

# ■ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ /

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84  
УДК 543.551:543.51:543.423.1:53.089.68

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРЯМОГО И КОСВЕННОГО СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА В ХЛОРИДЕ КАЛИЯ ФЛОТАЦИОННОМ

© Е. П. Собина, А. В. Собина, А. Ю. Шимолин, Т. Н. Табатчикова, Е. Л. Лебедева,  
П. В. Мигаль, М. П. Крашенинина

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

Поступила в редакцию – 20 сентября 2021 г., после доработки – 17 ноября 2021 г.  
Принята к публикации – 30 ноября 2021 г.

*Научная статья посвящена сопоставлению двух подходов к определению чистоты солей металлов на примере сложного по составу объекта – хлорида калия флотационного. Приведены результаты определения массовой доли основного компонента (хлорида калия) в хлориде калия флотационном, полученные прямым (с использованием метода кулонометрического титрования с коррекцией на анионы, титруемые совместно с определяемым хлорид-ионом, и избыток катионов) и косвенным (по схеме «100% минус сумма примесей» с учетом их форм присутствия) способами. Показано, что прямой и косвенный способы дают хорошо согласующиеся результаты:  $(96,08 \pm 0,17)\%$  и  $(96,11 \pm 0,12)\%$  соответственно. Результаты измерений, полученные на эталонных установках, с учетом неопределенности хорошо согласуются с аттестованным значением массовой доли хлорида калия  $(96,11 \pm 0,11)\%$ , вычисленным на основе межлабораторного эксперимента в лабораториях, которые проводят измерения по ГОСТ 20851.3. Особенностью реализованных в данной работе прямого и косвенного способов является построение модели химического состава анализируемого объекта на основе априорных и экспериментальных данных с использованием двух базовых принципов при суммировании содержания примесей: условия материального баланса и принципа электронейтральности.*

**Ключевые слова:** хлорид калия флотационный, массовая доля основного компонента, сумма примесей, кулонометрическое титрование, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

### Ссылка при цитировании:

Применение прямого и косвенного способа определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном / Е. П. Собина [и др.] // Эталон. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 4. С. 65–84. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84>.

### For citation:

Sobina E. P., Sobina A. V., Shimolin A. Iu., Tabatchikova T. N., Lebedeva E. L., Migal P. V., Krasheninina M. P. Application of direct and indirect methods for determining the mass fraction of the main component in flotation potassium chloride. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(4): 65–84 <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84> (In Russ.).

# APPLICATION OF DIRECT AND INDIRECT METHODS FOR DETERMINING THE MASS FRACTION OF THE MAIN COMPONENT IN FLOTATION POTASSIUM CHLORIDE

© Egor P. Sobina, Alena V. Sobina, Aleksandr Yu. Shimolin, Tat'iana N. Tabatchikova, Elena L. Lebedeva, Pavel V. Migal', Mariia P. Krasheninina

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Ekaterinburg, Russia  
ORCID: 0000-0001-8489-2437  
e-mail: 251@uniim.ru

Received – 20 September, 2021. Revised – 17 November, 2021.  
Accepted for publication – 30 November, 2021.

*The article is devoted to the comparison of two approaches to determining the purity of metal salts on the example of a complex in composition object – flotation potassium chloride. The results of determining the mass fraction of the main component (potassium chloride) in flotation potassium chloride obtained by direct (using the coulometric titration method with correction for anions titrated with the determined chloride ion and an excess of cations) and indirect (according to the scheme 100% minus the amount of impurities with regard to their species) methods. It is shown that direct and indirect methods give well consistent results:  $(96.08 \pm 0.17)\%$  and  $(96.11 \pm 0.12)\%$ , respectively. Also, the measurement results obtained using the standard installations considering the uncertainty are well consistent with the certified value of the mass fraction of potassium chloride  $(96.11 \pm 0.11)\%$ , obtained based on an interlaboratory experiment in laboratories that perform measurements in accordance with GOST 20851.3. The feature of the direct and indirect methods implemented in this work is the construction of a model of the chemical composition of the analysed object based on a priori and experimental data using two basic principles when summing up the content of impurities: the conditions of material balance and the principle of electroneutrality.*

**Keywords:** flotation potassium chloride, mass fraction of the main component, amount of impurities, coulometric titration, inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

## Введение

Вопросам определения массовой доли основного компонента в химических веществах, другими словами – чистоты веществ, посвящено большое количество научных статей [1–28]. Чистые вещества и приготовленные из них калибровочные образцы являются основой сравнения для подавляющего большинства инструментальных методов анализа состава веществ и материалов. Установление содержания основного компонента в чистом веществе с оцененной неопределенностью необходимо для получения достоверных результатов измерений содержания компонентов в различных объектах и обеспечения метрологической прослеживаемости этих результатов. В последние годы стало заметным повышение интереса метрологической общественности к вопросам унификации подходов по оцениванию чистоты веществ. Так, Консультативный Комитет по количеству вещества – Метрология в химии и биологии

Международного Бюро мер и весов в 2017 г. разработал рекомендацию (так называемую «дорожную карту») по оцениванию чистоты металлов, в которой предусматриваются как прямые способы с использованием метода измерений, позволяющего получить непосредственно значение измеряемой величины, так и косвенные способы по схеме «100% минус сумма примесей». В дорожной карте, которая была разработана по результатам международного сличения по определению чистоты цинка [28], а также в настоящей статье терминология «прямой способ» и «косвенный способ» относится к тому, определяется непосредственно элемент основы или же примеси, соответственно. С точки зрения терминологии РМГ 29 [29], в обоих способах результаты измерений представляют собой результаты косвенных измерений. Согласно дорожной карте, которая распространяется на чистые металлы, выбор способа зависит от целевой неопределенности результата измерений

содержания основного компонента. Следует отметить, что до сих пор не унифицированы методические подходы к определению массовой доли основного компонента в солях и других сложных соединениях и связанной с ней неопределенности измерений при ее оценивании на основе измерений содержания примесных компонентов по схеме «100 % минус сумма примесей».

Целью работы стало опробование и сопоставление прямого и косвенного (100 % минус сумма примесей) способов определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном на примере материала одноименного стандартного образца ГСО 8240–2003<sup>1</sup>.

## Материалы и методы

### Объект анализа

Объект анализа – материал ГСО 8240–2003 калий хлористый флотационный марки «мелкий» по ГОСТ 4568–95 [30] производства ОАО «Уралкалий». Аттестованное значение массовой доли хлорида калия составляет 96,11 %, границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности  $P=0,95$  установлены равными  $\pm 0,11$  %. Аттестованное значение установлено по результатам межлабораторного эксперимента с использованием методов и методик измерений по ГОСТ 20851.3 [31]. Помимо массовой доли хлорида калия в стандартном образце аттестованы значения массовой доли хлорида натрия, гексагидрата хлорида магния, сульфата кальция, хлорида кальция, железа, бромид- и сульфат-ионов, нерастворимого в воде остатка.

Измеряемая величина – массовая доля хлорида калия, %.

### Методы анализа и аппаратура

Использованные методы анализа, средства измерений и определяемые с их помощью показатели приведены в табл. 1.

Измерительные и калибровочные возможности ГЭТ 176 и ГВЭТ 196–1 неоднократно подтверждались в международных сличениях CCQM-K48.2014, CCQM-K96, CCQM-K143, CCQM-P149, KOOMET 645/RU/14, KOOMET 672/RU/15; SIM.QM-S7, EURAMET.QM-S11, CCQM-P149, CCQM-P107.1. Результаты международных сличений по измерению основного компонента в чистых веществах (в диапазоне от 99,0 %

до 100,0 %) отражены в [35–38], по измерению элементов примесей (в диапазоне от  $10^{-8}$  % до  $10^{-2}$  %) в [28, 39].

### Экспериментальная часть

Объект анализа – материал ГСО 8240–2003 калий хлористый флотационный марки «мелкий» – является сложной по составу солью природного происхождения, дополнительно обработанной органическим агентом для придания антислеживающих свойств.

Методом капиллярного электрофореза при вскрытии пробы хлорида калия флотационного дистиллированной водой подтверждено наличие следующих ионов:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ .

### Построение модели химического состава анализируемого объекта

При построении модели химического состава хлорида калия флотационного опирались на априорные и экспериментальные данные, а также на ряд предположений, которые приведены ниже.

1. ГОСТ 20851.3–93 [31] регламентирует определение в хлориде калия флотационном следующих примесей:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , нерастворимый осадок, вода. Присутствие этих соединений не подвергали сомнению. Экспериментально было подтверждено наличие в объекте анализа нерастворимого в воде осадка, присутствие  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaSO}_4$  (рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом), содержание воды и органического компонента (методом ТГ/ДСК/МС, см. рис. 1).

