеси.

Фильтрация – после 15 минут выдерживания реакционной смеси в тёмном шкафу отбирали аликвоту около 5 см³ через торцевой фильтр с диаметром пор не более 0,45 мкм, взвешивали и вносили в кулонометрическую ячейку [132].

Титрование избытка тиосульфат-ионов – с помощью электрогенерированного йода по процедуре, описанной в Главе 2.

Каждый единичный результат измерений был рассчитан по сводной формуле, учитывающей каждый этап измерения, также приведённой в [132]:

$$A_{cfn} = \frac{\frac{1}{4} \cdot M_{Cfn} \cdot \left(\frac{6 \cdot A_{KIO_3} \cdot m_{KIO_3} \cdot m_{al}}{M_{KIO_3} \cdot m_{p-pa}} - C_{\text{тио}} \cdot m_{\text{тио}} + \frac{(U_1 \cdot (t'_1 - t_1) + U_2 \cdot t_2)}{z \cdot F \cdot R} \right) \cdot m_{al}}{m_{cfn} \cdot m_{p-pa}} \times 100 \%, \quad (92)$$

«где: A_{cfn} – массовая доля кофеина, %;

A_{KIO_3} – массовая доля йодата калия, установленная методом кулонометрического титрования с абсолютной расширенной неопределённостью ($k = 2$, $P = 0,95$) не более 0,05 %;

M_{KIO_3} , M_{Cfn} – молярная масса йодата калия и кофеина, соответственно, г/моль;

m_{KIO_3} , m_{cfn} , m_{al} , m_{p-pa} – массы навесок йодата калия, кофеина, аликвоты и раствора после проведения реакции, соответственно, г;

$C_{\text{тио}}$ – количественное содержание тиосульфата натрия в пробе, моль/кг раствора;

U_1 – значение напряжения генераторного тока при предварительном титровании, В;

U_2 – значение напряжения генераторного тока при основном титровании, В;

U_3 – значение напряжения генераторного тока при заключительном титровании, В;

t'_1 – общее время предварительного титрования, с;

t_1 – время, соответствующее точке конца предварительного титрования, с;

t_2 – время основного титрования, с;

t_3 – время, соответствующее точке конца заключительного титрования, с;

z – число электронов, участвующих в реакции ($z = 2$);

F – постоянная Фарадея, Кл/моль ($F = 96485,33212$ Кл/моль) [111];

$m_{\text{тио}}$ – масса пробы с учетом поправки на подъемную силу воздуха, г;

R – сопротивление эталонного резистора, Ом.

В ходе исследования провели измерения пяти растворённых проб кофеина, по три параллельных определения в каждой» [132]. Результаты измерений впервые опубликованы в [132] и приведены в таблице 53.

Таблица 53 – Результаты измерений массовой доли кофеина в пяти растворённых пробах кофеина [132]

Номер пробы, n	Результаты параллельных определений, %			Среднее значение массовой доли кофеина в пробе, %	СКО среднего в пробе, %
	1	2	3		
1	99,750	99,770	100,283	99,934	0,17
2	99,986	99,867	99,608	99,820	0,11
3	99,435	99,977	100,410	99,941	0,28
4	99,989	100,492	99,841	100,107	0,20
5	100,222	100,020	99,866	100,036	0,10
Среднее значение массовой доли кофеина в материале, %					99,968
Среднее квадратическое отклонение среднего результата измерений ($n = 15$), %					0,075
Абсолютная расширенная неопределённость $U(k = 2, P = 0,95)$, %					0,14

Как было сказано ранее, метод кулонометрического титрования не является селективным, что при определении массовой доли кофеина приводит к совместному осаждению вместе с кофеином его аналогов пуринового ряда – теофиллин, теобромин и др. Таким образом была поставлена задача однозначной идентификации материала кофеина, а также сопоставлении результатов измерений, полученных методом кулонометрического титрования, с результатами измерений методом ВЭЖХ. Для этих целей были проведены количественные измерения кофеина непосредственно на Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208-1-2016 [135] при условиях, регламентированных в ГФ 14 ФС.2.1.0116.18. Для этих целей были проведены пять параллельных определений содержания кофеина в материале СО, результаты которых впервые были опубликованы в [132] и приведены в таблице 54.

Таблица 54 – Результаты измерений массовой доли кофеина в кофеине методом ВЭЖХ на ГВЭТ 208-1 [132]

Номер измерения	Массовая доля, %
1	99,970
2	99,971
3	99,972
4	99,972
5	99,969
Среднее значение массовой доли кофеина, A , %	99,97
Абсолютная стандартная неопределенность типа А, u_A , %	0,0005
Абсолютная стандартная неопределенность типа В, u_B , %	0,199
Абсолютная суммарная стандартная неопределенность, u_c , %	0,4
Абсолютная расширенная неопределенность $U (k = 2, P = 0,95)$, %	0,8

Анализ данных таблиц 53 и 54 говорит о высокой согласованности результатов измерений, полученных методом кулонометрического титрования и высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Разработанная в ходе диссертационного исследования методика определения массовой доли кофеина в кофеине методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом была опубликована в [132] и внедрена в сферу деятельности УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в качестве приложения к ГЭТ 176 РЭ «ГЭТ 176. Руководство по эксплуатации» и оформлена в виде документа МА 62-223-2021.

Подготовка технического задания на разработку стандартного образца

Исходя из достигнутых в ходе диссертационных исследований результатов было разработано техническое задание на разработку стандартного образца состава кофеина (Кфн СО УНИИМ).

Установлена область применения СО:

«– в сфере государственного регулирования: выполнение работ по оценке соответствия промышленной продукции и продукции других видов, а также иных объектов установленным законодательством Российской Федерации обязательным требованиям; осуществление деятельности в области охраны окружающей среды» [23];

«– область применения: охрана окружающей среды, фармацевтическая промышленность, пищевая промышленность, научные исследования, испытания и контроль качества продукции» [23].

Установлено отсутствие стандартных образцов аналогов.

Определено назначение разрабатываемого СО

Назначение СО состава кофеина (Кфн СО УНИИМ):

«– поверка, калибровка средств измерений (СИ), контроль метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа» [23];

«– установление и контроль стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики СИ при условии соответствия требованиям методики измерений» [23];

«– аттестация методик измерений, контроль точности результатов измерений массовой доли кофеина в жидких и твёрдых веществах и материалах» [23].

Определены технические требования к разрабатываемому СО.

Аттестуемая характеристика: массовая доля кофеина, %.

Требования к метрологическим характеристикам приведены в таблице 55.

Таблица 55 – Требования к метрологическим характеристикам СО состава кофеина

[23]

Аттестуемая характеристика СО	Интервал допускаемых аттестованных значений, %	Значение допускаемой абсолютной расширенной неопределённости аттестованного значения (при $k = 2$), %	Границы допускаемой абсолютной погрешности аттестованного значения СО (при $P = 0,95$) %
Массовая доля кофеина, %	от 97,00 до 99,99	1,0	$\pm 1,0$

Значения стандартных неопределённостей, характеризующих степень неоднородности и нестабильности материала СО не должны превышать 0,2 %.

Предполагаемый срок годности партии СО: 3 года.

Материал СО готовится из химического реактива с содержанием кофеина не менее 97,0 %.

Идентификация вещества должна быть проведена методами сравнения УФ-спектра и ИК-спектра со справочными данными.

УФ-спектр должен соответствовать диапазону от 271 до 275 нм в соответствии с ГФ 14 ФС.2.1.0116.18.

Степень соответствия ИК-спектров справочным данным должна соответствовать не менее чем на 95 %.

Оценены потенциальные опасности и установлены меры безопасности при применении СО

При применении СО требования безопасности должны соответствовать правилам, предусмотренным, нормами охраны безопасности труда и эксплуатационной документации на используемое оборудование. ПДК по ГОСТ 12.1.005-88 не установлен.

Установлены требования к упаковке, фасовке и маркировке СО

СО должен поставляться в упаковочной таре, обеспечивающей сохранность образца в течение всего срока годности.

Один или несколько экземпляров СО перед транспортировкой должны быть помещены в упаковочную тару, представляющую собой коробку из картона или других материалов, обеспечивающих сохранность экземпляров.

Установлены требования к транспортированию и хранению СО.

Транспортирование предполагается любым видом транспорта, наземным, морским или воздушным, при условии обеспечения сохранности материала СО при температуре не более 50 °С, только в упакованном виде.

Хранение СО допускается только в упаковочных флаконах в помещениях с температурой окружающего воздуха (20 ± 10) °С и относительной влажностью не более 80 %, в отсутствии контакта с агрессивными средами. Дополнительные требования к хранению вскрытых флаконов с СО не устанавливаются.

Планируется к выпуску пробная первая партия СО в количестве 15 экз. Объем и периодичность следующих партий СО будет определяться потребностью предприятий химической и металлургической промышленности, теплотехники, медицины, сельского хозяйства и др. областей промышленности.

Разработка программы испытаний в целях утверждения типа

Программа испытаний СО в целях утверждения типа разрабатывается согласно требованиям [131] и представляет собой документ, устанавливающий порядок испытаний СО с применением ГЭТ 176 и ГВЭТ 208-1.

