

УДК 543.551.4:543.51:53.089.68

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ЙОДАТА КАЛИЯ: ПРИМЕНЕНИЕ ПРЯМОГО И КОСВЕННОГО ПОДХОДОВ К ОЦЕНКЕ ЧИСТОТЫ СОЛИ

© 2024 г. А. В. Собина^а, *, Е. П. Собина^а, А. Ю. Шимолин^а, Т. Н. Табатчикова^а

^а Уральский научно-исследовательский институт метрологии — филиал Федерального государственного унитарного предприятия “Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева”

ул. Красноармейская, 4, Екатеринбург, 620075 Россия

* e-mail: sobinaav@uniim.ru

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 05.06.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

Приведены результаты определения массовой доли основного компонента (йодата калия) в йодате калия, полученные прямым (с использованием метода кулонометрического титрования с контролем мешающих примесей методом ионной хроматографии) и косвенным (по схеме 100% минус сумма примесей с учетом их форм присутствия) способами. Показано, что прямой и косвенный способы дают согласующиеся результаты: $99.966 \pm 0.014\%$ и $99.976 \pm 0.010\%$ соответственно. Полученные результаты измерений с учетом неопределенности согласуются с опорным значением массовой доли йодата калия $99.980 \pm 0.006\%$, полученным на этом же материале в международных ключевых сличениях CCQM-K152 Assay of potassium iodate, в которых приняли участие национальные метрологические институты семи стран. Особенностью реализованного в данной работе косвенного способа определения массовой доли йодата калия является построение модели химического состава анализируемого объекта на основе априорных и экспериментальных данных с использованием двух базовых принципов при суммировании содержания примесей: условия материального (массового) баланса и принципа электронейтральности. Разработан высокоточный стандартный образец состава йодата калия ГСО 11713-2021 с интервалом аттестованных значений массовой доли йодата калия 99.000–100.000%, йода 59.242–59.301%, массовой доли кислорода 22.406–22.429%, расширенной неопределенностью аттестованных значений при $k = 2(0.020–0.030)\%$.

Ключевые слова: чистота соли, йодат калия, массовая доля основного компонента, кулонометрическое титрование, массовая доля примесей, государственный первичный эталон, сертифицированный стандартный образец, ГЭТ 176, масс-спектрометрия, ионная хроматография.

DOI: 10.31857/S0044450224010077, EDN: lektiz

Большинство инструментальных аналитических методов для получения результата измерений предполагают построение калибровочной (градуировочной) зависимости аналитического сигнала от концентрации определяемого компонента. В качестве основы для сравнения обычно используют стандартные образцы (СО) с аттестованным значением содержания интересующего компонента.

Известно, что наилучшим исходным материалом для приготовления стандартных образцов состава растворов элементов служат чистые металлы. Для элементов-неметаллов, а также щелочных и щелочноземельных металлов, нестабильных на воздухе, в качестве исходных веществ для приготовления стандартных образцов

чаще всего используют соли, в состав которых входит интересующий элемент [1].

С учетом сказанного в свете требований обеспечения метрологической прослеживаемости аналитических измерений вопросы оценки чистоты солей приобретают особую актуальность, что подтверждается, например, постоянным интересом международного метрологического сообщества к участию в международных ключевых сличениях по определению чистоты солей металлов под эгидой Консультативного комитета по количеству вещества Метрология в химии и биологии Международного бюро мер и весов [2–4]. Кроме того, Международный совет теоретической и прикладной химии IUPAC с 2019 г. ведет

проект, который затрагивает вопросы оценки чистоты веществ, соответствующей неопределенности и рисков принятия ложных решений при оценке соответствия нормам вещества или материала [5–7].

Йодат калия с известным содержанием основного компонента может выступать исходным веществом для приготовления СО растворов йода [1], а также использоваться в элементном анализе для обеспечения прослеживаемости измерений содержания калия, йода и кислорода.

Йодат калия широко используется в качестве установочного вещества для окислительно-восстановительной титриметрии в методиках определения компонентов в различных объектах [8, 9].

Методики определения йодата калия с использованием кулонометрического титрования для стандартизации раствора тиосульфата натрия описаны Ма [10] и Асакаи [11]. Авторы добились точности определения чистоты йодата калия на уровне 0.02 и 0.017% соответственно. Другие исследования по определению чистоты йодата калия на основе оценки примесей отсутствуют.

Общие подходы к оцениванию содержания основного компонента в чистых веществах на основе анализа примесного состава описаны в работах [12–18]. В руководстве [16] даны рекомендации по выбору способа оценки массовой доли основного компонента в чистых металлах в зависимости от целевой неопределенности результата измерений, приведен алгоритм расчета неопределенности для косвенного способа определения чистоты металлов на основе оценки примесей.

В работах [17, 18] приведены порядок действий и алгоритм оценки неопределенности измерений массовой доли основного компонента применительно к солям металлов на примере хлорида калия. Показано, что расхождение между результатами измерений массовой доли основного компонента на основе примесного состава с учетом и без учета ионных форм присутствующих примесей может быть существенным.