2. На основе анализа нерастворимого осадка рентгеноструктурным и рентгенофазовым методом показано, что он имеет сложный смешанный состав: удалось выделить фазы, для которых характерны высокие интенсивности линий (300–700) имп/с, соответствующие  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , и менее интенсивные полосы (менее 100 имп/с), из которых можно предположить присутствие  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{K}_{0,96}\text{Na}_{0,04}\text{AlSi}_3\text{O}_8$ .

3. По результатам анализа хлорида калия флотационного методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП), представленным на рис. 1, содержания кальция и сульфат-иона находятся не в эквивалентных количествах, что позволяет сделать предположение – избыток кальция присутствует в виде  $\text{CaCl}_2$ .

4. Исходя из наиболее устойчивых степеней окисления и типичной формы нахождения в природе для каждого элемента, обнаруженного методами МС ИСП (или) атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), авторы предположили форму нахождения каждого элемента в анализируемом объекте. Данные предполагаемых форм присутствия

<sup>1</sup> ГСО 8240–2003 Стандартный образец калий хлористый флотационный марки «мелкий» // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391841>

Таблица 1. Методы анализа, средства измерений и определяемые с их помощью показатели состава хлорида калия флотационного

Table 1. The methods of analysis, measuring instruments, and indicators of the composition flotation potassium chloride

Метод анализа	Средства измерений	Определяемый показатель, единицы измерений (где применимо)
<i>Качественный анализ</i>		
Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ	Дифрактометр рентгеновский D8 Advance	Фазовый состав
Капиллярный электрофорез	Система капиллярного электрофореза «Капель 105 М»	Присутствующие анионы и катионы
<i>Количественный анализ</i>		
Кулонометрическое титрование (КТ)	Эталонная установка, реализующая метод кулонометрического титрования в составе ГЭТ 176 <sup>1</sup> [32]	Массовая доля анионов, образующих нерастворимые соединения с Ag <sup>+</sup> , в пересчете на хлорид-ионы, %
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП)	ГВЭТ 196–1 <sup>2</sup> [33]	Массовая доля примесей (67 элементов), %
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП)	ГВЭТ 196–1	Массовая доля примесей (Ca, Na), %
Кулонометрия в тонкой пленке пентоксида фосфора (КТП)	ГЭТ 173 <sup>3</sup> [34]	Массовая доля свободной (сорбированной) воды, %
Термогравиметрия/дифференциально-сканирующая калориметрия/масс-спектрометрия (ТГ/ДСК/МС)	Эталонная установка из состава ГЭТ 173*	Массовая доля органического компонента, % Массовая доля кристаллизационной воды, %
* эталонная установка из состава ГЭТ 173: – Термоанализатор STA 449 F5 Jupiter фирмы «Netzsch Geratebau GmbH» – Квадрупольный масс-спектрометр QMS403 D Aeolos фирмы «Netzsch Geratebau GmbH».		

<sup>1</sup> ГЭТ 176-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1382712>

<sup>2</sup> ГВЭТ 196-1-2012 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/11/items/429591>

<sup>3</sup> ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397857>

элементов в хлориде калия флотационном представлены в табл. 2, графа 5. Рассчитаны эквивалентные содержания каждого иона/соединения (моль-экв/кг).

5. Согласно принципу электронейтральности, сумма положительно заряженных ионов равна сумме

отрицательно заряженных ионов в анализируемой соли хлорида калия.

6. Поскольку в анализируемом объекте по данным проведенного эксперимента МС ИСП сумма эквивалентных содержаний положительно заряженных

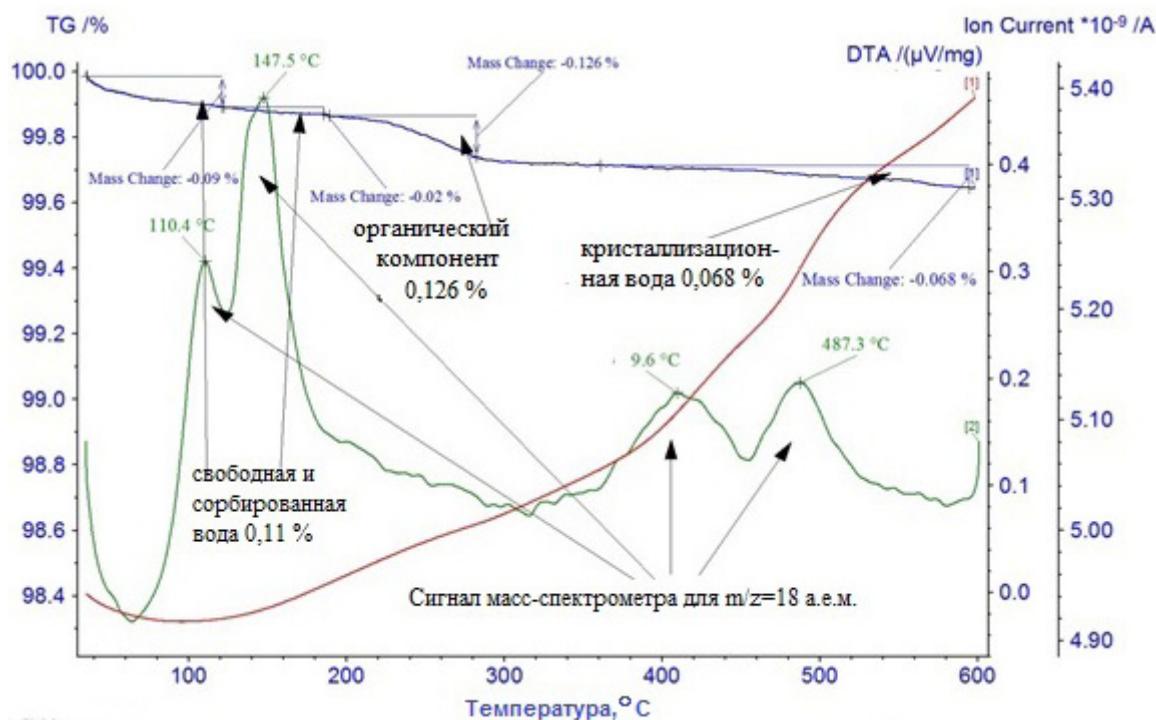


Рис. 1. Результаты анализа хлорида калия флотационного методами термогравиметрии (кривая синего цвета, соответствует оси TG/%), дифференциальной сканирующей калориметрии (кривая красного цвета, соответствует оси DTA/( $\mu\text{V}/\text{mg}$ ) (мкВ/мг)) и масс-спектрометрии (кривая зеленого цвета, соответствует оси «Ion current· $10^{-9}/\text{A}$ » (ионный ток· $10^{-9}$ , А))

Fig. 1. The results of analysis of flotation potassium chloride by thermogravimetric methods (blue curve corresponds to TG/% axis), differential scanning calorimetry (red curve corresponds to DTA/( $\mu\text{V}/\text{mg}$ ) axis), and mass spectrometry (green curve corresponds to “Ion current· $10^{-9}/\text{A}$ ” axis)

Таблица 2. Значения массовых долей компонентов, учтенных при вычислении результата измерений массовой доли основного компонента косвенным способом, и предполагаемые формы присутствия элементов в хлориде калия флотационном

Table 2. The values of mass fractions of components involved in calculating the result of measurements of the mass fraction of the main component by an indirect method, and the suggested species of elements in flotation potassium chloride

№	Элемент	Результат (P)/ Предел обнаружения (LOD)	Массовая доля элемента, % (с учетом массовой доли сорбированной воды)	Ионная форма/соединение	Относительная расширенная неопределенность измерений массовой доли ионной формы/соединения при $k=2$ , $U_0$ , %	Отметка об использовании результата измерений в прямом способе
1	Ag	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Ag	100	–
2	Al	P	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Al}^{3+}$	14	+
3	As	P	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$\text{AsO}_3^{3-}$	16	–
4	Au	P	$4,3 \cdot 10^{-6}$	Au	29	–
5	B	LOD	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{BO}_3^{3-}$	100	–