Документ содержит разделы, аналогичные разделам Программы испытаний в целях утверждения типа СО состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ), приведённых в п.4.3.

Разработка программы испытаний серийного производства

Программа испытаний СО состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) серийного производства разрабатывается согласно требованиям [131] и представляет собой документ, устанавливающий порядок испытаний СО при серийном выпуске второй и последующих партий СО с применением ГЭТ 176 и ГВЭТ 208-1.

Документ содержит разделы, аналогичные разделам Программы испытаний серийного производства СО состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ).

Выбор и идентификация вещества

Химическое вещество кофеин в нормальных условиях является порошком белого цвета, растворимым в воде. Молярная масса кофеина – 194,1908 г/моль [100].

Исходным материалом для партии № 1 СО является реактив кофеина, поставляемый ООО «ХимМикс», партия №0618, с характеристиками, приведёнными в таблице 56.

Таблица 56 – Характеристики исходного материала СО (по паспорту на реактив)

Массовая доля компонентов	Значение по паспорту
Внешний вид	Белые кристаллы
Температура плавления, °С	237
Нерастворимые в воде вещества, %, не более	0,005
Содержание основного вещества (титрование НСlO ₄), %	100,2 (в пересчёте на безводное вещество)
Потери при высушивании, %	0,14
Кислотность, мл в 0,01М NaOH, не более	0,2
Сульфатная зола, %	0,04

Процедура идентификации вещества подробно описана в [132]:

Идентификацию вещества «кофеин» проводили методом сопоставления спектров в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазоне, полученных при исследовании материала со справочными спектрами, соответствующими чистому веществу «Кофеин».

Идентификацию исследуемого вещества по УФ-спектру проводили с применением ГВЭТ 208-1-2016 при условиях регламентированных [133]. Подробные параметры измерительных систем приведены в [132].

Спектры и хроматограммы, полученные в ходе исследования, представлены на рисунках 30 – 32.

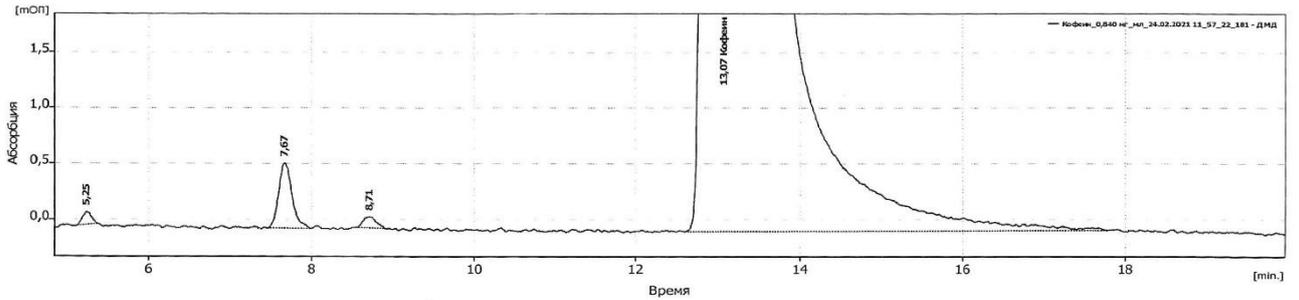


Рисунок 30 – Хроматограмма исследуемого вещества кофеина [132]

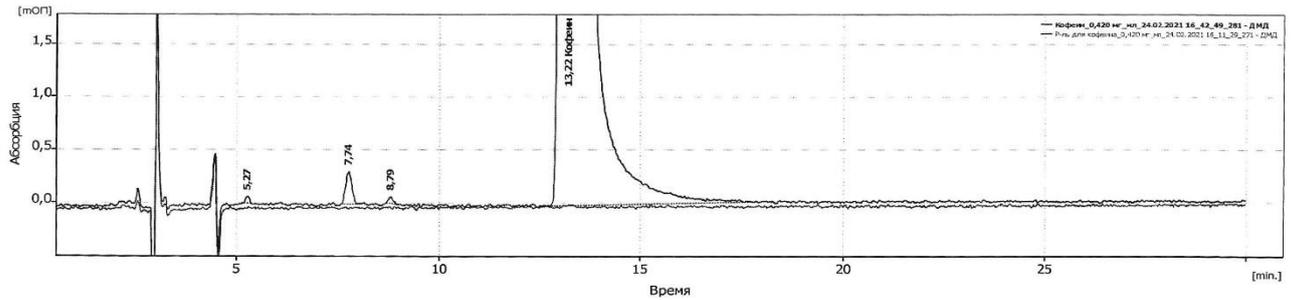


Рисунок 31 – Хроматограммы исследуемого вещества кофеина и растворителя [132]



Рисунок 32 – УФ-спектр исследуемого вещества [132].

Спектр исследуемого вещества в ультрафиолетовом диапазоне демонстрирует отчётливый максимум, соответствующий длине волны 275 нм, что является характеристической длиной волны для вещества «кофеин» (273 нм) согласно сведениям [133].

Также в ходе исследования были идентифицированы пики с временем выхода 5,27 мин, 7,76 мин и 8,79 мин, соответствующие наличию примесных количеств теобромона, теофилина и бензойной кислоты, что подтверждает гипотезу о наличии в материале СО родственных кофеину веществ пуринового ряда.

Идентификация вещества «кофеин» по ИК-спектру проводили с применением ИК-Фурье спектрометра Nicolet iS5 (Thermo, США) в условиях, подробно представленных в [132]. Результаты идентификации приведены в таблице 57.

Таблица 57 – Результаты идентификации кофеина по ИК-спектру [132].

Индекс	Степень соответствия, %	Соединение по справочнику	Спектральная библиотека
10	98,08	Caffeine	HR Spectra IR Demo
184	97,70	Caffeine	Georgia State Forensic Drugs
184	97,70	Caffeine in KBR	Georgia State Crime Lab Sample Library

В ходе исследования установлено соответствие ИК-спектра материала стандартного образца ИК-спектру соединения «кофеин» со степенью соответствия не менее 97,70 %.

Исследование однородности материала стандартного образца

Исследования проведены в соответствии с алгоритмом, приведённым в МА 62-223-2021, разработанным с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35-2015. Исследования проведены с проведением трёх параллельных определений интересующего показателя в трёх пробах материала. Результаты исследований и обработки полученных результатов, приведены в таблице 58 [132].

Таблица 58 – Результаты исследования однородности материала СО

Номер пробы	Массовая доля кофеина, %			Средний результат \bar{X}_n
	Номер наблюдения			
	1	2	3	
1	99,750	99,770	100,283	99,934
2	99,986	99,867	99,608	99,820
3	99,435	99,977	100,410	99,941
4	99,989	100,492	99,841	100,107
5	100,222	100,020	99,866	100,036
Сумма квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы (SSe)				0,060
Сумма квадратов отклонений средних результатов измерений от среднего арифметического всех результатов (SSn)				0,14
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы (\overline{SSe})				0,0060
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений между пробами (\overline{SSn})				0,036
Стандартное отклонение от неоднородности, (S_n), %				0,0771
Стандартная неопределённость от неоднородности, (u_n), %				0,0771

Исследование стабильности материала СО

Определение стандартных неопределённостей, характеризующих долговременную (в процессе хранения) и кратковременную (в предполагаемых предельно агрессивных условиях при транспортировании) стабильность материала СО проведено по алгоритмам, приведённым в МА 62-223-2021, и разработанным с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35-2015 и РМГ 93-2015 [132].

При исследовании долговременной нестабильности использовали метод ускоренного старения. Для моделирования срока годности СО 3 года с температурой хранения 20 °С СО помещали в сушильный шкаф с температурой СО 70 °С на 360 часов. Каждые 3-4 суток из сушильного шкафа изымали СО и помещали в стандартные условия хранения, проводили измерения массовой доли кофеина, после чего экземпляр СО снова

помещали в сушильный шкаф. По истечении 360 часов проводили последнее измерение массовой доли кофеина в СО [132].

При исследовании кратковременной нестабильности использовали метод ускоренного старения. Для моделирования условий неблагоприятного воздействия в течение 10 суток с температурой хранения 50 °С. СО помещали в сушильный шкаф на 120 часов. Каждые 30 часов из сушильного шкафа изымали СО и помещали в стандартные условия хранения, проводили измерения массовой доли кофеина, после чего экземпляр СО снова помещали в сушильный шкаф. По истечении 120 часов проводили последнее измерение массовой доли кофеина в СО [132].

Измерения проведены в условиях повторяемости массовой доли кофеина в соответствии с МА 62-223-2021 [132].

Результаты исследований характеристик стабильности представлены в таблицах 59 и 60.

Таблица 59 – Результаты измерений при исследовании кратковременной нестабильности СО при температуре 50 °С [132].

Дата окончания воздействия	Дней от начала	Результат измерений, %
20.03.2021	0	99,964
22.03.2021	1	99,999
23.03.2021	2	100,014
24.03.2021	3	99,975
25.03.2021	4	99,941
Коэффициент b_1		-0,006
Коэффициент b_0		99,9917
$s(b_1)$		0,0026
Стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности СО, %		0,026

Таблица 60 – Результаты измерений при исследовании долговременной нестабильности СО при температуре 70 °С [132].