Так, для сложного многокомпонентного объекта хлорида калия флотационного без учета ионных форм присутствующих примесей результат массовой доли хлорида калия оказался на 1.9% выше результата, полученного с учетом ионных форм [18]. Для чистых солей металлов из-за меньшей доли примесей завышение в общем случае гораздо менее выражено и даже не всегда может быть значимым на уровне точности применяемых методов, как, например, в работе [19].

Цель настоящего исследования — продолжение экспериментального опробования ранее изложенных подходов к оценке чистоты солей металлов [17, 18] и установление массовой доли основного компонента — йодата калия, массовых долей элементов основы — калия, йода и кислорода в промышленно выпускаемой чистой соли йодате калия для создания сертифицированного стандартного образца состава йодата калия высокой чистоты двумя способами: прямым (определяют непосредственно измеряемую величину методом кулонометрического титрования с контролем мешающих примесей с помощью ионной хроматографии) и косвенным (определяют содержание примесей методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и затем проводят расчет по схеме 100% минус сумма примесей)¹.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования был йодат калия квалификации ACS reagent, производства фирмы ACROS (Бельгия), партия A0335172, с массовой долей основного компонента (KIO_3) 100,4% согласно сертификату на реактив.

Методы анализа и аппаратура. Массовую долю йодата калия в материале стандартного образца определяли с применением эталонной установки, реализующей метод кулонометрического титрования, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176 [22], по методике, описанной в работе [23]. Исползованные методы анализа, аппаратура и определяемые с их помощью показатели приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Построение модели химического состава анализируемого объекта. На этом этапе для вычисления массовой доли йодата калия опирались на априорные и экспериментальные данные,

¹ В статье термины “прямой способ” и “косвенный способ” определения чистоты веществ применяются в соответствии с терминологией, принятой рабочей группой по неорганическому анализу Консультативного комитета по количеству вещества “Метрология в химии и биологии” (Consultative Committee on Amount of Substance — Metrology in Chemistry and Biology, CCQM) Международного комитета мер и весов (МКМВ) [16, 20]. Не следует путать с терминологией прямых и косвенных измерений по РМГ 29 [21].

Таблица 1. Методы анализа, аппаратура и определяемые с их помощью показатели состава йодата калия

Метод анализа	Аппаратура	Реактивы, СО	Определяемый показатель
Качественный анализ			
Ионная хроматография	Ионный хроматограф Dionex Integrion, оснащенный детектором по электропроводности	Вода деионизованная с удельной электрической проводимостью не более 1 мкСм/см, СО состава растворов ионов утвержденного типа	Присутствующие анионы и катионы
Количественный анализ			
Кулонометрическое титрование	Эталонная установка, реализующая метод кулонометрического титрования в составе ГЭТ 176*	Реактивы описаны в работе [23]	Массовая доля окислителей в пересчете на йодат калия, %
МС-ИСП	Эталонная установка, реализующая метод МС-ИСП в составе ГЭТ 176*	Вода деионизованная, кислота азотная ос. ч., дополнительно очищенная с помощью системы некипящей перегонки кислот, СО состава растворов ионов утвержденного типа, эталоны сравнения в виде чистых веществ из коллекции УНИИМ – филиала ВНИИМ им. Д.И. Менделеева	Массовая доля примесей, %

* Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176-2019 (утвержден Приказом Росстандарта № 3396 от 27.12.2019 г.) [18].

а также фундаментальные закономерности и ряд предположений, которые приведены далее.

1. В соответствии с уравнением материального баланса сумма содержаний всех компонентов в анализируемой соли составляет 100%, т.е.

$$\sum_{i=1}^n w_i = 100, \quad (1)$$

где n — количество компонентов, w_i — массовая доля i -го компонента, %.

2. В соответствии с принципом электронейтральности вещество (в нашем случае йодат калия) является незаряженным и имеет ионное строение; йодат калия легко растворяется в воде, поэтому, вероятно, все элементы, входящие в его состав, находятся в виде анионов и катионов, для которых справедливо следующее уравнение:

$$\sum_{i=1}^k v_{Z+,i} + \sum_{i=1}^{n-k} v_{Z-,i} = 0, \quad (2)$$

где k — количество катионов; $n - k$ — количество анионов; $v_{Z+,i}$ — содержание i -го катиона, моль/кг; $v_{Z-,i}$ — содержание i -го аниона, моль/кг (содержание компонента в единицах моль/кг показывает число молей данного компонента в 1 кг анализируемого образца).

3. Методом ионной хроматографии при разложении пробы йодата калия деионизованной водой подтверждено наличие следующих анионов: Cl^- (массовая доля хлорид-ионов $w_{\text{Cl}^-} = 9.7 \times 10^{-3}\%$), SO_4^{2-} (массовая доля сульфат-ионов $w_{\text{SO}_4^{2-}} = 6.8 \times 10^{-4}\%$).

4. Методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) определены массовые доли еще 68 элементов, содержания 14 из них превышают предел обнаружения масс-спектрометра: Na, Mg, Al, Ca, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Ti, Cu, Bi (результаты приведены в табл. 2).