Продолжение табл. 2  
Continuation of Tabl. 2

№	Элемент	Результат (P)/ Предел обнару- жения (LOD)	Массовая доля элемента, % (с учетом массовой доли сорбированной воды)	Ионная форма/ соединение	Относительная расширенная неопределен- ность измерений массовой доли ионной формы/ соединения при $k=2, U_0, \%$	Отметка об использовании результата измерений в прямом способе
6	Ba	P	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$Ba^{2+}$	7	+
7	Be	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$Be^{2+}$	100	+
8	Bi	LOD	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$Bi^{3+}$	100	+
9	Br	P	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$Br^-$	10	+
10	Ca	P	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$CaSO_4$	9	-
11		P	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$Ca^{2+}$	9	+
12	Cd	P	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$Cd^{2+}$	58	+
13	Ce	P	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$Ce_2O_3$	10	-
14	Cl по уравнению электроней- тральности	P	$4,9 \cdot 10^{-1}$	$Cl^-$	5	-
15	Co	P	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$Co^{2+}$	33	+
16	Cr	P	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$Cr^{3+}$	24	+
17	Cs	P	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$Cs^+$	16	+
18	Cu	P	$2,2 \cdot 10^{-4}$	$Cu^{2+}$	15	+
19	Dy	P	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$Dy_2O_3$	30	-
20	Er	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$Er_2O_3$	58	-
21	Eu	P	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$Eu_2O_3$	67	-
22	Fe	P	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$Fe_2O_3$	27	-
23	Ga	P	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$Ga^{3+}$	22	+
24	Gd	P	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$Gd_2O_3$	7	-
25	Ge	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$GeO_2$	100	-
26	H <sub>2</sub> O крист. (из MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O)	P	$6,89 \cdot 10^{-2}$	H <sub>2</sub> O	4	-
27	Hf	LOD	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$HfO_2$	100	-
28	Hg	P	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Hg	28	-
29	Ho	P	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$Ho_2O_3$	32	-
30	I	LOD	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$I^-$	100	+
31	In	P	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$In^{3+}$	30	+

Продолжение табл. 2  
Continuation of Tabl. 2

№	Элемент	Результат (P)/ Предел обнаружения (LOD)	Массовая доля элемента, % (с учетом массовой доли сорбированной воды)	Ионная форма/ соединение	Относительная расширенная неопределенность измерений массовой доли ионной формы/ соединения при $k=2, U_0, \%$	Отметка об использовании результата измерений в прямом способе
32	La	P	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$\text{La}_2\text{O}_3$	34	–
33	Li	P	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$\text{Li}^+$	21	+
34	Lu	LOD	$5,0 \cdot 10^{-8}$	$\text{Lu}_2\text{O}_3$	100	–
35	Mg	P	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$\text{Mg}^{2+}$	8	+
36	Mn	P	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$\text{Mn}^{2+}$	19	+
37	Mo	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{MoO}_4^{2-}$	100	–
38	Na	P	1,06	$\text{Na}^+$	5	+
39	Nb	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{Nb}_2\text{O}_5$	100	–
40	Nd	P	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$	30	–
41	Ni	LOD	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$\text{Ni}^{2+}$	100	+
42	Os	P	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Os	36	–
43	P	LOD	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$\text{PO}_4^{3-}$	100	–
44	Pb	P	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$\text{Pb}^{2+}$	9	+
45	Pd	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Pd	100	–
46	Pr	P	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{Pr}_2\text{O}_3$	14	–
47	Pt	LOD	$5,0 \cdot 10^{-8}$	Pt	100	–
48	Rb	P	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$\text{Rb}^+$	11	+
49	Re	P	$1,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{ReS}_2$	35	–
50	Rh	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Rh	100	–
51	Ru	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{RuS}_2$	100	–
52	Sb	LOD	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$\text{SbO}_3^{3-}$	100	–
53	Sc	P	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	100	–
54	Se	LOD	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$\text{SeO}_3^{2-}$	100	–
55	Si	LOD	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$\text{SiO}_2$	100	–
56	Sm	P	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	27	–
57	Sn	LOD	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$\text{Sn}^{2+}$	100	+
58	Sr	P	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$\text{Sr}^{2+}$	10	+
59	Ta	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	$\text{Ta}_2\text{O}_5$	47	–

Окончание табл. 2  
End of Table 2

№	Элемент	Результат (P)/ Предел обнаружения (LOD)	Массовая доля элемента, % (с учетом массовой доли сорбированной воды)	Ионная форма/соединение	Относительная расширенная неопределенность измерений массовой доли ионной формы/соединения при $k=2$ , $U_0$ , %	Отметка об использовании результата измерений в прямом способе
60	Tb	P	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Tb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	–
61	Te	LOD	$2,5 \cdot 10^{-6}$	TeO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	100	–
62	Th	P	$8,0 \cdot 10^{-7}$	ThO <sub>2</sub>	54	–
63	Ti	LOD	$5,0 \cdot 10^{-5}$	TiO <sub>2</sub>	100	–
64	Tl	P	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Tl <sup>+</sup>	69	+
65	Tm	P	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	–
66	U	P	$2,0 \cdot 10^{-7}$	UO <sub>2</sub>	75	–
67	V	P	$4,8 \cdot 10^{-4}$	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	6	+
68	W	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	WO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	100	–
69	Y	P	$2,3 \cdot 10^{-6}$	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	–
70	Yb	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	–
71	Zn	P	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Zn <sup>2+</sup>	21	+
72	Zr	P	$4,3 \cdot 10^{-6}$	ZrO <sup>2+</sup>	12	+
73	Органический реагент	LOD	$1,25 \cdot 10^{-1}$	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> O <sub>z</sub> N <sub>k</sub>	100	–

*Примечания к табл. 2.*

1. Результаты измерений массовой доли элементов пп. 1–9, 12–13, 15–25, 27–37, 39–72 получены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Приведены значения с поправкой на содержание свободной (сорбированной) воды.
2. Результаты измерений массовой доли элементов пп. 10, 11, 38 получены методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Приведены значения с поправкой на содержание свободной (сорбированной) воды.
3. Результаты измерений массовой доли кристаллизационной воды и массовой доли органического компонента получены методами ТГ-ДСК/МС.
4. Результат массовой доли хлорид-ионов, находящихся в избытке относительно всех катионов, оценен по уравнению электронейтральности.
5. LOD – предел обнаружения, оцененный как три стандартных отклонения результатов измерений массовой доли элемента в растворе холостого опыта.

ионов превышает сумму содержаний отрицательно заряженных ионов, авторы предположили, что все анионы, кроме галогенидов, присутствуют в виде нерастворимых солей, а катионы, присутствующие сверх эквивалентного содержания анионов, связаны с хлорид-ионами.

Модели химического состава хлорида калия флотационного, использованные при реализации прямого

и косвенного способа, несколько отличаются и описаны в соответствующих разделах.

#### **Прямой способ**

В основе прямого способа определения массовой доли хлорида калия флотационного лежит кулонометрическое определение содержания анионов, образующих нерастворимые соединения

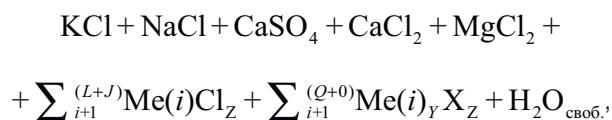
с электрогенерированными ионами серебра, с последующим внесением поправок на содержание следующих компонентов:

– анионов, образующих осадок с ионами серебра и титруемых совместно с хлорид-ионами (по результатам МС ИСП);

– катионов металлов, связанных с хлорид-ионами (по результатам МС ИСП и АЭС ИСП);

– свободной (сорбированной) воды (по результатам измерений методом кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора (КТП)).

Модель химического состава калия флотационного для прямого способа имеет вид:



где  $\sum_{i+1}^{(L+J)} \text{Me}(i)\text{Cl}_Z$  – сумма содержаний катионов металлов  $\text{Me}^{Z+}$ , связанных с хлорид-ионами, где  $L$  – число обнаруженных методами МС ИСП или АЭС ИСП элементов,  $J$  – число не обнаруженных методом МС ИСП элементов (содержание ниже пределов обнаружения);

$\sum_{i+1}^{(Q+O)} \text{Me}(i)_Y \text{X}_Z$  – сумма содержаний анионов, титруемых совместно с определяемыми хлорид-ионами, где  $Q$  – число обнаруженных методом МС ИСП элементов, которые присутствуют в виде анионов  $X^{Y-}$  и образуют осадок с ионами  $\text{Ag}^+$ ;  $O$  – число не обнаруженных методом МС ИСП

элементов (содержание ниже пределов обнаружения), которые присутствуют в виде анионов  $X^{Y-}$  и образуют осадок с ионами  $\text{Ag}^+$ ;

$\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.}}$  – содержание свободной (сорбированной), химически не связанной воды;

$Z$  – зарядовое число катиона;

$Y$  – зарядовое число аниона.