Дата окончания воздействия	Часов от начала	Результат измерений, %
28.апр 14:11	0	99,999
02.май 12:29	94	100,031
06.май 13:53	191	100,001
10.май 11:47	285	99,941
12.май 14:09	335	99,987
Коэффициент b_1		-0,00014
Коэффициент b_0		100,01750
$s(b_1)$		0,00006
Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности СО, %		0,06

Исследования влияния низких температур не проводились ввиду агрегатного состояния материала (кристаллы) термодинамически тем более стабильного, чем более низкотемпературному воздействию подвергается.

Установление аттестованного значения СО

Учитывая назначения СО – проверка средств измерений, реализующих метод высокоэффективной жидкостной хроматографии – выбор способа и методики для

установления аттестованного значения должен осуществляться исходя из обеспечения прослеживаемости результатов измерений до ГПЭ. Учитывая тот факт, что вещество кофеин является веществом органической природы, а метод ВЭЖХ распространяется в первую очередь на органические компоненты, прослеживаемость стандартного образца состава кофеина должна быть обеспечена до Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208-2019 в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений органических и элементоорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утверждённой Приказом Росстандарта от 10 июня 2021 г № 988 [136].

Для этих целей установление аттестованных значений в материале СО, а также суммарного СКО от способа определения аттестованных значений СО и стандартной неопределенности от способа характеристики материала СО проведено с учетом положений ГОСТ Р 8.736-2011 на ГВЭТ 208-1, имеющего метрологическую прослеживаемость до ГЭТ 208, в соответствии с ПРС – 2.1.ZZC.0259.2017 «Правила содержания и применения Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии ГВЭТ 208-1-2016» и ГФ 14 ФС.2.1.0116.18 [132].

Результаты измерений содержания кофеина в материале СО методом ВЭЖХ приведены в таблице 61.

Таблица 61 – Результаты исследования метрологических характеристик методом ВЭЖХ [132]

Номер измерения	Результат измерений, %
1	99,970
2	99,971
3	99,972
4	99,972
5	99,969
Среднее значение массовой доли кофеина, $A_{Cfм}$, %	99,97
Неопределенность, оцененная по типу А, u_A , %	0,0005
Неопределенность, оцененная по типу В, u_B , %	0,199
Стандартное отклонение от характеристики, S_{char} , %	0,4
Стандартная неопределённость от неоднородности, u_h , %	0,077
Стандартное отклонение от неоднородности, (S_h) , %	0,077
Стандартная неопределённость от долговр. нестабильности, u_{stab} , %	0,061
Стандартное отклонение от долговр. нестабильности, S_{stab} , %	0,061
Стандартная неопределённость от кратков. нестабильности, $u_{s\,stab}$, %	0,026
Стандартное отклонение от кратков. нестабильности, $S_{s\,stab}$, %	0,026
Расширенная неопределенность аттестованного значения, $U (k = 2)$, %	0,45
Абсолютная погрешность аттестованного значения, Δ , %	0,45

За аттестованное значение СО было принято среднее значение пяти параллельных определений кофеина в материале СО.

Стандартные неопределенности типа А, u_A , и типа В, u_B , оценены как СКО среднего результата измерений по формуле (37) и как сумма составляющих по уравнению (39).

Расширенная неопределённость установлена по формуле

$$U = k \cdot \sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_h^2 + u_{stab}^2 + u_{stab}^2}, \quad (93)$$

где k – коэффициент охвата, принятый из предположения о нормальном распределении вероятности ($P = 0,95$) равным двум.

Границы абсолютной погрешности аттестованных значений оценены в соответствии с ГОСТ 8.736-2011, с учётом проведённых исследований характеристик однородности и стабильности материала СО.

Метрологические характеристики СО впервые были опубликованы в [135] и приведены в таблице 62.

Таблица 62 – Метрологические характеристики СО состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) [135].

Аттестованная характеристика	Аттестованное значение	Абсолютная расширенная неопределенность аттестованного значения при $k = 2, P = 0,95$	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95$
Массовая доля кофеина, %	99,97	0,45	$\pm 0,45$

Полученные в ходе исследования метрологические характеристики СО удовлетворяют требованиям Технического задания.

Стандартный образец состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) зарегистрирован в федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (Регистрационный № ГСО 11782-2022) [23].

Стандартный образец состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) утверждён и внесён в федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений под номером ГСО 11782-2022

4.3 Внедрение СО состава

Разработанные в рамках диссертационного исследования СО является основным средством передачи единицы массовой доли окислителей, выраженных в виде йодата калия, от ГЭТ 176, подтверждённым калибровочными и измерительными возможностями (СМС-идентификатор: СООМЕТ-QM-RU-00000LUT-1).

С момента утверждения типа по февраль 2024 г включительно было произведено две партии ГСО 11713-2021 состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ), поставлено 22 экземпляра СО в восемь организаций-потребителей, в т.ч. один – НМИ, один – центрам стандартизации и метрологии, два – производителям СИ/СО, четыре – представителям промышленности.

С момента утверждения типа по февраль 2024 г. включительно было произведено три партии ГСО 11817-2022 состава кофеина (Кфн СО УНИИМ), поставлено 159 – экземпляров СО в 38 – организаций-потребителей, в т.ч. два – научно-исследовательским институтам метрологии, пять – центрам стандартизации и метрологии, три – научно-исследовательским организациям, пять – производителям СИ/СО, 23 – представителям промышленности.

Диаграмма передачи единицы массовой доли компонента потребителям приведена на рисунке 33.

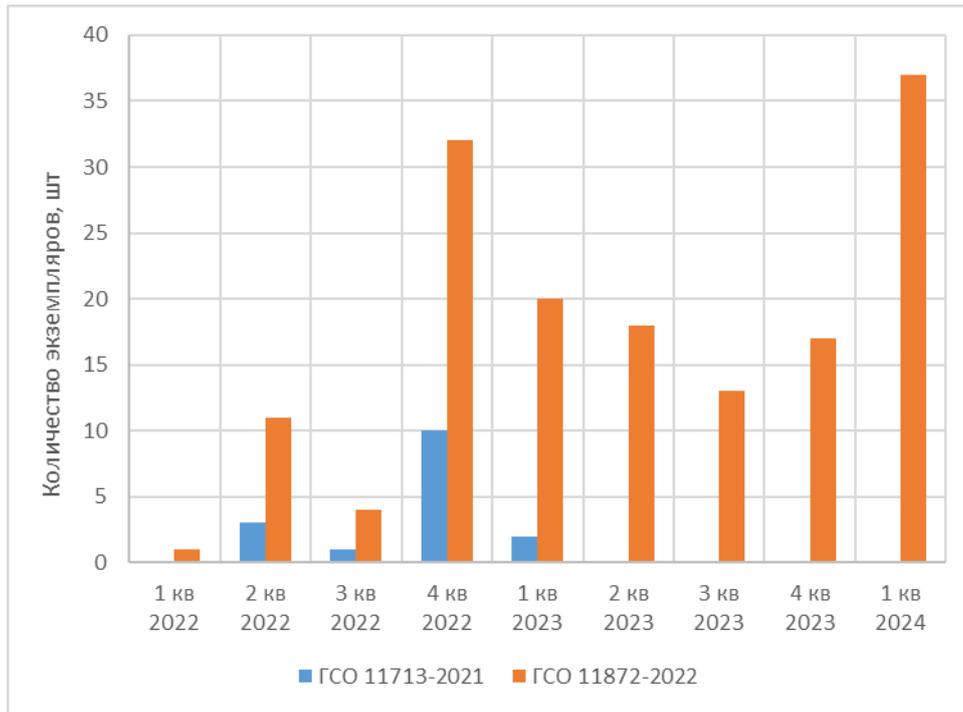


Рисунок 33 – Передачи экземпляров СО потребителям.

Разработанные в ходе диссертационного исследования стандартные образцы нашли применение в области проверки соответствия метрологических характеристик СИ установленным в описании типа, используются при испытаниях СИ, в т.ч. в целях утверждения типа, при установлении и контроле стабильности градуировочной (калибровочной) характеристик СИ, реализующих инструментальные методы анализа, при аттестации новых методик измерений для количественного определения йода и продуктов, устанавливаемых по реакции йодометрии и др. Основные потребители стандартных образцов ГСО 11713-2021 и ГСО 11872-2022 приведены в таблице 63.