5. Исходя из наиболее устойчивых степеней окисления для каждого из 68 элементов, сделали предположение о форме нахождения данного элемента в анализируемом объекте. Поскольку йодат калия растворим в деионизованной воде без видимого нерастворимого остатка,

Таблица 2. Результаты определения примесей в йодате калия методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ионной хроматографии (ИХ), предполагаемые ионные формы присутствия элементов в йодате калия, значения эквивалентных содержаний ионной формы с учетом знака заряда (для вычисления избытка анионов или катионов), значения массовых долей компонентов в предполагаемой ионной форме с соответствующей расширенной неопределенностью, учтенные при вычислении результата определения массовой доли основного компонента косвенным способом

№	Элемент	Массовая доля элемента (результат измерений МС-ИСП), %	Результат измерений (Result) или предел обнаружения (LD)	Предполагаемая ионная форма	Содержание ионной формы с учетом знака заряда, моль/кг	Массовая доля предполагаемой ионной формы, %	Расширенная неопределенность, %	Метод анализа
1	Li	1.0×10^{-6}	LD	Li^+	7.18×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
2	Be	1.0×10^{-6}	LD	Be^{2+}	1.11×10^{-6}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
3	B	1.0×10^{-5}	LD	BO_3^{3-}	-1.39×10^{-5}	2.7×10^{-5}	2.7×10^{-5}	МС-ИСП
4	Na	4.1×10^{-4}	Result	Na^+	1.78×10^{-4}	4.1×10^{-4}	1.2×10^{-4}	МС-ИСП
5	Mg	5.9×10^{-5}	Result	Mg^{2+}	4.90×10^{-5}	5.95×10^{-5}	1.8×10^{-5}	МС-ИСП
6	Al	1.4×10^{-4}	Result	Al^{3+}	1.55×10^{-4}	1.4×10^{-4}	4.2×10^{-5}	МС-ИСП
7	Si	1.0×10^{-4}	LD	SiO_4^{2-}	-7.12×10^{-5}	1.6×10^{-4}	1.6×10^{-4}	МС-ИСП
8	P	1.0×10^{-4}	LD	PO_4^{3-}	-4.84×10^{-5}	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-4}	МС-ИСП
9	S	1.3×10^{-4}	Result	SO_4^{2-}	-7.84×10^{-5}	6.8×10^{-4}	2.0×10^{-4}	ИХ
10	Cl	0.0097	Result	Cl^-	-2.74×10^{-3}	9.7×10^{-3}	2.9×10^{-3}	ИХ
11	Ca	6.0×10^{-5}	Result	Ca^{2+}	3.02×10^{-5}	6.0×10^{-5}	1.8×10^{-5}	МС-ИСП
12	Sc	5.0×10^{-6}	LD	Sc^{3+}	1.67×10^{-6}	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}	МС-ИСП
13	Ti	3.7×10^{-5}	Result	Ti^{4+}	3.11×10^{-5}	3.7×10^{-5}	1.1×10^{-5}	МС-ИСП
14	V	5.0×10^{-6}	LD	VO^{2+}	9.82×10^{-7}	3.3×10^{-6}	3.3×10^{-6}	МС-ИСП
15	Cr	5.0×10^{-6}	LD	Cr^{3+}	1.44×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
16	Mn	5.0×10^{-6}	LD	Mn^{2+}	9.10×10^{-7}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
17	Fe	6.5×10^{-5}	Result	Fe^{3+}	3.48×10^{-5}	6.5×10^{-5}	1.9×10^{-5}	МС-ИСП
18	Co	1.0×10^{-6}	LD	Co^{2+}	1.70×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
19	Ni	9.9×10^{-6}	Result	Ni^{2+}	3.39×10^{-6}	9.9×10^{-6}	3.0×10^{-6}	МС-ИСП
20	Cu	1.3×10^{-5}	Result	Cu^{2+}	4.07×10^{-6}	1.3×10^{-5}	3.9×10^{-6}	МС-ИСП
21	Zn	1.9×10^{-5}	Result	Zn^{2+}	5.68×10^{-6}	1.9×10^{-5}	5.6×10^{-5}	МС-ИСП
22	Ga	5.0×10^{-6}	LD	Ga^{3+}	1.08×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
23	Ge	5.0×10^{-6}	LD	Ge^{4+}	1.38×10^{-6}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
24	As	5.0×10^{-6}	LD	AsO_3^{3-}	-1.00×10^{-6}	4.1×10^{-6}	4.1×10^{-6}	МС-ИСП
25	Se	5.0×10^{-5}	LD	SeO_3^{2-}	-6.33×10^{-6}	4.0×10^{-5}	4.0×10^{-5}	МС-ИСП
26	Br	1.0×10^{-3}	LD	Br^-	-6.26×10^{-5}	5.0×10^{-4}	5.0×10^{-4}	МС-ИСП
27	Rb	3.8×10^{-3}	Result	Rb^+	4.44×10^{-4}	3.8×10^{-3}	1.1×10^{-3}	МС-ИСП
28	Sr	1.4×10^{-4}	Result	Sr^{2+}	1.55×10^{-5}	1.4×10^{-4}	4.1×10^{-5}	МС-ИСП
29	Y	1.0×10^{-6}	LD	Y^{3+}	1.69×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
30	Zr	5.0×10^{-6}	LD	ZrO^{2+}	5.48×10^{-7}	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	МС-ИСП
31	Nb	1.0×10^{-6}	LD	Nb^{2+}	1.08×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
32	Mo	5.0×10^{-6}	LD	MoO_4^{2-}	-5.21×10^{-7}	4.2×10^{-6}	4.2×10^{-6}	МС-ИСП
33	Ru	1.0×10^{-6}	LD	Ru^{3+}	1.48×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП

34	Rh	1.0×10^{-6}	LD	Rh^{3+}	1.46×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
35	Pd	1.0×10^{-6}	LD	Pd^{4+}	1.88×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
36	Ag	1.0×10^{-6}	LD	Ag^+	4.64×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
37	Cd	1.8×10^{-5}	Result	Cd^{2+}	3.29×10^{-6}	1.8×10^{-5}	5.5×10^{-6}	МС-ИСП
38	In	1.0×10^{-6}	LD	In^{3+}	1.31×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
39	Sn	1.0×10^{-6}	LD	Sn^{2+}	8.42×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
40	Sb	1.0×10^{-6}	LD	SbO_3^{3-}	-1.23×10^{-7}	6.9×10^{-7}	6.9×10^{-7}	МС-ИСП
41	Te	5.0×10^{-6}	LD	TeO_3^{2-}	-3.92×10^{-7}	3.4×10^{-6}	3.4×10^{-6}	МС-ИСП
42	Cs	1.0×10^{-6}	LD	Cs^+	3.76×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
43	Ba	8.0×10^{-4}	Result	Ba^{2+}	1.17×10^{-4}	8.0×10^{-4}	8.0×10^{-4}	МС-ИСП
44	La	1.0×10^{-6}	LD	La^{3+}	1.08×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
45	Ce	1.0×10^{-6}	LD	Ce^{4+}	1.43×10^{-7}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
46	Pr	1.0×10^{-6}	LD	Pr^{3+}	1.06×10^{-7}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
47	Nd	1.0×10^{-6}	LD	Nd^{3+}	1.04×10^{-7}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
48	Sm	1.0×10^{-6}	LD	Sm^{3+}	9.98×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
49	Eu	1.0×10^{-6}	LD	Eu^{3+}	9.87×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
50	Gd	5.0×10^{-6}	LD	Gd^{3+}	4.77×10^{-7}	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}	МС-ИСП
51	Tb	5.0×10^{-6}	LD	Tb^{3+}	4.72×10^{-7}	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-6}	МС-ИСП
52	Dy	1.0×10^{-6}	LD	Dy^{3+}	9.23×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
53	Ho	1.0×10^{-6}	LD	Ho^{3+}	9.09×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
54	Er	1.0×10^{-6}	LD	Er^{3+}	8.97×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
55	Tm	1.0×10^{-6}	LD	Tm^{3+}	8.88×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
56	Yb	1.0×10^{-6}	LD	Yb^{3+}	8.67×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
57	Lu	1.0×10^{-6}	LD	Lu^{3+}	8.57×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
58	Hf	1.0×10^{-6}	LD	Hf^{3+}	8.40×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
59	Ta	1.0×10^{-6}	LD	Ta^{3+}	8.29×10^{-8}	2.5×10^{-7}	2.5×10^{-7}	МС-ИСП
60	W	1.0×10^{-6}	LD	WO_3^{2-}	-5.44×10^{-8}	6.3×10^{-7}	6.3×10^{-7}	МС-ИСП
61	Re	1.0×10^{-6}	LD	$\text{Re}_2\text{O}_3^{2-}$	-5.37×10^{-8}	5.6×10^{-7}	5.6×10^{-7}	МС-ИСП
62	Os	1.0×10^{-6}	LD	OsO_4^{2-}	-5.26×10^{-8}	6.7×10^{-7}	6.7×10^{-7}	МС-ИСП
63	Pt	1.0×10^{-6}	LD	Pt^{4+}	1.03×10^{-7}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
64	Au	1.0×10^{-6}	LD	Au^{3+}	7.62×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
65	Hg	5.0×10^{-6}	LD	Hg^{2+}	2.49×10^{-7}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
66	Tl	1.0×10^{-6}	LD	Tl^+	2.45×10^{-8}	5.0×10^{-7}	5.0×10^{-7}	МС-ИСП
67	Pb	5.0×10^{-6}	LD	Pb^{2+}	2.41×10^{-7}	2.5×10^{-6}	2.5×10^{-6}	МС-ИСП
68	Bi	4.2×10^{-5}	Result	Bi^{3+}	6.03×10^{-6}	4.2×10^{-5}	1.3×10^{-5}	МС-ИСП
69	Th	1.0×10^{-6}	LD	Th^{4+}	8.62×10^{-8}	5.7×10^{-7}	5.7×10^{-7}	МС-ИСП
70	U	1.0×10^{-6}	LD	UO_2^{2+}	4.20×10^{-8}	5.7×10^{-7}	5.7×10^{-7}	МС-ИСП
Суммарное содержание примесных катионов в йодате калия, моль/кг							1.09×10^{-3}	
Суммарное содержание примесных анионов в йодате калия, моль/кг							-3.02×10^{-3}	
Значение поправки на неэквивалентное содержание примесных катионов и анионов, рассчитанное по уравнению электронейтральности, моль/кг							-1.93×10^{-3}	
Массовая доля катиона основы (K^+), рассчитанная по уравнению электронейтральности, %							0.0075	

Примечание: LD – предел обнаружения, оцененный как три стандартных отклонения результатов определения массовой доли элемента в растворе холостого опыта методом МС-ИСП.