Результаты измерений массовой доли анионов, образующих нерастворимые соединения с  $\text{Ag}^+$ , в пересчете на хлорид-ионы, полученные методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176, приведены в табл. 3. Согласно принятой модели химического состава, по данным МС ИСП были выбраны мешающие катионы и анионы, на содержание которых необходимо сделать поправку результата измерений, полученного методом КТ. Мешающие катионы и анионы: Ga, I, In, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, Tl, V, Zn, Zr.

Результаты измерений массовой доли хлорида калия,  $\omega_{\text{KCl}}^{\text{corr}}$ , %, в анализируемом образце рассчитаны по формулам (1) и (2)

$$\omega_{\text{KCl}}^{\text{corr}} = \nu_{\text{KCl}}^{\text{corr}} \cdot M_{\text{KCl}} / 10, \quad (1)$$

Таблица 3. Результаты измерений содержания анионов, образующих нерастворимые соединения с  $\text{Ag}^+$ , в пересчете на хлорид-ионы, полученные методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 (без коррекции)

Table 3. The measurement results of the content of anions forming insoluble compounds with  $\text{Ag}^+$  in terms of chloride ions obtained by coulometric titration method on GET 176 (uncorrected)

№ п/п	$\omega_{\text{KCl}}^{\text{CT}}$ , %	$\nu_{\text{KCl}}^{\text{CT}}$ , моль/кг
1	99,801	13,3874
2	99,786	13,3854
3	99,804	13,3878
4	99,788	13,3857
5	99,796	13,3868
Среднее арифметическое	99,795	13,3866
Расширенная неопределенность, $U(k=2)$	$\pm 0,030$	$\pm 0,0039$

$$v_{\text{KCl}}^{\text{corr}} = v_{\text{KCl}}^{\text{CT}} - \left[ \sum_{l=1}^L Z_l^{\text{Me}^{Z+}} \cdot v_l^{\text{Me}^{Z+}} + \sum_{q=1}^Q Y_q^{\text{X}^{Y-}} \cdot v_q^{\text{X}^{Y-}} + \sum_{j=1}^J Z_j^{\text{Me}^{Z+}} \cdot \frac{\text{LOD}_j^{\text{vMe}^{Z+}}}{2} + \sum_{o=1}^O Y_o^{\text{X}^{Y-}} \cdot \frac{\text{LOD}_o^{\text{vX}^{Y-}}}{2} + v_{\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.}}} \right] \quad (2)$$

где  $v_{\text{KCl}}^{\text{CT}}$  – результат измерений содержания анионов, образующих нерастворимые соединения с  $\text{Ag}^+$ , в пересчете на хлорид-ионы, полученный методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 (среднее арифметическое значение по данным табл. 3), моль/кг;

$v_{\text{KCl}}^{\text{corr}}$  – результат измерений содержания анионов, образующих нерастворимые соединения с  $\text{Ag}^+$ , в пересчете на хлорид-ионы, полученный методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 ( $v_{\text{KCl}}^{\text{CT}}$ ), скорректированный вычитанием из него содержания мешающих примесей, обозначенных индексами  $L, J, Q, O$  (пояснены выше) и свободной воды, моль/кг;

$\text{LOD}^{\text{v}}$  – предел обнаружения элементов методом МС ИСП, моль/кг;

$v$  – содержание ионов в анализируемом объекте, моль/кг;

$v_{\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.}}}$  – содержание свободной (химически не связанной) воды, моль/кг;

$M_{\text{KCl}}$  – молярная масса хлорида калия, равная 74,5483 г/моль.

Множитель 10 в формуле (1) обусловлен взаимным согласованием единиц измерения используемых величин – %, моль/кг и г/моль.

Оценку неопределенности результатов измерений выполняли в соответствии с рекомендациями [40]. Суммарная стандартная неопределенность результата измерений содержания основного компонента в хлориде калия флотационном, полученного прямым способом,  $u(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}})$ , моль/кг, была рассчитана по формуле (3), расширенная неопределенность  $U(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}})$  – по формуле (4).

$$u(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}}) = \sqrt{u^2(v_{\text{KCl}}^{\text{CT}}) + \sum_{l=1}^L Z_l^2 u^2(v_l) + \sum_{j=1}^J Z_j^2 \frac{(\text{LOD}_j^{\text{v}})^2}{4} + \sum_{q=1}^Q Y_q^2 u^2(v_q) + \sum_{o=1}^O Y_o^2 \frac{(\text{LOD}_o^{\text{v}})^2}{4} + u^2(v_{\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.}}})} \quad (3)$$

где  $u$  – суммарная стандартная неопределенность результата измерений содержания компонента, моль/кг. Индексы соответствуют описанным ранее.

$$U(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}}) = k \cdot u(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}}) \quad (4)$$

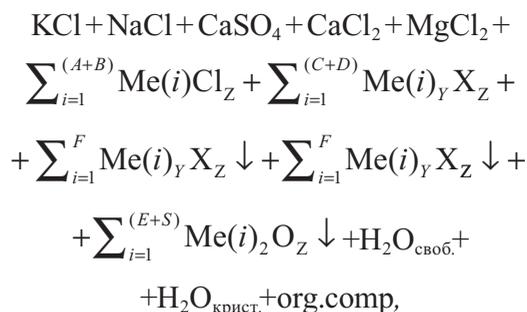
где  $k$  – коэффициент охвата, равный двум при уровне доверия, приблизительно равном 0,95.

Результат измерений массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном, полученный прямым способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность составили  $(96,08 \pm 0,17)\%$ .

#### Косвенный способ

В основе косвенного способа определения массовой доли хлорида калия флотационного лежит определение содержания примесей методами МС ИСП и АЭС ИСП, содержания воды методом КТП, содержания органического компонента методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим детектором (по потере массы) с последующим нахождением массовой доли хлорида калия путем вычитания из 100 % суммы всех обнаруженных примесей и половины содержания необнаруженных примесей с учетом формы их присутствия.

Модель химического состава калия флотационного, использованная при реализации косвенного способа, может быть представлена следующим образом:



где  $A$  – число обнаруженных катионов, которые связаны с хлорид-ионами;

$B$  – число необнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения), которые связаны с хлорид-ионами;

$C$  – число обнаруженных катионов, которые связаны с анионами  $X^{Y-}$  в растворимые в воде соединения;

$D$  – число необнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения), которые связаны с анионами  $X^{Y-}$  в растворимые в воде соединения;

$F$  – число обнаруженных катионов, которые связаны с анионами  $X^{Y-}$  в малорастворимые в воде соединения;

$E$  – число обнаруженных катионов, которые находятся в виде оксида;

$S$  – число необнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения), которые находятся в виде оксида;

org.comp – органический компонент;

$K$  – число обнаруженных анионов (не используется для записи общей модели химического состава, однако обозначение необходимо для дальнейших вычислений);

$P$  – число необнаруженных анионов (не используется для записи общей модели химического состава, однако обозначение необходимо для дальнейших вычислений);

$H_2O_{\text{своб.}}$  – свободная (сорбированная), химически не связанная вода;

$H_2O_{\text{крист.}}$  – кристаллизационная вода.

Избыток содержания хлорид-ионов в анализируемом объекте определяется формулой (5) на основе уравнения электронейтральности и используется при расчете массовой доли хлорида калия косвенным способом (строка 14 в табл. 2)

$$v_{\text{Cl}^-}^{\text{el.n.}} = \sum_{i=1}^{A+C+F} Z_i \cdot v_i^{\text{Me}^{Z+}} + \sum_{l=1}^{B+D} \frac{Z_l \cdot LOD_l^{v(\text{Me}^{Z+})}}{2} - \sum_{k=1}^K Y_k \cdot v_k^{X^{Y-}} - \sum_{p=1}^P \frac{Y_p \cdot LOD_p^{v(X^{Y-})}}{2}. \quad (5)$$

Формула для расчета массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном косвенным способом по условию материального баланса имеет вид

$$\omega_{\text{KCl}} = 100 - \sum_{i=1}^A \omega_i^{\text{Me}^{Z+}} - \sum_{j=1}^K \omega_j^{X^{Y-}} - \sum_{m=1}^C \omega(\text{Me}_Y X_Z)_m - \sum_{p=1}^P \omega(\text{Me}_2 \text{O}_Z)_p -$$

$$- \sum_{m=1}^F \omega(\text{Me}_Y X_Z)_m \downarrow - \sum_{l=1}^L \frac{LOD_l^{\omega(\text{Me}^{Z+})}}{2} - \sum_{o=1}^O \frac{LOD_o^{\omega(X^{Y-})}}{2} - \sum_{s=1}^S \frac{LOD_s^{\omega(\text{Me}_2 \text{O}_Z)}}{2} - \omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cryst}} - \omega^{\text{org.comp.}} - \omega_{\text{Cl}^-}^{\text{el.n.}}, \quad (6)$$

где  $\omega$  – массовая доля компонента,%. Индексы соответствуют описанным ранее.