Таблица 63 – Основные потребители стандартных образцов ГСО 11713-2021 и ГСО 11872-2022

Категория потребителя	Количество переданных экземпляров СО, шт.	Наименование основных потребителей СО
СО состава йодата калия (КЮ ₃ СО УНИИМ), ГСО 11713-2021		
НМИ, Держатель ГПЭ	1	УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»
ЦСМ и др. для передачи единицы при поверке	1	ФБУ «Тест-С.Петербург»
Производители и импортёры СИ (СО)	11	АО «БВТ БАРЬЕР РУС», ООО «ЦСОВВ»
Представители промышленности	1	ЗАО «ЛенРеактив»

Посредники	8	ООО "Ормет", ООО "ТД КРАСНАЯ ЗВЕЗДА", ООО "Лайф Инсайд"
СО состава кофеина (Кфн СО УНИИМ), ГСО 11872-2022		
НМИ, Держатель ГПЭ	2	УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», ФГУП «ВНИИМС»
ЦСМ и др. для передачи единицы при поверке	9	ФБУ "Волгоградский ЦСМ", ФБУ "Тюменский ЦСМ", ФБУ "Ростовский ЦСМ", ФБУ "Тест-С.Петербург", ФБУ "Кировский ЦСМ"
научно-исследовательские организации	4	ООО "ФАРМАПАРК", ООО "Метролог", ФГБОУ "РГАУ - МСХА им. К.А. Тимирязева"
производители и импортёры СИ (СО)	36	ООО "САЙТЕГРА", ООО "ЛабКомплекс", ООО "Спектроника", ООО "МИЛЛАБ", ООО «Элемент»
представители промышленности	4	ООО "ХЭЛЭК-Про", ООО "Петроаналитика", ООО "МегаМикс", ООО "Хромлаб"
Посредники	104	ООО "ХИМОПТПОСТАВКА", ООО "Медтех ТД", ООО "Компания Хеликон", ООО "ХРС-Снабжение", ООО "Лабконцепт", ООО "Ормет", ООО "Вектон-Центр", ООО "ХРС-Снабжение", ООО "СП "Орбита", ООО "ПКФ "УралРеаХим" и др.

Созданные в ходе диссертационного исследования методические основы для уменьшения расширенной неопределённости методик измерений, основанных на методе йодометрии и спектральных методах анализа, применяемых в испытательных и калибровочных лабораториях посредством применения стандартного образца состава йодата калия как прямого стехиометрического источника йода, позволяют разрабатывать новые методики измерений йода в йодсодержащих соединениях, и определения соединений методом йодометрического титрования с относительной расширенной неопределённостью от 0,06 %, что в 5 раз превосходит показатели точности применяемых методик измерений.

Так при решении задач приготовления калибровочных растворов для спектральных методов анализа достигнимо снижение расширенной неопределённости ($k = 2$, $P = 0,95$) калибровочных растворов в 8 раз, а при приготовлении раствора титранта с концентрацией йода $0,01$ моль/дм³ в 12 раз при применении весового метода и средств измерений массы и плотности с расширенными неопределённостями ($k = 2$, $P = 0,95$) $0,0002$ г и $0,0005$ г/см³ соответственно. Дальнейшее применение калиброванных с применением ГСО 11713-2021 средств измерений и растворов титрантов, приготовленных из ГСО 11713-2021, позволяет снизить расширенные неопределённости результатов измерений, полученных в ходе применения методик измерений, однако эффект необходимо оценивать индивидуально для каждой методики измерений, исходя из применяемого оборудования.

Выводы по главе 4

В ходе исследования были достигнуты следующие результаты.

Разработан и исследован стандартный образец состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ), утверждённый и внесённый в федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений под номером ГСО 11713-2021 [22]. Приготовлена и испытана партия № 1 СО состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ) в количестве 10 экз., фасовкой по 10 г. Прослеживаемость результатов измерений к единице величины «массовая доля» обеспечена проведением прямых измерений на ГЭТ 176. Согласно оценке стабильности материала СО назначен срок годности партии № 1 – 5 лет. Определена форма выпуска СО – серийное производство периодически повторяющимися партиями.

Разработан и исследован стандартный образец состава кофеина (Кфн СО УНИИМ), утверждённый и внесённый в федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений под номером ГСО 11782-2022 [23]. Приготовлена и испытана партия № 1 СО состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) в количестве 15 экз., фасовкой по 1 г. Прослеживаемость аттестованного значения к единице величины «массовая доля», воспроизводимой ГЭТ 208, обеспечена проведением прямых измерений на ГВЭТ 208-1. Согласно оценке стабильности материала СО назначен срок годности партии № 1 – 3 года. Определена форма выпуска СО – серийное производство периодически повторяющимися партиями.

С дат утверждения двух типов исследовано 5 партий СО и организована поставка разработанных и исследованных стандартных образцов в 43 организации-потребителя в количестве 180 экземпляров.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой на основе анализа современных потребностей предлагаются новые решения актуальной научной задачи – повышение уровня метрологического обеспечения содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах в Российской Федерации путем разработки нового способа измерения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом, проводимого в два этапа с применением предложенного способа «совместного приливания» и позволившего снизить относительную расширенную неопределённость воспроизведения единицы массовой доли компонента на ГЭТ 176 в 10 раз до 0,03 % (при $k = 2$), доказать эквивалентность ГЭТ 176 в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия национальным эталонам других государств посредством организации международных ключевых сличений, а также разработкой и исследованием двух новых типов стандартных образцов.

Выполненные исследования позволяют разработать новые методики измерений количественного содержания йода в йодсодержащих соединениях и определения соединений методом йодометрического титрования с относительной расширенной неопределённостью от 0,06 % (при $k = 2$). Достижение цели подтверждается успешными экспериментальными исследованиями в рамках валидации разработанной методики

измерений посредством проведения международных ключевых сличений, и исследовании метрологических характеристик разработанных стандартных образцов состава йодата калия и кофеина. На основании проведенных исследований получены следующие научные результаты работы:

1 Уменьшена относительная расширенная неопределённость передачи единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода от ГЭТ 176 потребителям с 0,5 % до 0,03 % усовершенствованием методики определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования посредством реализации процедур прямого и обратного титрования электрогенерированным йодом.

2 Научно обоснованы способ «совместного приливания» и двухстадийный процесс определения содержания йодата калия, позволившие снизить расширенную неопределённость аттестованных значений массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода в стандартных образцах за счёт сокращения влияния факторов испарения йода, кислотного разложения тиосульфат-ионов, а также сократить скорость диффузии реагентов во вспомогательную камеру кулонометрической ячейки в 120 раз.

3 Усовершенствована математическая модель измерений содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом, позволившая учесть влияние инструментальных и химических факторов, возникающих при протекании целевой химической реакции и при применении предложенного способа «совместного приливания» и двухстадийного процесса определения содержания йодата калия, с уменьшением абсолютной стандартной неопределённости типа В результата измерений массовой доли йодата калия до 0,008 %.

4 Сформулированы и обоснованы принципы построения и расчётов параметров кулонометрической ячейки, реализующей предложенный способ «совместного приливания», заключающийся в одновременном вводе пробы и электрогенерации титранта, позволившая провести валидацию модели и методики измерений.

5 На основе усовершенствованной математической модели процесса измерений и разработанной кулонометрической ячейки, реализующей двухстадийный процесс измерений и способ «совместного приливания», разработана методика определения окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом с расширенной неопределённостью результатов измерений ($k = 2, P = 0,95$) не более 0,03 %.

6 Доказана эквивалентность ГЭТ 176, реализующего разработанную методику количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом, национальным эталонам НМИ других государств посредством проведения международных ключевых сличений ССQК К-152 «Количественное определение йодата калия» под эгидой Международного комитета по количеству вещества – метрология в химии и биологии МБМВ в области определения содержания окислителей в пересчёте на йодат калия с расширенной неопределённостью ($k = 2, P = 0,95$) 0,014 %.

7 Разработаны, испытаны и внедрены стандартные образцы состава йодата калия и кофеина с применением разработанной методики количественного определения содержания окислителей и восстановителей методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 электрогенерированным йодом с прослеживаемостью до государственных первичных эталонов, позволившие обеспечить передачу единицы массовой доли

компонента с расширенной неопределённостью ($k = 2$, $P = 0,95$) 0,03 % потребителям для разработки методик измерений массовой доли и массовой (молярной) концентрации йода и веществ, определяемых с его применением, с расширенной неопределённостью 0,06 %, контроля точности результатов измерений, поверки, калибровки и испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа, установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики СИ при условии соответствия требованиям методики измерений и др.

Внедрение полученных в ходе диссертационной работы результатов позволило обеспечить потребности промышленности и калибровочных и испытательных лабораторий в стандартных образцах состава йодата калия и кофеина, сохранить метрологическую независимость Российской Федерации в области количественного определения содержания йода и соединений, определяемых методом йодометрического титрования, повысить эффективность процедур валидации методик измерений и контроля показателей точности методик измерений в процессе их применения, а также процедур поверки и калибровки средств измерений на основе спектральных методов и метода высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Список используемой литературы

- 1 ГОСТ 8.417-2002 «ГСИ. Единицы величин».
- 2 OIML V1 (2013) Международный словарь терминов по законодательной метрологии (VIML).
- 3 РМГ 29-2013 «ГСИ. Метрология. Основные термины и определения»
- 4 Шимолин А.Ю. / Разработка стандартного образца состава йодата калия // сборник трудов I-ой Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «ЗА НАМИ БУДУЩЕЕ», 8 – 10 июня 2022 года, Санкт-Петербург, Россия
- 5 Государственная фармакопея Российской Федерации, XIV ред., т. III, Москва: Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2018, р. 5187.
- 6 Ермаков В. В. Йод в организме // Большая российская энциклопедия. — Большая Российская энциклопедия, 2008. — Т. 11. — С. 540.
- 7 Ксензенко В. И., Стасиневич Д. С. Йод // Химическая энциклопедия: в 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М.: Советская энциклопедия, 1990. — Т. 2: Даффа—Меди. — С. 251—252. — 671 с. — 100 000 экз. — ISBN 5-85270-035-5.
- 8 Собина А.В., Терентьев Г.И., Шимолин А.Ю., Зыскин В.М. / Роль государственного первичного эталона на основе кулонометрии ГЭТ 176 в обеспечении прослеживаемости результатов аналитических измерений // Альманах современной метрологии. 2018. №14. С. 26-34.
- 9 ГЭТ 176-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе кулонометрии / институт хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1382712> (дата обращения: 04.08.2022)

10 A.V. Skutina «Traceability of measurement results to the SI in the quantitative chemical analysis by the example of the certified reference material for composition of potassium dichromate, certified by the primary method of coulometric titration (Прослеживаемость результатов измерений к единицам системы СИ в количественном химическом анализе на примере стандартного образца состава бихромата калия, аттестованного первичным методом кулонометрического титрования)»: - Научные труды 2-го международного конкурса «Лучший молодой метролог КООМЕТ-2007», г. Харьков, Украина, 19-20 июня 2007 г. (стр. 23-26).