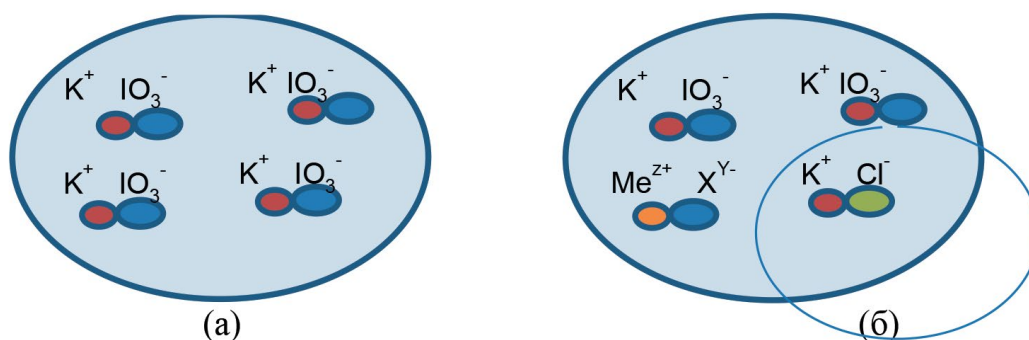
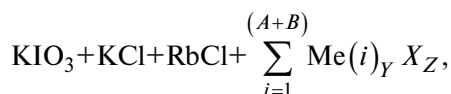


Рис. 1. Упрощенная модель йодата калия. (а) — модель соли с идеальной стехиометрией, (б) — модель соли с учетом наличия нестехиометрии.

предположили, что основные элементы примесей присутствуют в соли в виде следующих катионов: Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} . Рассчитали содержания каждого элемента-примеси с учетом ионной формы путем умножения количества вещества элемента, полученного из результатов измерений его массовой доли методом МС-ИСП, на молярную массу иона (см. табл. 2).

6. Поскольку по результатам расчетов на основе данных МС-ИСП сумма содержаний отрицательно заряженных ионов превышает сумму содержаний положительно заряженных ионов и разница с учетом знака заряда ионов $\Delta = -1.93 \times 10^{-3}$ моль/кг, предположили, что все анионы, присутствующие сверх эквивалентного содержания катионов, связаны с ионом калия, являющимся элементом основы, так как экспериментально было показано, что другие элементы примесей, которые могли бы дать положительный заряд, отсутствуют. В предлагаемом подходе нет необходимости выяснять, какой катион связан с каким анионом, так как для вычисления избытка ионов калия достаточно из суммарного содержания всех анионов вычесть суммарное содержание всех катионов.

Для большей наглядности упрощенную модель химического состава йодата калия можно представить в виде следующей смеси (рис. 1):



где A — число обнаруженных катионов, которые связаны с анионами X^{Y-} в растворимые в воде соединения; B — число необнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения использованного аналитического оборудования), которые связаны с анионами X^{Y-} в растворимые в воде соединения; Y , Z — индексы, соответствующие числу атомов в молекуле

соли и показывающие заряд аниона или катиона соответственно.

Прямой способ измерений массовой доли основного компонента. Методика определения основного компонента в йодате калия методом кулонометрического титрования описана в работе [23]. Результаты девяти параллельных определений и их среднее арифметическое значение представлены в табл. 3.

Поскольку применяемая кулонометрическая методика предполагает определение суммы окислителей и присутствие других окислителей может оказать влияние на конечный результат, предварительно методом ионной хроматографии подтверждали отсутствие (на уровне 20 ppm и более) других окислителей, кроме йодат-иона (исходя из данных сертификата на реактив йодата калия и сопутствующих примесей, подозревали присутствие хлорат-, бромат-, нитрат-, нитрит-ионов). Отсутствие других окислителей, кроме йодат-иона, позволило принять содержание йодата калия (моль/кг) равным результату определения содержания окислителей методом кулонометрического титрования.