Суммарная стандартная неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном косвенным способом  $u(\omega_{\text{KCl}})$  рассчитана по формуле (7).

$$u(\omega_{\text{KCl}}) = \sqrt{\sum_{i=1}^A u^2(\omega_i^{\text{Me}^{Z+}}) + \sum_{j=1}^K u^2(\omega_j^{X^{Y-}}) + \sum_{m=1}^C u^2(\omega(\text{Me}_Y X_Z)_m) + \sum_{p=1}^P u^2(\omega(\text{Me}_2 \text{O}_Z)_p) + \sum_{m=1}^F u^2(\omega(\text{Me}_Y X_Z)_m) + \sum_{l=1}^L \frac{u^2(LOD_l^{\omega(\text{Me}^{Z+})})}{4} + \sum_{o=1}^O \frac{u^2(LOD_o^{\omega(X^{Y-})})}{4} + \sum_{s=1}^S \frac{u^2(LOD_s^{\omega(\text{Me}_2 \text{O}_Z)})}{4} + u^2(\omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cryst}}) + u^2(\omega^{\text{org.comp.}}) + u^2(\omega_{\text{Cl}^-}^{\text{el.n.}})}. \quad (7)$$

Результат измерений массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном, полученный косвенным способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность, рассчитанная по формуле, аналогичной (4), приведены в табл. 4. Результаты измерений массовой доли элементов примесей в графическом виде представлены на рис. 2, а на рис. 3 приведены расчетные значения массовой доли элементов примесей в ионной форме и соответствующая массовая доля избытка хлорид-иона для выполнения принципа электронейтральности.

Для простоты понимания предлагаемого косвенного способа с учетом нахождения форм элементов примесей можно представить, что из 100% вычитается не массовая доля натрия, а массовая доля хлорида натрия;

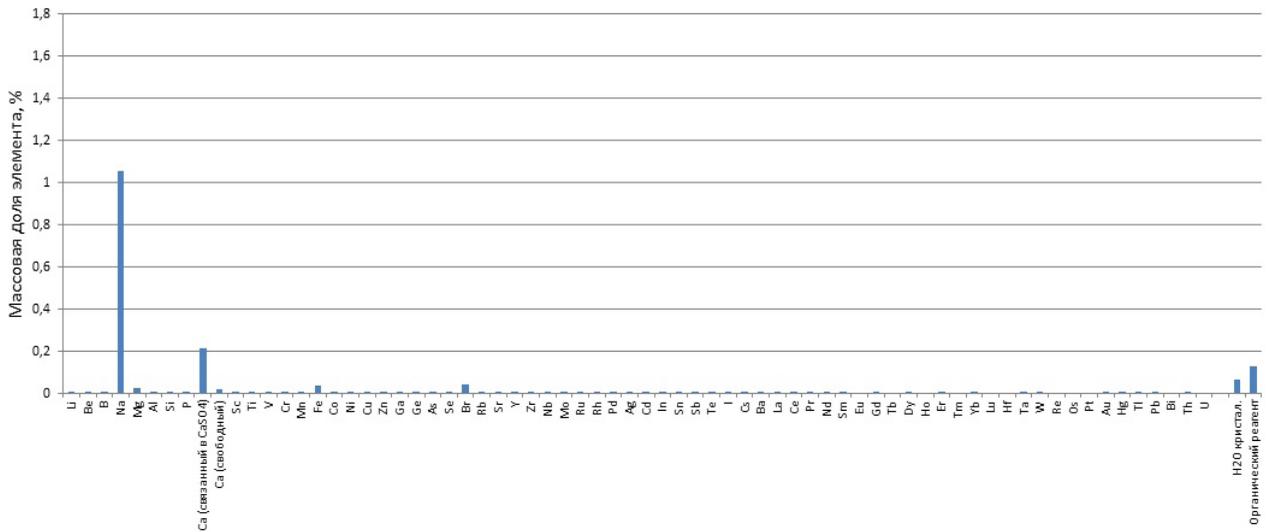


Рис. 2. Результаты измерений массовой доли элементов примесей и других компонентов примесей  
 Fig. 2. The measurement results of the mass fraction of impurity elements and other impurity components

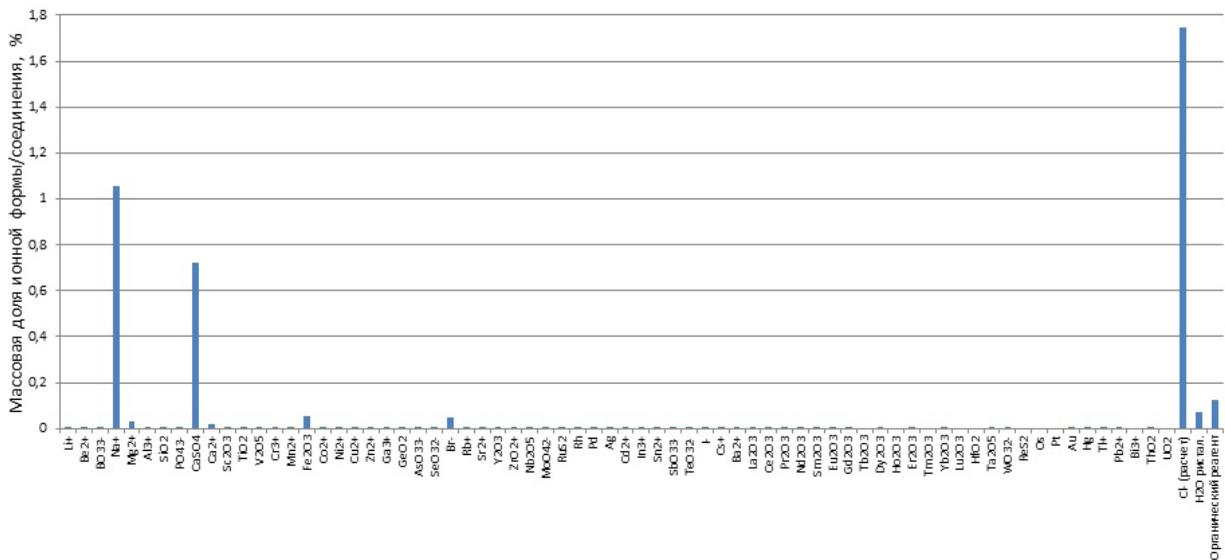


Рис. 3. Расчетные значения массовой доли предполагаемой ионной формы элементов примесей и других компонентов примесей

Fig. 3. The calculated values of the mass fraction of the suggested ionic form of impurity elements and other impurity components

не массовая доля магния, а массовая доля хлорида магния; не массовая доля железа, а массовая доля оксида железа (III); не массовая доля кальция, а массовая доля хлорида и сульфата кальция и т. д. для всех определяемых компонентов в зависимости от их форм присутствия. В предлагаемом способе нет необходимости детального выяснения, какой катион связан с каким анионом, достаточно для каждой примеси предположить ионную форму и затем вычислить суммарную массовую долю аниона основы для компенсации избыточного заряда катионов.

### Обсуждение результатов

Анализируя данные, представленные в табл. 2, на рис. 2, 3, авторы отмечают, что значимыми примесями (массовая доля свыше 0,01 %) являются:

- ион натрия, который связан с хлорид-ионом, что подтверждено методом рентгенофазового анализа;
- ион кальция, который связан с хлорид-ионом, а также присутствует в нерастворимой форме в виде сульфата кальция, что подтверждено методом рентгенофазового анализа;



Таблица 4. Результаты измерений массовой доли основного компонента (хлорида калия) в хлориде калия флотационном, полученные прямым и косвенным способом, с абсолютной расширенной неопределенностью ( $k=2$ )

Table 4. The measurement results of the mass fraction of the main component (potassium chloride) in flotation potassium chloride obtained by direct and indirect methods with absolute expanded uncertainty ( $k=2$ )

Результаты измерений массовой доли хлорида калия в хлориде калия флотационном, %			Аттестованное значение массовой доли хлорида калия в хлориде калия флотационном, полученное по результатам межлабораторного эксперимента в лабораториях в соответствии с ГОСТ 20851.3, %
Косвенный способ без учета формы элементов примесей	Прямой способ	Косвенный способ	
97,90 ± 0,12	96,08 ± 0,17	96,11 ± 0,12	96,11 ± 0,11

– железо, которое находится в виде оксида железа (III), что подтверждено методом рентгенофазового анализа;

– ион магния, который связан с хлорид-ионом;

– бром, который находится в форме бромид-иона, что подтверждено методом капиллярного электрофореза.