11 ГОСТ 4202-75 «Реактивы. Калий йодноватокислый. Технические условия»

12 L. Ma, «Determination of the purity of potassium iodate by constant-current coulometry», Accred Qual Assure, № 7, pp. 163-167, 2002.

13 T. Asakai, M. Murauama и T. Tanaka, «Precise coulometric titration of sodium thiosulfate and development of potassium iodate as a redox standard», № 73, pp. 346-351, 2007.

14 M. J. T. Milton, T. J. Quinn, «Primary methods for the measurement of amount of substance», Metrologia 38, pp. 289-296, 2001

15 Левченко Ю.Н. и др. / Кулонометрическое титрование – эффективный и высокоточный метод определения массовой доли основного вещества в стандартных образцах состава веществ (материалов) и веществах высокой чистоты // Стандартные образцы. 2005. № 1. С. 21-26.

16 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: , Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», ФГАОУ ВПО «УрФУ им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина», 2014, р. 147.

17 Зозуля А.П. Кулонометрический анализ. – Изд. 2-е, пер. и доп. Изд-во «Химия», 1968, 160 с.

18 Будников, Г.К. Основы современного электрохимического анализа / Г.К. Будников, В.Н. Майстренко, М.Р. Вяселев. М: Бином, 2003. – 592с.

19 ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М. : Стандартинформ, 2017. С. 59

20 РМГ 93-2015 «ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов»

21 ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределённость измерений. Часть 3. Руководство по выражению неопределённости измерений»

22 ГСО 11713-2021 Стандартный образец состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1391862> (дата обращения: 04.08.2022).

23 ГСО 11872-2022 Стандартный образец состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1396509> (дата обращения: 04.10.2023).

24 Отчёт ОКР «Проведение исследований в области измерений физико-химического состава и свойств веществ по разработке государственных эталонов сравнения в виде высокочистых веществ для воспроизведения и передачи единиц величин, характеризующих химический состав твердых и жидких веществ и разработка референтных

методик измерений», шифр «Чистота-2» в области физико-химических измерений состава и свойств неорганических компонентов в твердых веществах (металлы и соли) и показателей пищевой безопасности, шифр «Чистота2б», рук.темы Собина Е.П., УДК 539.217, ФГУП «УНИИМ, Екатеринбург, 2017 г

25 CCQM-K152 and CCQM-P192 Assay of potassium iodate. Technical Protocol, UNIIM, Ekaterinburg, 2018

26 Certificate no. U10-1222 for reference material Potassium iodate: KIO₃ oxidimetric standard in 50 ml glass bottles, screw caps; batch no. BCCG5032, Certification report no. 1170/XIX3, BAM Berlin by 08 December 2022, Expiry date: 08 December 2027

27 Certificate of Analysis – Certified Reference Material Certipur® Potassium iodate Product no.: 1.02404.0100; Lot no.: 222404R; Certificate issue date: 2022/11/17; Expiry date: 2027/09/30

28 1.60335.0000 Potassium iodate solution c(KIO₃) 1/60 mol/l (0.1 N) (20 °C) Titripure®, Batch HC32919935, Certificate of Analysis, Date of release 20.09.2023, Minimum shelf life 30.09.2026

29 Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М., Техносфера, 2009. 473 р.

30 Wang T., Zhao S., Shen C., Tang J., Wang D. Determination of iodate in table salt by transient isotachopheresis-capillary zone electrophoresis. *Food Chemistry*, Volume 112, Issue 1, 2009, p. 215-220.

31 Л. А. Конопелько Л.А., Мигаль П. В., Собина Е. П. / Разработка эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты // Стандартные образцы. 2019. Т.15. №2. С. 15-22.

32 Тейлор Д., Нейтронное излучение и активационный анализ, пер. с англ., М., 1965.

33 Minutes of 5th CCQM meeting, Feb 1999, Paris (отчет о пятой встрече Консультативного комитета по количеству вещества, февраль 1999 г., г. Париж).

34 Anson FC, Lingane JJ. Anodic chronopotentiometry with platinum and gold electrodes. The iodide-iodine-iodate system *Journal of the American Chemical Society*. 79: 1015-1020. DOI: 10.1021/Ja01562A001

35 Агасян, П.К. Кулонометрический метод анализа / П.К. Агасян, Т.К. Хамракулов. – М.: Химия, 1984. – 168 с.7

36 Алимарин, И.П. Практическое руководство по физико-химическим методам анализа / Под ред. И. П. Алимариной, В. М. Иванова.— М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. — 208 с.

37 Coulometric determination of dissolved hydrogen with a multielectrolytic modified carbon felt electrode-based sensor / H. Matsuura, Y. Yamawaki, K. Sasaki and etc. // *Journal of Environmental Sciences*. – 2013. – Vol. 25. – Issue 6. – P. 1077-1082.

38 Bard AJ, Lingane JJ. Coulometric titration with electrogenerated +2 tin. Determination of iodine, bromine, and various oxidants via iodometry *Analytica Chimica Acta*. 20: 463-471. DOI: 10.1016/0003-2670(59)80098-2

39 Lingane JJ, Bard AJ. Coulometric titration of antimony with electrogenerated iodine *Analytica Chimica Acta*. 16: 271-273. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)89929-8

40 Weppner, W. Electrochemical characterization and preparation of semiconducting materials / W. Weppner // *Solid State Ionics*. – 1986. – Vol. 18-19. – Part 2. – P. 873-877.

- 41 Purification of potassium dichromate and its assay by precise coulometric titration / T. Yoshimori, T. Tanaka, M. Ogawa, T. Horikoshi // *Anal. Chim. Acta.* – 1973. – Vol. 63. – Issue 2. – P. 351-357.
- 42 Lingane, J. J. Current efficiency and titration efficiency in coulometric titrations with electrogenerated ceric ion determination of iodide / J. J. Lingane, C.H. Langford, F.C. Anson // *Anal. Chim. Acta.* – 1957. – Vol. 16. – P. 165-174.
- 43 Soto Perera, M.A. de. Thin-layer hydrodynamic biamperometric end-point detection: application to the coulometric titration of arsenic(III) with bromine / M.A. de Soto Perera, D.J. Curran // *Anal. Chim. Acta.* – 1980. – Vol. 119. – Issue 2. – P. 251-261.
- 44 Asakai, T. Precise coulometric titration of cerium(IV) as an oxidising agent with electrogenerated iron(II) and reliability in cerium(IV) standardisation with sodium thiosulfate / T. Asakai, A. Hioki // *Anal. Methods.* – 2012. – Vol. 4. – P. 3478-3483.
- 45 Hioki, A. Accuracy in the precise coulometric titration of ammonia and ammonium ion with electrogenerated hypobromite / A. Hioki, M. Kubota, A. Kawase // *Talanta.* – 1991. – Vol. 38. – Issue 4. – P. 397-404.
- 46 K. Jo, E. Hwang /Candidate primary reference measurement procedure for the amount-of-substance content of a complexing agent expressed as EDTA based on the coulometric titration with electrogenerated Hg ions // *Metrologia.* 2022. V.59.No. 4.
- 47 Asakai, T. / Nitrogen content of amidosulfuric acid assayed by coulometric titration with electrogenerated hypobromite ions: establishment of SI traceability of nitrogen involving amidosulfuric acid, ammonium chloride and sodium chloride // *Metrologia.* 2019. V.56. No.4. DOI 10.1088/1681-7575/ab27ea
- 48 Takahashi, N. Continuous coulometric titration of micro-quantities of iron in water / T. Takahashi, H. Sakurai // *Talanta.* – 1962. – Vol. 9. – Issue 3. – P. 195-203.
- 49 Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: maximizing the performance of an automated gas extraction system and coulometric detector / K.M. Johnson, K.D. Wills, D.B. Butler and etc. // *Marine Chemistry.* – 1993. – Vol. 44. – Issues 2-4. – P. 167-187.
- 50 Catherine Goyet, Sally D Hacker. Procedure for calibration of a coulometric system used for total inorganic carbon measurements of seawater // *Marine Chemistry.* – 1992. – Vol. 38. – Issues 1-2. – P. 37-51.
- 51 Coulometric total carbon dioxide analysis for marine studies: measurement and internal consistency of underway TCO₂ concentrations / K. M. Johnson, A. Körtzinger, L. Mintrop and etc. // *Marine Chemistry.* – 1999. – Vol. 67. – P. 123-144.
- 52 Yoshimori, T. Precise coulometric determination of iron in iron ores with electrogenerated manganese(III) fluoride / T. Yoshimori, T. Tanaka // *Talanta.* –1975. – Vol. 22. – Issue 1. – P. 33-39.
- 53 Metters, B. Coulometric titration of acids in isopropanol—I: A rapid direct method for the determination of carbon in steel / B. Metters, B.G. Cooksey, J.M. Ottaway // *Talanta.* – 1972. – Vol. 19. – Issue 12. – P. 1605-1610.
- 54 Kurusu, K. Coulometric argentometric determination of microamounts of sulphur in iron and steel after reduction to hydrogen sulphide with iron(II) in strong phosphoric acid medium / K. Kurusu, T. Yamamoto // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – Vol. 244. – P. 59-62.
- 55 Newman, R.C. The dissolution and passivation kinetics of stainless alloys containing molybdenum—1. Coulometric studies of FeCr and FeCrMo alloys / R.C. Newman // *Corrosion Science.* – 1985. – Vol. 25. – Issue 5. – P. 331-339.