Массовую долю йодата калия в анализируемом образце, полученную прямым способом с использованием метода кулонометрического титрования (СТ — coulometric titration), $w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}$, %, рассчитывали по формуле

$$w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}} = v_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}} M_{\text{KIO}_3} / 10, \quad (3)$$

где $v_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}$ — содержание окислителей в пересчете на йодат калия, полученное методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176, моль/кг (среднее арифметическое значение по данным табл. 3); M_{KIO_3} — молярная масса йодата калия, г/моль, $M_{\text{KIO}_3} = 214.001$ г/моль [24]. Множитель 10 в формуле (3) обусловлен взаимным

Таблица 3. Результаты определения содержания окислителей пересчете на йодат калия, полученные методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176

№ п/п	$w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}, \%$	$v_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}, \text{ моль/кг}$
1	99.976	4.67178
2	99.960	4.67104
3	99.956	4.67084
4	99.974	4.67169
5	99.950	4.67057
6	99.977	4.67185
7	99.959	4.67100
8	99.974	4.67167
9	99.971	4.67153
10	99.948	4.67047
11	99.979	4.67193
Среднее арифметическое	99.966	4.671307
Стандартная неопределенность по типу <i>A</i>	0.003	0.000161
Стандартная неопределенность по типу <i>B</i>	0.006	0.000288
Суммарная стандартная неопределенность, $U (k = 1)$	0.007	0.000330
Расширенная неопределенность, $U (k = 2)$	0.014	0.00066

согласованием единиц измерения используемых величин — %, моль/кг и г/моль.

Неопределенность результатов измерений оценивали в соответствии с рекомендациями [25]. Суммарную стандартную неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в йодате калия, полученного прямым способом, $u(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}})$, %, рассчитывали по формуле

$$u(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}) = \sqrt{u_A^2(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}) + u_B^2(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}})}, \quad (4)$$

где $u_A(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}})$, $u_B(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}})$ — стандартные неопределенности измерений массовой доли основного компонента, оцениваемые по типу *A* и *B* соответственно.

Массовая доля основного компонента в йодате калия, полученная прямым способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность U , рассчитанная по формуле (3), составили $99.966 \pm 0.014\%$ (табл. 4):

$$U = ku(w_{\text{KIO}_3}^{\text{CT}}), \quad (5)$$

где k — коэффициент охвата, равный двум при уровне доверия, приблизительно равном 0.95.

Косвенный способ измерений массовой доли основного компонента. Методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ионной хроматографии определили массовые доли 70 примесей в материале стандартного образца йодата калия. Типичная навеска составляла 0.15–0.2 г, ее растворяли перед анализом в очищенной азотной кислоте в соотношении с деионизованной водой 1:2. Результаты определения элементов-примесей представлены в табл. 2.

Уже отмечено, что обнаруженными примесями в исследуемом материале йодата калия (для которых результат измерений превышает предел обнаружения использованного аналитического оборудования и в табл. 2 стоит отметка Result) являются Cl^- , SO_4^{2-} по результатам ионной хроматографии и Na, Mg, Al, Ca, Fe, Ni, Zn, Rb, Sr, Cd, Ba, Ti, Cu, Bi — по результатам масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Для последних сделано предположение об их наиболее вероятной ионной форме нахождения в йодате калия в виде катионов Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Rb^+ , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Ti^{4+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} .

Далее рассчитывали содержание i -го элемента, $v_{\text{Me},i}$, моль/кг, по формуле

$$v_{\text{Me},i} = \frac{w_{\text{Me},i} \cdot 10}{A_{\text{Me},i}}, \quad (6)$$

Таблица 4. Результаты измерений массовой доли основного компонента в материале стандартного образца состава йодата калия методом кулонометрического титрования и на основе анализа примесей

Измеряемая величина	Способ оценки	Метод(-ы) измерений	Результат измерений, %	Расширенная неопределенность ($k = 2$), %
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)	МС-ИСП, ИХ	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
Массовая доля йодата калия	Косвенный без учета ионных форм примесей и без учета нестехиометрии соли	МС-ИСП, ИХ	99.98100	0.00001

где $w_{Me,i}$ — результат измерений массовой доли i -го элемента методом МС-ИСП, %; $A_{Me,i}$ — атомная масса i -го элемента, г/моль. Множитель 10 в формуле (6) обусловлен взаимным согласованием единиц измерения используемых величин — моль/кг, % и г/моль.

Содержание ионной формы i -го элемента-примеси, $v_{Me^{Z+},i}$, моль/кг, рассчитывали по формуле

$$v_{Me^{Z+},i} = v_{Me,i} Z_{Me,i}, \quad (7)$$

где $Z_{Me,i}$ — заряд ионной формы i -го элемента-примеси (металла)².

Далее в соответствии с моделью химического состава йодата калия избыток содержания ионов калия в анализируемом объекте определяли на основе уравнения электронейтральности по формуле

$$v_{K^+}^{el,n} = \sum_{k=1}^K Y_k v_{X^{Y-},k} + \sum_{p=1}^P \frac{Y_p LOD_{X^{Y-},p}}{2} - \sum_{i=1}^C Z_i v_{Me^{Z+},i} - \sum_{l=1}^D \frac{Z_l LOD_{Me^{Z+},l}}{2}, \quad (8)$$

² В формулах (6)–(7), (10) обозначения Me и Me^{Z+} использованы для элемента-примеси (металла) и его положительно заряженной ионной формы соответственно. Аналогичные формулы с соответствующими обозначениями справедливы и для примесей неметаллов X и их отрицательно заряженных ионных форм X^{Y-} .