Другие элементы примесей с массовой долей ниже 0,001 % вне зависимости от предположения о нахождении их в каких-либо ионных формах уже не оказывают принципиального влияния на результат измерений массовой доли основного компонента, так как его целевая неопределенность для сложного объекта находится на уровне (0,15–0,2) %, что в 150–200 раз больше содержания этих примесей. При наличии на практике задачи по снижению целевой неопределенности измерений массовой доли основного компонента будет необходимо экспериментально подтверждать, в какой ионной форме находятся значимые элементы примесей на уровне 0,001 % и ниже.

Обратим внимание, что если выполнить расчет по схеме «100 % минус сумма примесей» без учета ионных форм присутствия примесей по формуле

$$\omega_{\text{KCl}} = 100 - \sum_{i=1}^N \omega_i - \sum_{j=1}^K \frac{LOD_j^{\omega}}{2} - \omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cryst}} - \omega^{\text{org.comp.}}, \quad (8)$$

где  $N$  – число обнаруженных элементов;

$K$  – число необнаруженных элементов, то полученный результат массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном составит 97,9 %, что на 1,9 % превышает результат измерения, полученный прямым способом. Значительные различия значений массовой доли основного компонента в анализируемой соли хлорида калия флотационного, полученные

с учетом (96,11 %) и без учета ионной формы присутствующих примесей (97,9 %), свидетельствуют о необходимости учета ионных форм для оценки массовой доли основного компонента в соли косвенным способом. При этом справедливость косвенного способа без учета ионных форм для оценки массовой доли основного компонента в чистых металлах, где примеси присутствуют в виде элементов или неионных соединений, авторы не оспаривают.

Результаты измерений массовой доли основного компонента (хлорида калия) в хлориде калия флотационном, полученные прямым и косвенным способом (с учетом и без учета ионных форм примесей), с указанием абсолютной расширенной неопределенности при  $k=2$  приведены в табл. 4.

По данным табл. 3 и 4 видно, что расширенная неопределенность результата измерений, полученного методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 без коррекции на примеси, составившая 0,03 %, незначима в сравнении с расширенной неопределенностью результата измерений, скорректированного на содержание мешающих компонентов, 0,17 %. Наибольший вклад в расширенную неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном вносит расширенная неопределенность результата измерений содержания натрия, полученного на ГВЭТ 196–1 методом АЭС ИСП (0,168 %). Результаты, полученные прямым способом на основе кулонометрического титрования (с поправкой на компоненты, титруемые совместно с определяемым) и предлагаемым косвенным способом, хорошо согласуются между собой. Неоспоримым преимуществом прямого способа (при использовании первичного метода – кулонометрического титрования) является установление прямой прослеживаемости к единицам

СИ, тогда как косвенный способ часто позволяет достичь меньших значений расширенной неопределенности результатов измерений при использовании подхода к оценке неопределенности, рекомендованного дорожной картой [19].

По результатам проведенного исследования авторами разработаны рекомендации по порядку действий при измерении массовой доли основного компонента в солях металлов прямым и косвенным способом. Порядок действий при измерении массовой доли основного компонента в солях металлов с ионной химической связью представлен на рис. 4.

### Заключение

Проведено экспериментальное сопоставление результатов измерений массовой доли основного

компонента – хлорида калия в хлориде калия флотационном, полученных прямым (с использованием метода кулонометрического титрования с коррекцией на анионы, титруемые совместно с определяемым хлорид-ионом, и избыток катионов) и косвенным (по схеме «100% минус сумма примесей» с учетом их форм присутствия) способами. Показано, что предложенные подходы по оцениванию массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном хорошо согласуются между собой и с аттестованным значением, полученным на основе межлабораторного эксперимента в лабораториях, выполняющих измерения по ГОСТ 20851.3. Хлорид калия флотационный в данном случае выступил в качестве объекта исследования, интересного своим сложным, многокомпонентным составом, который позволил выявить значимые расхождения (1,9%)

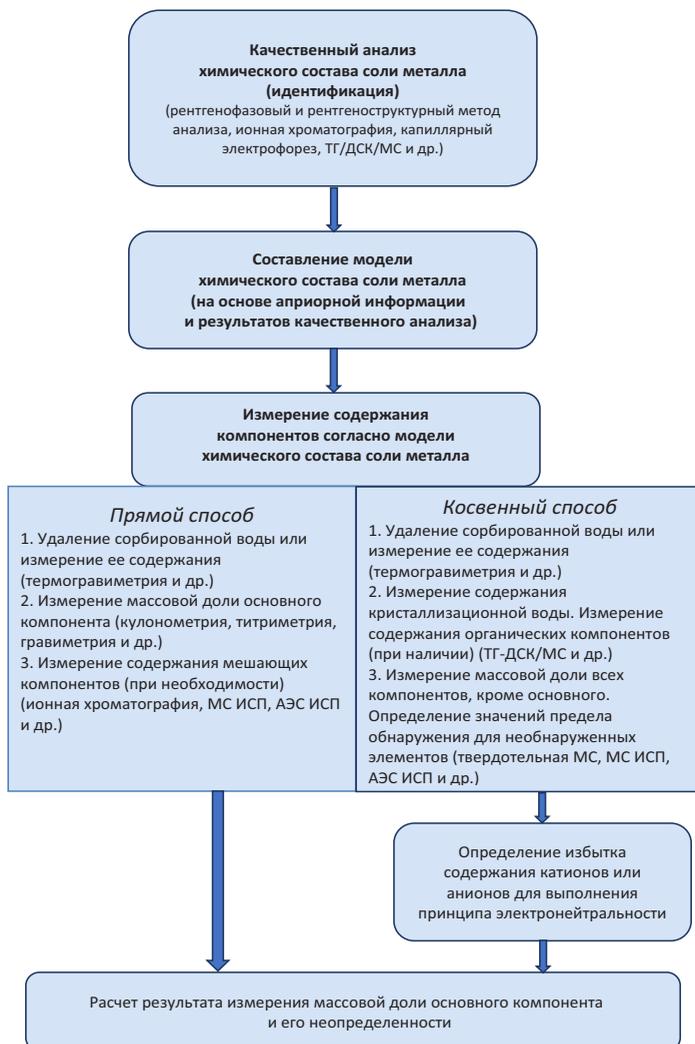


Рис. 4. Порядок действий при измерении массовой доли основного компонента в солях металлов с ионной химической связью

Fig. 4. The procedure for measuring the mass fraction of the main component in metal salts with ionic chemical bonds

между результатами измерений основного компонента на основе примесного состава с учетом и без учета ионных форм присутствующих примесей.

Основной трудностью при реализации прямого и косвенного способа, предполагающих учет ионной формы присутствующих примесей, является: неоднозначность определения ионной формы элементов примесей, в которой они находятся, а также дискуссионный вопрос необходимого для измерений количества примесей. Безусловно, уточнение форм, в которых находятся элементы примесей и количество определяемых примесей, должно базироваться на фундаментальных химических законах, например, о вхождении тех или иных элементов в минералы (изоморфизм), взаимной растворимости, коэффициентах распределения и т. д., а также учитывать природу происхождения исходного вещества и операции по ее переработке. Более точные ионные формы могут быть также построены, если будут измерены следующие элементы: С, N, O, S, F. Широкое распространение высокочувствительных инструментальных методов позволяет надеяться, что их результаты позволят в перспективе снижать неопределенность, связанную с неоднозначностью определения ионной формы элемента примеси. В общем виде, для выполнения особо ответственных работ, где требуется высокая точность измерений, например, характеристики стандартного образца, для реализации косвенного способа измерений должны быть измерены все элементы, имеющие стабильные изотопы, поэтому число определяемых элементов должно стремиться к 92 минус число элементов основы, входящих в анализируемое вещество.

Представленные экспериментальные данные наглядно свидетельствуют о том, что предложенные в данной работе подходы перспективны и даже при первом приближении позволяют получать совместимые результаты измерений массовой доли основного компонента прямым, косвенным и стандартизованным (по ГОСТ 20851.3) методами для хлорида калия

флотационного, однако требуют дальнейших исследований и уточнений для применения при измерениях с повышенной точностью. Авторы считают, что описанные подходы могут быть использованы для анализа других солей и сложных объектов и, вероятно, будут более востребованы для исследовательских, научных или метрологических целей, нежели в промышленности, ввиду высокой трудоемкости их реализации.