- 56 G. Gregori, A. Aerts, K. Gladinez, K. Rosseel, T. Doneux, J. Lim / Electrochemical measurement of solubility product of metal oxides in liquid metals by coulometric titration of
- 57 Dong, S. A study on iodide ions as the coulometric titrant in coulometric titration of microamounts of silver, palladium and their mixtures / S. Dong //
- 58 Lingane, J.J. Coulometric titration of gold with electrogenerated chloro-cuprous ion / J.J. Lingane // *Anal. Chim. Acta.* – 1958. – Vol. 19. – P. 394-401.
- 59 Dong, S. Precise coulometric titration of precious metals—II. Determination of platinum(IV) with electrogenerated chlorocuprous ion in KCl-Cu-EDTA buffer medium / S. Dong // *Talanta.* – 1995. – Vol. 42. – Issue 1. – P. 49-53.
- 60 Dong, S. Precise coulometric titration of precious metals III. Determination of gold (III) with electrogenerated chlorocuprous ion in KCl-Cu-EDTA buffer medium / S. Dong, X. Yang // *Talanta.* – 1996. – Vol. 43. – Issue 7. – P. 1109-1115.
- 61 Goode, G. C. High-precision analysis of nuclear materials by constant-current coulometry : Part II. Determination of thorium / G. C. Goode, W. T. Jones // *Anal. Chim. Acta.* – 1967. – Vol. 38. – P. 363-368.
- 62 Lingane, J.J. A new coulometric titration method application to the determination of uranium / J. J. Lingane // *Anal. Chim. Acta.* – 1970. – Vol. 50. – Issue 1. – P. 1-14.
- 63 Tanaka, T. Further developments in the high-precision coulometric titration of uranium / T. Tanaka, G. Marinenko, W.F. Koch // *Talanta.* – 1985. – Vol. 32. – Issue 7. P. 525-530.
- 64 Barek, J. Coulometric determination of benzidine, 3,3'-dimethylbenzidine and 3,3'-dimethoxybenzidine with manganese(III) sulfate / J. Barek, A. Berka, J. Zima // *Microchemical Journal.* – 1986. – Vol. 34. – Issue 2. – P. 166-167.
- 65 Edholm, L.E. A coulometric method for the assay of some easily oxidized organic substances with iodine as an oxidizing agent / L.E. Edholm // *Talanta.* – 1976. – Vol. 23. – Issue 10. – P. 709-713.
- 66 Nakamura, K. Coulometric decimilligram determination of carbon and hydrogen in organic compounds / K. Nakamura, K. Ono, K. Kawada // *Microchemical Journal.* – 1972. – Vol. 17. – Issue 3. – P. 338-346.
- 67 Coulometric titration of D(+)-glucose using its enzymatic oxidation / T. Tanaka, E. Shutto, T. Mizoguchi, K. Fukushima // *Anal. Sci.* – 2001. – Vol. 17. – Issue 2. – P. 277-80.
- 68 Determination of some thiophosphorus insecticides based on coulometric titration with the anodically generated chlorine: a further insight in the reaction mechanism in aqueous medium / W. Ciesielski, M. Skowron, P. Bałczewski, A. Szadowiak // *Talanta.* – 2003. – Vol. 60. – Issue 4. – P. 725-732.
- 69 Truedsson, L.-A. A general method for coulometric titration of alkyilanilines with bromine / L.-A. Truedsson, B.E.F. Smith // *Talanta.* – 1979. – Vol. 26. – Issue 6. – P. 487-491.
- 70 Nikolic, K. Coulometric determination of some antiasthmatics / K. Nikolic, L. Arsenijevec, M. Bogavac // *Journal of Pharm. and Biomedic. Analysis.* – 1993. – Vol. 11. – Issue 3. – P. 207-210.
- 71 Сиракян, М. А. Применение метода кулонометрического титрования в анализе некоторых лекарственных препаратов / М. А. Сиракян, К. Л. Хуршудян // *Химический журнал Армении.* – 2002. – Т. 55. – №3. – С. 79-84.
- 72 Кулонометрическое определение глутаминовой кислоты / С.Г. Абдуллина, О.А. Лира, И.К. Петрова и др. // *Фармация.* – 2009. – № 5. – С. 5-6.

73 Лира, О.А. Совершенствование фармацевтического анализа лекарственных средств ряда кислот и солей с помощью гальваностатической кулонометрии : автореф. дисс. ... канд. фарм. наук : 14.04.02 / Лира Ольга Андреевна. – М., 2011. – 24 с.

74 Christian, D. A coulometric determination of urea nitrogen in blood and urine / D. Christian, E. C. Knoblock, W.C. Purdy // *Clinical Chemistry*. – 1965. – Vol. II. – No. 7. – P. 704-707.

75 Brooks, M.A. Coulometric Determination of Activity of Acid or Alkaline Phosphatases in Serum I M.A. Brooks, W.C. Purdy // *Clinical Chemistry* -1972-V.18, № 5 P.503—508.

76 He, Z. K. Calibrationless determination of creatinine and ammonia by coulometric flow titration / Z. K. He, B. Fuhrmann, U. Spohn // *Analytical Biochemistry*. – 2000. – Vol. 283. – Issue 2. – P. 166-174.

77 Турова, Е.Н. Применение электрохимических методов для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и пищевых продуктов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Турова Елена Николаевна. – Казань, 2001. – 145 с.

78 Определение низкомолекулярных тиолов и дисульфидов в цельной крови и ее фракциях / Х.З. Брайнина, Г.В. Харина, Н.Ф. Захарчук и др. // *Вестник уральской медицинской академической науки*. – 2009. – Т. 1. – № 23. – С. 31-38.

79 Агапова, Н.М. Совершенствование фармацевтического анализа лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов с помощью гальваностатической кулонометрии : дис. ... канд. фарм. наук : 14.04.02 / Агапова Наталья Михайловна. – М., 2011. – 141 с.

80 Faria-E-Silva, A.L., Heckel, L., Belli, R., & Lohbauer, U. / Determination of Water Content in Direct Resin Composites Using Coulometric Karl Fischer Titration. // *Materials*. 2022. V.15. DOI:[10.3390/ma15238524](https://doi.org/10.3390/ma15238524)

81 Zhen, Z., Wang, H., Yue, Y., Li, D., Song, X., & Li, J. / Determination of water content of crude oil by azeotropic distillation Karl Fischer coulometric titration // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2022. V.412, P.4639-4645. DOI:[10.1007/s00216-020-02714-5](https://doi.org/10.1007/s00216-020-02714-5)

82 Faria-e-Silva, A.L., Heckel, L.B., Belli, R., & Lohbauer, U. / Coulometric Karl-Fischer-Titration of Water in CAD/CAM Chairside Composites. // *Dental Materials*. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2021.12.056>

83 Абдуллина С.Г., Серебрянникова Е.А. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ МЕТОДОМ КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ПО ФИШЕРУ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СУБСТАНЦИЯХ ГРУППЫ ФТОРХИНОЛОНОВ // *Медико-фармацевтический журнал "Пульс"*. 2022. - Т. 24. No 6. - С. 17-22. doi: [10.26787/nydha-2686-6838-2022-24-6-17-22](https://doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2022-24-6-17-22).

84 Vajgand, V.J. Coulometric titration of bases in acetic acid and acetonitrile media / V.J. Vajgand, R. Mihajlović // *Talanta*. – 1969. – Vol. 16. – Issue 9. – P. 1311-1317.

85 Gaál, F.F. Biamperometric end-point detection with quinhydrone electrodes in coulometric neutralization titrations in nonaqueous media / F.F. Gaál, D.Lj. Kuzmić, R.I. Horvat // *Microchemical Journal*. – 1978. – Vol. 23. – Issue 4. – P. 417-425.

86 Mihajlović, R.P. Coulometric generation of acids and bases for acid–base titrations in non-aqueous solvents / R.P. Mihajlović, Lj.N. Jakšić, R.M. Džudović // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – Vol. 557. – Issues 1–2. – P. 37-44.