где K — количество обнаруженных анионов; $v_{X^{Y-},k}$ — содержание k -го аниона X^{Y-} в анализируемом объекте, моль/кг; Y — заряд аниона; P — количество не обнаруженных анионов; LOD — предел обнаружения элементов методом МС-ИСП, моль/кг; C — количество обнаруженных катионов; $v_{Me^{Z+},i}$ — содержание i -го катиона Me^{Z+} в анализируемом объекте, моль/кг; Z — заряд катиона; D — количество не обнаруженных катионов.

Массовую долю ионов калия для выполнения принципа электронейтральности $w_{K^+}^{eln}$ рассчитывали по формуле

$$w_{K^+}^{el,n} = v_{K^+}^{el,n} A_K / 10, \quad (9)$$

где A_K — атомная масса калия, г/моль.

Массовую долю ионной формы i -го элемента примеси $w_{Me^{Z+},i}$, %, рассчитывали по формуле

$$w_{Me^{Z+},i} = v_{Me^{Z+},i} M_{Me^{Z+},i} / 10, \quad (10)$$

где $M_{Me^{Z+},i}$ — молярная масса ионной формы i -го элемента примеси, г/моль.

На рис. 2 представлены расчетные значения массовой доли основных (с массовой долей на уровне 10^{-5} – $10^{-3}\%$) элементов-примесей в ионной форме, а также соответствующая массовая доля избытка иона калия, рассчитанная

по формуле (9) для выполнения принципа электронейтральности.

Проведенные расчеты (см. табл. 2) демонстрируют присутствие достаточно большого количества отрицательных зарядов ввиду больших содержаний анионов Cl^- , SO_4^{2-} . Расчетное значение массовой доли положительных ионов K^+ , вычисленное для компенсации отрицательно заряда ионов Cl^- и SO_4^{2-} , составило 0.0075%. Другие элементы-примеси с массовой долей ниже $10^{-5}\%$ независимо от предположения об их нахождении в каких-либо ионных формах не оказывают принципиального влияния на результат измерений массовой доли основного компонента, так как его целевая неопределенность находится на уровне 0.03–0.05%, что в 3 000–5 000 раз больше содержания этих примесей.

Итоговая формула для расчета массовой доли основного компонента в йодате калия косвенным способом по условию материального баланса имеет вид

$$w_{\text{KIO}_3} = 100 - \sum_{i=1}^C w_{\text{Me}^{z^+},i} - \sum_{k=1}^K w_{\text{X}^{y^-},k} - \sum_{l=1}^D \frac{\text{LOD}(W_{\text{Me}^{z^+},l})}{2} - \sum_{p=1}^P \frac{\text{LOD}(W_{\text{X}^{y^-},p})}{2} - w_{\text{K}^+}^{\text{el},n}, \quad (11)$$

где $w_{\text{Me}^{z^+},i}$ — массовая доля i -го катиона (иона металла) с зарядом Z^+ в анализируемом объекте, %; $w_{\text{X}^{y^-},k}$ — массовая доля k -го аниона с зарядом Y^- в анализируемом объекте, %; $\text{LOD}(W_{\text{Me}^{z^+},l})$ — предел обнаружения элементов, для которых предполагается присутствие в соли в виде катиона, методом МС-ИСП, %; $\text{LOD}(W_{\text{X}^{y^-},p})$ — предел обнаружения элементов, для которых предполагается присутствие в соли в виде аниона, методом МС-ИСП, %.

Суммарную стандартную неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в йодате калия косвенным способом рассчитывали по формуле:

$$u(w_{\text{KIO}_3}) = \sqrt{\sum_{i=1}^C u^2(w_{\text{Me}^{z^+},i}) + \sum_{k=1}^K u^2(w_{\text{X}^{y^-},k}) + \sum_{l=1}^D \frac{u^2(\text{LOD}(W_{\text{Me}^{z^+},l}))}{4} + \sum_{p=1}^P \frac{u^2(\text{LOD}(W_{\text{X}^{y^-},p}))}{4} + u^2(w_{\text{K}^+}^{\text{el},n})}. \quad (12)$$



Рис. 2. Значения массовой доли элементов-примесей в предполагаемой ионной форме, присутствующих в анализируемой соли, по результатам измерений методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ионной хроматографии.

Результат измерений массовой доли основного компонента в йодате калия, полученный косвенным способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность, рассчитанная по формуле, аналогичной формуле (4), приведены в табл. 4.

Результаты, полученные прямым способом на основе кулонометрического титрования и предлагаемым косвенным способом, хорошо согласуются между собой. Неоспоримым преимуществом прямого способа (при использовании первичного метода — кулонометрического титрования) является установление метрологической прослеживаемости непосредственно к единицам СИ (кг, ампер, секунда), тогда как косвенный способ часто позволяет достичь меньших значений расширенной неопределенности результатов измерений при использовании подхода к оценке неопределенности, рекомендованного в руководстве [20].