### Благодарности

Исследование проведено на оборудовании УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

### Конфликт интересов

Автор Е. П. Собина является членом редакционной коллегии журнала «Эталон. Стандартные образцы».

### Вклад соавторов

Собина Е. П.: общее руководство работами, их методология и координация, анализ результатов.

Собина А. В.: разработка подходов прямого и косвенного способов измерений массовой доли основного компонента, выполнение расчетов, оформление текста статьи.

Шимолин А. Ю.: проведение измерений методом кулонометрического титрования.

Табатчикова Т. Н.: проведение измерений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Лебедева Е. Л.: проведение измерений методом капиллярного электрофореза, редактирование текста статьи.

Мигаль П. В.: проведение измерений методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Крашенинина М. П.: проведение измерений методом кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора и термогравиметрии/дифференциально-сканирующей калориметрии/масс-спектрометрии (ТГ/ДСК/МС)

### ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ выставки-коллекции веществ особой чистоты / Девярых Г. Г. [и др.] // Высокочистые вещества. 1992. № 5–6. С. 7–11.
2. Девярых Г. Г., Степанов В. М., Яньков С. В. Вероятностное описание процессов очистки и примесного состава высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1988. № 2. С. 5–19.
3. Оценка достоверности и полноты данных по примесному составу высокочистых летучих соединений / Девярых Г. Г. [и др.] // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 371–375.
4. Примесный состав образцов выставки-коллекции веществ особой чистоты простых твердых веществ, постоянных газов, летучих хлоридов, гидридов и металлоорганических соединений / Ковалев И. Д. [и др.] // Высокочистые вещества. 1994. № 4. С. 5–10.
5. Стандартный образец состава высокочистой меди / Девярых Г. Г. [и др.] // Высокочистые вещества. 1987. № 5. С. 153–161.

6. Функция распределения содержания примесей для образцов простых высокочистых веществ / Девярых Г. Г. [и др.] // *Высокочистые вещества*. 1992. № 5–6. С. 48–53.
7. Девярых Г. Г., Карпов Ю. А., Осипова Л. И. *Выставка-коллекция веществ особой чистоты*. М.: Наука, 2003. 236 с.
8. Малышев К. К., Степанов В. М. Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Те, Мн, Al // *Высокочистые вещества*. 1990. № 2. С. 229–235.
9. Certification of the mass fraction of copper in Primary Reference Material BAM Y001 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 46 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y001repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y001repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
10. Certification of the mass fraction of iron in Primary Reference Material BAM Y002 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 36 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y002repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y002repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
11. Certification of the mass fraction of silicon in Primary Reference Material BAM Y003 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 25 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y003repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y003repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
12. Certification of the mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM Y004 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 25 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y004repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y004repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
13. Certification of the mass fraction of tin in Primary Reference Material BAM Y005 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 26 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y005repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y005repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
14. Certification of the mass fraction of tungsten in Primary Reference Material BAM Y006 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 24 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y006repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y006repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
15. Certification of the mass fraction of bismuth in Primary Reference Material BAM / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 25 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y007repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y007repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
16. Certification of the mass fraction of gallium in Primary Reference Material BAM Y008 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 26 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y008repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y008repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
17. Certification of the mass fraction of sodium chloride in Primary Reference Material BAM Y009 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 26 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y009repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y009repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
18. Certification of the mass fraction of potassium chloride in Primary Reference Material BAM Y010 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 26 p. URL: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y010repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y010repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
19. Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination: Status of international comparability / H. Kipphardt [et al.] // *Accreditation and Quality Assurance*. 2010. P. 29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>
20. SRM 3144 Rhodium (Rh) Standard Solution: Certificate of Analysis // NIST. URL: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/3144.pdf> (accessed 08.11.2021).
21. Salit M. L., Turk G. C. Traceability of Single-Element Calibration Solutions // *Analytical chemistry*. 2005. Vol. 77. № 7. pp. 136 A-141 A. <https://doi.org/10.1021/ac053354n>
22. Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method / M. L. Salit [et al.] // *Analytical chemistry*. 2001. Vol. 73. № 20. pp. 4821–4829. <https://doi.org/10.1021/ac0155097>
23. Rukhin A. L. Compatibility Verification of Certified Reference Materials and User Measurements // *Metrologia*. 2014. Vol. 51. № 1. pp. 11–17. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/51/1/11>
24. Rukhin A. L. Maximum Likelihood and Restricted Likelihood Solutions in Multiple-Method Studies // *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*. 2011. Vol. 116. № 1. pp. 539–556. <https://doi.org/10.6028/jres.116.004>
25. An Approach to Combining Results From Multiple Methods Motivated by the ISO GUM / M. S. Levenson [et al.] // *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000. Vol. 105. № 4. pp. 571–579. <https://doi.org/10.6028/jres.105.047>
26. Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements / W. May [et al.]. NIST. 2000. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Definitions-of-Terms-and-Modes-Used-at-NIST-for-of-May-Parris/5f8058db9dbedc27e8d957866c47b55604c5d1b9#paper-header> (accessed 08.11.2021).
27. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений / С. В. Медведевских [и др.] // *Стандартные образцы*. 2014. № 3. С. 58–67.
28. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison / J. Vogl [et al.] // *Metrologia*. 2018. Vol. 55. pp. 211–221. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa677>
29. PMГ 29–2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения. Стандартиформ. Москва. 2014. 56 с.



30. ГОСТ 4568–95 Калий хлористый. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов. 1996. 16 с.
31. ГОСТ 20851.3–93 Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия. М.: ИПК Издательство стандартов. 1995. 44 с.
32. Скутина А. В., Терентьев Г. И. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4–8.
33. Разработка государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах / Е. М. Горбунова [и др.] // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 11–13.
34. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах / В. В. Горшков [и др.] // Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24–27.
35. CCQM-K48.2014: assay of potassium chloride / M. Liandi [et al.] // Metrologia. 2016. Vol. 53. pp. 08012–08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1A/08012>
36. Final report on key comparison CCQM-K96: Determination of amount content of dichromate / M. Mariassy [et al.] // Metrologia. 2013. Vol. 50. pp. 08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/1A/08012>
37. CCQM-K143 comparison of copper calibration solutions prepared by NMIs/Dis / J. Molloy [et al.] // Metrologia. 2020. Vol. 58. pp.08006. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1A/08006>
38. Собина Е. П. COOMET 672/RU/15 Пилотные сличения в области измерения массовой доли железа в чистом железе // COOMET [сайт]. URL: [http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt\\_docs/2018/10/G6AU0R.pdf](http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt_docs/2018/10/G6AU0R.pdf) (дата обращения 07.08.2021 г.)
39. Final report of the SIM.QM-S7 supplementary comparison, trace metals in drinking water / Lu Yang [et al.] // Metrologia. 2018. Vol. 55. pp. 08002. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/55/1A/08002>
40. ГОСТ Р 34100.3–2017 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Стандартинформ. Москва. 2018. 105 с.

## REFERENCE

1. Deviatykh G. G., Kovalev I. D., Malyshev K. K., Osipova L. I., Stepanov V. M., Iankov S. V. Analysis of data on impurity composition of samples of simple solids. *Vysokochistye veshchestva*. 1992;(5–6):7–11. (In Russ.).
2. Deviatykh G. G., Stepanov V. M., Iankov S. V. Probabilistic description of purification processes and impurity composition of high-purity substances. *Vysokochistye veshchestva*. 1988;(2):5–19. (In Russ.).
3. Deviatykh G. G. et al. Assessment of the reliability and completeness of data on the impurity composition of high-purity volatile compounds. *Neorganicheskie materialy*. 2001;37:371–375. (In Russ.).
4. Kovalev I. D. et al. Impurity composition of the samples of the exhibition-collection of high-purity substances of simple solids, permanent gases, volatile chlorides, hydrides and organometallic compounds. *Neorganicheskie materialy*. 1994;(4):5–10. (In Russ.).
5. Deviatykh G. G. et al. Standard sample of the composition of high-purity copper. *Vysokochistye veshchestva*. 1987;(5):153–161. (In Russ.).
6. Deviatykh G. G. et al. Distribution function of impurity content for samples of simple high-purity substances. *Vysokochistye veshchestva*. 1992;(5–6):48–53. (In Russ.).
7. Deviatykh G. G., Karpov Iu. A., Osipova L. I. Exhibition-collection of substances of special purity. Moscow: Nauka; 2003. 236 p. (In Russ.).
8. Malyshev K. K., Stepanov V. M. Statistical estimation of the total concentration of impurities from incomplete analysis data on the example of Te, Mn, Al. *Vysokochistye veshchestva*. 1990;(2):229–235. (In Russ.).
9. Certification of the mass fraction of copper in Primary Reference Material BAM Y001: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 46 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y001repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y001repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
10. Certification of the mass fraction of iron in Primary Reference Material BAM Y002: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 36 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y002repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y002repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
11. Certification of the mass fraction of silicon in Primary Reference Material BAM: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 25 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y003repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y003repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
12. Certification of the mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM Y004: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 25 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y004repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y004repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
13. Certification of the mass fraction of tin in Primary Reference Material BAM Y005: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 26 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y005repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y005repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
14. Certification of the mass fraction of tungsten in Primary Reference Material BAM: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 24 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y006repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y006repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).