87 Bos, M. The coulometric titration of acids and bases in dimethylsulfoxide media / M. Bos, S.T. Ijpm, E.A.M.F. Dahmen // *Anal. Chim. Acta*. – 1976. – Vol. 83. – P. 39-47.

88 Pastor, T.J. Electrogenerated iodine as a reagent for coulometric titrations in alcoholic media / T.J. Pastor, V.V. Antonijević // *Anal. Chim. Acta.* – 1987. – Vol. 196. – P. 229-235.

89 Rapid and coulometric electriolysis for ion transfer at the aqueousorganic solution interface / A. Yoshuzumi, A. Uehara, M. Kasuno and etc. // *J. Electroanal. Chem.* 2005. – Vol. 581. – Issue 2. – P.275-282

90 Huang, C., Shen, C., Jin, L., & Cai, H. / Determination of Trace Amounts of Hydrofluoric Acid in Non-Aqueous Solutions by the Coulometric Titration Method // *Sensors (Basel, Switzerland)*. 2018. V.18. <https://doi.org/10.3390/s18124439>

91 K. Kazimova, F. Akhmadullina, Y. Shcherbakova, E. Nikitin, A. Akulov / Determination of Integral Antioxidant Activity of Phytoextracts on Rowan Fruits (*Sorbus aucuparia*) by Coulometric Titration // *Asian Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 34 No. 11. P. 2989–2993. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2022.23601>

92 Vengina, D.A., Dobrovolskyi, V.I., Morozov, I.V., Oganyan, N., & Prokunin, S.V. / High-precision determination of potassium hydro phthalate content by a method of coulometric titration in a horizontal type of electrochemical cell / *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. V.1134. DOI 10.1088/1742-6596/1134/1/012066

93 «Report of the CCQM-K152. Assay of potassium iodate», Alena Sobina, Alexandr Shimolin, Egor Sobina, Tatyana Tabatchikova, José Luis Ortiz-Aparicio, Judith Velina Lara-Manzano, Paulo Paschoal Borges, Rodrigo de Santis Neves etc., *Metrologia*, Volume 58, Number 1A DOI: 10.1088/0026-1394/58/1A/08005

94 Bastkowski F., Sander B., Lozano H., Puelles M., Snedden A., Deleebeeck L., Asakai T., Hwang E., Jo K., Ortiz-Aparicio J.L., Montero-Ruiz J., Roziková M., Kozłowski W., Quezada H.T., Morales L.V., Ahumada D.A., Borges P.P., Neves R.S., Sobral S.P., Uysal E. et al. / KEY COMPARISON CCQM-K73.2018 AMOUNT CONTENT OF H PLUS IN HYDROCHLORIC ACID (0.1 MOL.KG-1) // *Metrologia*. 2021. T. 58. № 1 A. C. 08002.

95 Borges P.P., Silva W.B., Gonzaga F.B., Sobina A., Shimolin A., Terentiev G. / COULOMETRIC DETERMINATION OF AMOUNT CONTENT OF POTASSIUM DICHROMATE FOR COMPARABILITY ASSESSMENT THROUGH A BILATERAL COMPARISON // 20th IMEKO World Congress 2012. 2012. P. 2019-2021

96 M. A. Liandi, W. U. Bing, José Luis Ortiz-Aparicio, José Luis Ortiz-Aparicio, Aleksandr J. Shimolin, Alena V. Sobina, Alexey V. Aprelev etc. / Assay of potassium hydrogen phthalate (CCQM-K34.2016) // *Metrologia*. 2019. 56(1A):08004-08004

97 Ma Liandi; Wu Bing; Ortiz-Aparicio, Jose Luis; et al. / CCQM-K48.2014: assay of potassium chloride // *Metrologia*. 2016. V.53

98 Mariassy, Michal; Hankova, Zuzana; Hwang, Euijin; et al. / Key comparison CCQM-K96 Determination of amount content of dichromate Final report // *Metrologia*. 2013. V.50

99 ГСО 2215-81 стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда // Федеральный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393979> (дата обращения: 04.10.2023).

100 «Atomic weights of the elements 2019» // IUPAC Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights : официальный сайт. 2021. URL: <https://www.qmul.ac.uk/sbcs/iupac/AtWt/>. (дата обращения 04.08.2022)

101 Рекомендациям ООН ST/SG/AC.10/30/Rev.1 "Согласованная на глобальном уровне система классификации опасности и маркировки химической продукции (СГС)"

("Globally Harmonized System of Classification and Labeling of Chemicals (GHS)", первое пересмотренное издание [3.1])

102 ГОСТ 12.1.005-88 Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

103 ГСО 7104-94/7106-94 стандартные образцы состава водных растворов йодата калия (комплект № 29К) // Федеральный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392657> (дата обращения: 04.10.2023).

104 ГСО 8202-2002 стандартный образец состава раствора йода // Федеральный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. 2017. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/519853> (дата обращения: 04.10.2023).

105 Взаимное признание национальных измерительных эталонов и сертификатов калибровки и измерений, выдаваемых национальными метрологическими институтами / Техническое приложение. Париж. Октябрь 2003.

106 Key Comparison Data Base. Calibration and Measurement Capabilities. Официальный сайт. URL: <https://www.bipm.org/kcdb/cmcc/quick-search?keywords = iodate> (Дата обращения: 13.10.2023)

107 Certificate of Certified Reference Material Potassium Iodate (Oxidimetric Standard) No GBW06110c;

108 National Metrology Institute of Japan (NMIJ) Certified Reference Material (CRM) – High Purity Inorganic CRMs. Официальный сайт. URL: https://www.glsclences.com/product/National%20Metrology%20Institute%20of%20Japan/aist_crms/00827.html (Дата обращения: 13.10.2023)

109 CATALOGUE OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS / Slovenský metrologický ústav. 2022. P.24.

110 FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Potassium Iodate [CRM]. Официальный сайт. URL: <https://labchem-wako.fujifilm.com/europe/product/detail/W01W0116-2499.html> (Дата обращения: 13.10.2023)

111 Peter J. Mohr, David B. Newell, and Barry N. Taylor, CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2014 / Rev. Mod. Phys. 88, 035009, 73 pages (2016)

112 A. J. Shimolin, A. V. Sobina и V. M. Zyskin, «Potassium Iodate Purity Determination by High Precision Coulometric Titration: New Measurement Procedure Implementation» // proceedings of the 2nd International Ural Conference on Measurements (Uralcon), Chelyabinsk, 17-19th October 2017, p. 311-315, 2017, DOI: 10.1109/URALCON.2017.8120729;

113 Alexander Yu. Shimolin; Alena V. Sobina. Development of a Reference Material for the Composition of 0.1M Potassium Dichromate Solution. Certified Reference Material GSO 10992-2017 // Reference Materials in Measurement and Technology – Proceedings of the 3rd International Scientific Conference. 2020. DOI: 10.1007/978-3-030-32534-3_11 (на русском языке опубликована в журнале Эталоны. Стандартные образцы. 2019. V.15. №2. DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-39-50)

114 Toshiaki Asakai, Mariko Murayama, Tatsuhiro Tanaka “Precise coulometric titration of sodium thiosulfate and development of potassium iodate as a redox standard“, Talanta 73 (2007) p. 346-351

115 Руководство по выражению неопределенности в измерении (перевод “Guid to the Expression of Uncertainty in Measurement”, 1-st Edition. – ISO, Switzerland, 1993, ВНИИМ, 1999);

116 Davis R.S. «Equation for the determination of the density of moist air (1981/91)» Metrologia, vol. 29, 1992, pp. 67–70

117

118 В. Перельман, Краткий справочник химика, 6 ред., Б. Некрасов, Ред., Москва: Гос-химиздат, 1963, р. 620.

119 V.W.Lucas, «Structure (neutron) of room-temperature phase III potassium iodate, КЮЗ», Acta Cryst. (1984). C40, 1989-1992

120 Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях : руководство ЕВРАХИМ СИТАК : пер. с англ. / под ред. Л.А. Конопелько. – 2-е изд. – Санкт-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 149 с..

121 Hibbert, D. Brynn The uncertainty of a result from a linear calibration / D. Brynn Hibbert // The Analyst – 2006/ - Vol. – 131 – P. 1273-1278

122 РМГ 54-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов. – М.: Стандартинформ, 2004. – 15 с.

123 Политика Росаккредитации по метрологической прослеживаемости результатов измерений / СМ N 04.1-9.0011. Версия 03. 30.12.2020

124 Strategy of the CCQM Working Group on Electrochemical Analysis and Classical Chemical methods (EAWG) from 2021-2030 / EAWG – Strategy document 2021-2030, rev 03, 153.1.2020, P.15

125 ГОСТ 30333-2007 «Паспорт безопасности химической продукции. Общие требования»

126 МИ 3560-2016 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах. ФГУП «УНИИМ», 2016. 13 с.

127 Способ определения массовой доли основного компонента в солях хлорида натрия и хлорида калия [Текст] : пат. 2686468 Рос. Федерация : МПК G01N 31/00, C01D 3/00 / Собина Е.П., Собина А.В., Табатчикова Т.Н. ; заявитель и патентообладатель Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. № 2018100926 : заявл. 10.01.2018 ; опубл. 26.04.2019, Бюл. № 12.

128 Собина А.В., Собина Е.П., Шимолин А.Ю. Оценка чистоты йодата калия методом кулонометрического титрования и на основе анализа примесей / IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Тезисы докладов, 1-3 сентября 2020, с.101-103

129 Об обеспечении единства измерений: Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря 2019 г. № 496-ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря

130 Стратегия развития ФГУП «УНИИМ» на период 2019-2021 г.г. / утв. Голубев С.С. 2018. С.88.

131 Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 28.08.2020 № 2905 "Об утверждении порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, внесения изменений в сведения о них, порядка выдачи сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, формы сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения"

132 Шимолин А.Ю. / Количественное определение кофеина методом высокоточного кулонометрического титрования // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 4. С. 125-137

133 ГФ 14 ФС.2.1.0116.18 Государственная фармакопея Российской Федерации XIV издание // Федеральная электронная медицинская библиотека : официальный сайт. 2011. URL: <https://femb.ru/record/pharmacopea14> (дата обращения: 03.10.2023)

134 Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. В. 2 ч: учебное пособие – 4-е изд. перераб. и доп. – М.: МЕДпресс-информ, 2007. 624 с.

135 Разработка государственного вторичного эталона и стандартных образцов состава на основе жидкостной и газовой хроматографии / О.С. Шохина [и др.] // Стандартные образцы. 2017. Т. 13. № 1. С. 9–26. DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-1-9-26

136 Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 10.06.2021 № 988 "Об утверждении Государственной поверочной схемой для средств измерений органических и элементоорганических компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах»

137 Шимолин А.Ю., Собина А.В. / Разработка стандартного образца состава кофеина // Стандартные образцы в измерениях и технологиях. Тезисы докладов V Международной научной конференции. Екатеринбург, 2022. С. 166-167

ПРИЛОЖЕНИЕ

Акты внедрения

УТВЕРЖДАЮ
 Генеральный директор
 ФБУ «УРАЛТЕСТ»
 Ю.М. Суханов



« 12 » _____ 2023 г

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы Шимолина Александра Юрьевича на тему: «Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук

Мы нижеподписавшиеся, начальник отдела обеспечения единства измерений физико-химических и оптико-физических величин Недобух Алексей Александрович и инженер по метрологии 1 категории Москвин Антон Андреевич составили настоящий акт о том, что на предприятии ФБУ «УРАЛТЕСТ» в целях проведения работ по обеспечению единства измерений в области деятельности внедрены стандартные образцы, являющиеся результатом диссертационной работы Шимолина А.Ю. В т.ч. стандартный образец состава кофеина (Кфн СО УНИИМ), ГСО 11872-2022 – при проверке соответствия жидкостных хроматографов, применяемых заказчиками метрологических услуг, установленным в описании типа метрологическим требованиям.

Экземпляры стандартных образцов (СО) были приобретены у УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» на хозяйственной основе. Информация о СО была получена из Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, раздела «Утвержденные типы стандартных образцов».

Достоинствами данных стандартных образцов являются достаточная для проведения методических и производственных задач точность аттестованных значений массовой доли кофеина и их прослеживаемость к государственному первичному эталону.

Начальник отдела обеспечения единства измерений физико-химических и оптико-физических величин



Недобух А.А.

Инженер по метрологии
1 категории



Москвин А.А.



УРАЛПЛАСТ

ООО «Уралпласт», ИНН/КПП 6679041167/667901001, ОГРН 1136679016473
620026, г. Екатеринбург, ул. Куйбышева, стр.104в оф. 201
Т.: +7(343) 270 56 60, E-mail: info@uralplast.org



Д.В. Никонов
2023 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы Шимолина Александра Юрьевича на тему: «Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в высококислотных веществах и их растворах методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук

Мы нижеподписавшиеся, Петров А.В. и Кравец И.А. составили настоящий акт о том, что в ООО «Уралпласт» используются следующие результаты диссертационной работы Шимолина А.Ю., в т.ч.:

– стандартные образцы состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ), ГСО 11713-2021, при контроле показателей точности методик измерений йодного числа нефтепродуктов, а также при разработке новых методик измерений на основе йодометрического титрования в рамках научно-исследовательских работ в области определения химического состава нефти и нефтепродуктов.

Стандартные образцы отличаются от аналогов значительно более низкими границами абсолютной погрешности аттестованных значений, а также наличием аттестованной характеристики массовой доли йода, не имеющей аналогов в России.

Заместитель директора по науке, к.х.н. А.В. Петров

Начальник исследовательской лаборатории И.А. Кравец



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
д.т.н., М.В. Окрейилов

« 12 » марта 2024

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы Шимолина Александра Юрьевича на тему:
«Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования электрогенерированным йодом», представленной на соискание учёной степени кандидата технических наук

Мы нижеподписавшиеся, директор УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», д.т.н. Собина Егор Павлович и заместитель директора УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева», к.т.н. Мигаль Павел Вячеславович составили настоящий акт о том, что в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им.Менделеева» используются следующие результаты диссертационной работы Шимолина А.Ю.:

- 1) разработанная методика воспроизведения содержания йодата калия, а также тиосульфата натрия, внедрена в сферу деятельности УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в качестве приложения к ГЭТ 176 РЭ «ГЭТ 176. Руководство по эксплуатации» и оформлена в виде документа МА 34-223-2021 «Стандартные образцы состава йодата калия и его растворов. Программа и методика определения метрологических характеристик» (далее МА 34-223-2021), утверждённого УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» 15.01.2021 г. и применяется при производстве стандартного образца состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ), ГСО 11713-2021, при разработке эталона сравнения состава йодата калия ЭС-1.1-176-023-2018-КЮ₃ в рамках опытно-конструкторской работы «Чистота 2б», при участии в международных ключевых сличениях по количественному определению окислителей, выраженных в виде йодата калия.
- 2) стандартные образцы состава йодата калия (КЮ₃ СО УНИИМ), ГСО 11713-2021, при передаче единицы массовой доли йода эталонам и средствам измерений состава при построении градуировочных (калибровочных) характеристик, а также при разработке новых типов стандартных образцов;
- 3) стандартные образцы состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) ГСО 11872-2022, при испытаниях жидкостных хроматографов в целях утверждения типа.

Результаты практического применения результатов диссертационного исследования продемонстрировали наивысшую доступную на текущий момент точность результатов измерений в области количественного определения содержания йода в йодсодержащих веществах.

Директор УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», д.т.н.

 Е.П. Собина

Зам.директора УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», к.т.н.

 П.В. Мигаль



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
 «САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ АЭРОКОСМИЧЕСКОГО ПРИБОРОСТРОЕНИЯ»
 (ГУАП)

ул. Большая Морская, д. 67, лит. А, Санкт-Петербург, 190000, Тел. (812) 710-6510, факс (812) 494-7057,
 E-mail: info@guap.ru, http://new.guap.ru, ОГРН 1027810232680, ИНН/КПП 7812003110/783801001

№ _____
 На № _____ от _____



2024 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы Шимолина Александра Юрьевича на тему:
 «Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в
 высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования
 электрогенерированным йодом»

Комиссия в составе:

Председатель – заведующий кафедрой инноватики и интегрированных систем качества

Е.А. Фролова

Члены комиссии:

доцент кафедры инноватики и интегрированных систем качества В.О.Смирнова

доцент кафедры инноватики и интегрированных систем качества Т.И. Фомичева

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы
 «Метрологическое обеспечение измерений содержания окислителей и восстановителей в
 высокочистых веществах и их растворах методом кулонометрического титрования
 электрогенерированным йодом», представленной на соискание ученой степени кандидата
 технических наук:

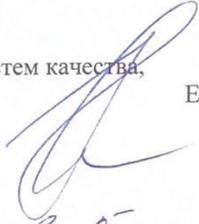
- 1) стандартные образцы состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ), ГСО 11713-2021, внедрены в лабораторный модуль «Йодометрическое титрование» в рамках дисциплины «Химия» для обучающихся технических направлений подготовки;
- 2) стандартные образцы состава кофеина (Кфн СО УНИИМ) ГСО 11872-2022, при проверке соответствия жидкостных ионных хроматографов, применяемых в

образовательном и научно-исследовательском процессе, установленным в описании типа метрологическим требованиям.

Достоинствами данных стандартных образцов являются высокая точность аттестованных значений массовой доли йодата калия, достаточная для проведения методических и производственных задач, точность аттестованных значений массовой доли кофеина обеспечивается метрологической прослеживаемостью к государственным эталонам.

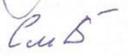
Результаты практического применения показали, что преимуществом используемых стандартных образцов является обеспечение более высокой воспроизводимости результатов измерений методик лабораторного практикума, а также, более высокой точности при контроле результатов измерений и разработке методик измерений, за счет высокой однородности и низких границ абсолютных погрешностей стандартных образцов.

Председатель комиссии
заведующий кафедрой инноватики и интегрированных систем качества,
д-р. техн. наук, доцент



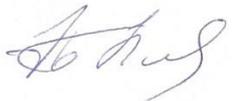
Е.А. Фролова

Члены комиссии:
доцент кафедры
инноватики и интегрированных систем качества
канд. техн. наук, доцент



В.О. Смирнова

доцент кафедры
инноватики и интегрированных систем качества
канд. техн. наук, доцент



Т.И. Фомичева