15. Certification of the mass fraction of bismuth in Primary Reference Material: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 25 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y007repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y007repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021)
16. Certification of the mass fraction of gallium in Primary Reference Material BAM Y008: Kipphardt H. (ed.). Report. 2004. 26 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y008repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y008repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
17. Certification of the mass fraction of sodium chloride in Primary Reference Material BAM Y009: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 26 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y009repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y009repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
18. Certification of the mass fraction of potassium chloride in Primary Reference Material BAM Y010: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 26 p. Available at: [https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam\\_y010repe.pdf?\\_\\_blob=publicationFile](https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y010repe.pdf?__blob=publicationFile) (accessed 08.11.2021).
19. Kipphardt H., Matschat R., Vogl J. et al. Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination: status of international comparability. Accreditation and Quality Assurance. 2010;15:29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>
20. SRM 3144 Rhodium (Rh) Standard Solution: Certificate of Analysis: NIST. Available at: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/3144.pdf> (accessed 08.11.2021).
21. Salit M. L., Turk G. C. Traceability of Single-Element Calibration Solutions. Analytical chemistry. 2005;77(7):136 A-141 A. <https://doi.org/10.1021/ac053354n>
22. Salit M. L., Turk G. C., Lindstrom A. P., Butler T. A., Beck C. M., Norman B. Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method. Analytical chemistry. 2001;73(20):4821–4829. <https://doi.org/10.1021/ac0155097>
23. Rukhin A. L. Compatibility Verification of Certified Reference Materials and User Measurements. Metrologia. 2014;51(1):11–17. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/51/1/11>
24. Rukhin A. L. Maximum Likelihood and Restricted Likelihood Solutions in Multiple-Method Studies. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. 2011;116(1):539–556. <https://doi.org/10.6028/jres.116.004>
25. Levenson M. S., Banks D. L., Eberhardt K. R., Gill, Guthrie W. F., Liu H. K. et al. An Approach to Combining Results L. M. From Multiple Methods Motivated by the ISO GUM. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. 2000;105(4):571–579. <https://doi.org/10.6028/jres.105.047>
26. Parris R. M., Beck C. M., Fassett J. D., Greenberg, R. R., Guenther F. R., Kramer G. W. et al. Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements: NIST. 2000. Available at: <https://www.semanticscholar.org/paper/Definitions-of-Terms-and-Modes-Used-at-NIST-for-of-May-Parris/5f8058db9dbedc27e8d957866c47b55604c5d1b9#paper-header> (accessed 08.11.2021).
27. Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Migal P. V., Goryaeva L. I., Gorbunova E. M., Tabatchikova T. N. et al. On the use of pure inorganic substances in metrology of analytical measurements. Measurement Standards. Reference Materials. 2014;(3):58–67. (In Russ.).
28. Vogl J., Kipphardt H., Richter S., Bremser W. et al. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison. Metrologia. 2018;55:211–221. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa677>
29. RMG 29–2013 State system for ensuring the uniformity of measurements. Metrology. Basic terms and definitions. Standartinform Publ.; Moscow: 2014. 56 p. (In Russ.).
30. GOST 4568–95 Potassium chloride. Specifications. PPC Izdatel'stvo Standartov; Moscow: 1996. 16 p. (In Russ.).
31. GOST 20851.3–93 Mineral fertilizers. Methods for determination of potassium content. PPC Izdatel'stvo Standartov; Moscow: 1995. 44 p. (In Russ.).
32. Skutina A. V., Terentiev G. I. State primary standard of units of mass (mole) fraction and mass (molar) concentration of a component in liquid and solid substances and synthetic materials on the basis of coulometric titration. Measurement Techniques. 2011;54(9): 964–970. <https://doi.org/10.1007/s11018-011-9835-4>
33. Gorbunova E. M., Goryaeva L. I., Medvedevskikh S. V., Migal P. V., Paneva V. I., Sobina E. P., Stepanov A. S. et al. National secondary standard for the units of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in liquids and solid substances and materials. Measurement techniques. 2013;56(7):743–746. <https://doi.org/10.1007/s11018-013-0275-1>
34. Gorshkov V. V., Koryakov V. I., Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V. State primary standard of unit of mass fraction and unit of mass concentration of moisture in solid substances and solid fabricated materials. Measurement Techniques. 2010;53(4):386–390. <https://doi.org/10.1007/s11018-010-9515-9>
35. Liandi1 M. A., Bing W. U., Mariassy M., Pratt K. W., Hwang E. et al. CCQM-K48.2014: assay of potassium chloride. Metrologia. 2016;53:08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1A/08012>
36. Máriássy M., Hanková Z., Hwang E., Lim Y., Pratt K. W., Hioki A. et al. Final report on key comparison CCQM-K96: Determination of amount content of dichromate. Metrologia. 2013;50:08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/1A/08012>
37. Molloy J. L., Winchester M. R., Butler T. A., Possolo A. M., Rienitz O., Roethke A. et al. CCQM-K143 comparison of copper calibration solutions prepared by NIMs/Dis. Metrologia. 2020;58:08006. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1A/08006>

38. Sobina E. P. COOMET 672 / RU / 15 Pilot comparisons in the field of measuring the mass fraction of iron in pure iron. Available at: [http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt\\_docs/2018/10/G6AU0R.pdf](http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt_docs/2018/10/G6AU0R.pdf) (accessed 08.11.2021).
39. Yang Lu, Nadeau K., Pihillagawa I. G., Meija J., Grinberg P., Mester Z. et al. Final report of the SIM.QM-S7 supplementary comparison, trace metals in drinking water. *Metrologia*. 2018;55:08002. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/55/1A/08002>
40. GOST R34100.3–2017 Measurement uncertainty. Part 3. Guidance on the expression of measurement uncertainty. Standardinform; Moscow: 2018. 105 p. (In Russ.).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Собина Егор Павлович** – д-р. техн. наук, директор УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», заведующий лабораторией метрологического обеспечения nano-индустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов, член-корреспондент Метрологической академии. 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: 251@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

**Собина Алена Вячеславовна** – канд. техн. наук, заведующий лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: sobinaav@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>

**Шимолин Александр Юрьевич** – старший инженер лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-7288-8254>

**Табатчикова Татьяна Николаевна** – ведущий инженер лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: ttabat@uniim.ru

**Лебедева Елена Леонидовна** – канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: LebedevaEL@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-7942-0600>

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Egor P. Sobina** – D. Sci. (Eng.), Director, UNIIM – Affiliated branch of the D. I. Mendeleev, head of Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials.  
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: sobina\_egor@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

**Alena V. Sobina** – PhD (Eng.), Head of the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.  
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: sobinaav@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>

**Alexandr Yu. Shimolin** – Senior Engineer of the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.  
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0001-7288-8254>

**Tatyana N. Tabatchikova** – Leading Engineer of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.  
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: ttabat@uniim.ru

**Elena L. Lebedeva** – PhD (Chem.), Researcher of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology.  
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: LebedevaEL@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-7942-0600>

**Мигаль Павел Вячеславович** – канд. техн. наук, заместитель директора филиала по науке УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», заведующий лабораторией математического моделирования измерительных процессов и систем.

620075, Россия, г. Екатеринбург,  
ул. Красноармейская, 4  
e-mail: mig@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-1951-9868>

**Крашенинина Мария Павловна** – канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов, УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

620075, Россия, г. Екатеринбург,  
ул. Красноармейская, 4  
e-mail: krasheninina\_m@uniim.ru  
Researcher ID: B-8302–2019

**Pavel V. Migal** – PhD (Engineering), Deputy Director of the Branch for Science, UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology, Head of the Laboratory for Mathematical Modeling of Measuring Processes and Systems.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: mig@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-1951-9868>

**Maria P. Krasheninina** – PhD (Engineering), Deputy Head of the Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: krasheninina\_m@uniim.ru  
Researcher ID: B-8302–2019