Исследованный материал йодата калия использовали в качестве образца для ключевых сличений по количественному определению йодата калия CCQM-K152 “Assay of potassium iodate” [26], в которых приняли участие национальные метрологические институты с применением различных аналитических методов: России (кулонометрическое титрование), Китая (кулонометрическое титрование), Японии (кулонометрическое

и весовое титрование), Словакии (кулонометрическое и весовое титрование), Турции (объемное потенциометрическое титрование), Бразилии (кулонометрическое титрование), Мексики (весовое потенциометрическое титрование), Аргентины (объемное потенциометрическое титрование). Опорное значение ключевого сличения (key comparison reference value) содержания окислителей в пересчете на йодат калия составило 4.67194 моль/кг с расширенной неопределенностью ($k = 2$) 0.00050 моль/кг, что соответствует $(99.980 \pm 0.006)\%$ и хорошо согласуется со значениями, приведенными в табл. 4. Измерительные и калибровочные возможности по определению основного компонента в чистых веществах в диапазоне от 99.0 до 100.0%, обеспечиваемые государственным первичным эталоном ГЭТ 176, неоднократно подтверждались в международных сличениях, например CCQM-K96 [2], CCQM-K48.2014 [3], CCQM-K143 [27], CCQM-K152 [26], CCQM-P149, KOOMET 645/RU/14, KOOMET 672/RU/15, по определению элементов-примесей в диапазоне от 10^{-8} до $10^{-2}\%$ – в международных сличениях SIM.QM-S7, QM-S11, CCQM-P149, CCQM-P107.1.

После завершения ключевого сличения CCQM-K152 этот же материал йодата калия использовали в УНИИМ – филиале ВНИИМ им.Д.И. Менделеева для выпуска сертифицированного стандартного образца (ССО) состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ) с аттестованными характеристиками массовой доли йодата калия, йода и кислорода. Исследования однородности, долговременной и кратковременной стабильности, а также установление аттестованного значения массовой доли йодата калия проводили методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176, аттестованные значения массовой доли йода и кислорода получали расчетным путем на основании стехиометрии соли. Соответствующие стандартные неопределенности были включены в общую неопределенность аттестованных значений ССО. Значения метрологических характеристик партии № 1 ССО приведены в табл. 5. Срок годности ССО, подтвержденный по результатам исследования стабильности, составил 5 лет.

Разработанный ССО состава йодата калия предназначен для:

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

- поверки, калибровки средств измерений, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний средств измерений, в том числе в целях утверждения типа;

- установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений;

- аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах.

* * *

Таким образом, получены результаты измерений массовой доли основного компонента в материале ССО йодата калия прямым способом с применением первичного метода кулонометрического титрования с контролем мешающих примесей методом ионной хроматографии и косвенным способом на основе анализа примесей с применением методов масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и ионной хроматографии. Полученные прямым и косвенным способами результаты сопоставлены между собой, а также с опорным значением международного ключевого сличения CCQM-K152 и показано, что все результаты хорошо согласуются, при этом применение метода массового баланса без учета ионных форм присутствия примесей в общем случае приводит к завышенным результатам массовой доли основного компонента и к существенной недооценке неопределенности измерений по сравнению с результатами измерений прямыми методами или тем же методом массового баланса, но учитывающим ионную форму примесей. Установлены метрологические характеристики ССО состава йодата калия ГСО 11713-2021, который предназначен для хранения и передачи единицы массовой доли компонента, воспроизводимой государственным первичным эталоном ГЭТ 176, и может быть использован для приготовления сертифицированных СО растворов йода, а также для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений содержания калия, йода, кислорода в элементном анализе, например методом восстановительного плавления.

Применение одновременно двух способов – прямого и косвенного – для установления массовой доли основного компонента и элементов основы чистой соли является эффективным (хотя и весьма трудозатратным) инструментом исследования метрологических характеристик

Таблица 5. Метрологические характеристики ГСО 11713-2021 состава йодата калия (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	99.965	0.030	± 0.030
Массовая доля йода	59.283	0.021	± 0.021
Массовая доля кислорода	22.421	0.014	± 0.014

ССО, которые являются носителями единиц, воспроизводимых Государственным первичным эталоном ГЭТ 176, и валидации вновь разрабатываемых методик воспроизведения единиц содержания компонентов с применением ГЭТ 176.

Для передачи единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации йодата калия, а также йода и кислорода для широкого практического применения разработан сертифицированный стандартный образец состава йодата калия (KIO_3 СО УНИИМ) ГСО 11713-2021 с интервалом аттестованных значений массовой доли йодата калия (99.000–100.000)%, массовой доли йода (59.242–59.301)%, массовой доли кислорода (22.406–22.429)%, расширенной неопределенностью аттестованных значений при $k = 2$ (0.020–0.030)%. Разработанный высокоточный стандартный образец состава йодата калия не имеет аналогов в Российской Федерации.

Описанный косвенный способ определения чистоты солей металлов с учетом ионной формы примесей и нестехиометрии исследуемой соли позволяет получить достоверные результаты массовой доли основного компонента, согласованные с прямым способом. Дополнительно следует отметить, что описанный косвенный способ является достаточно общим, так как уже был опробован при определении чистоты хлорида калия, хлорида натрия, карбоната натрия (для высокочистых солей позволяет достичь относительной расширенной неопределенности менее 0.02% ($k = 2$)) и может быть использован в аналитической практике для оценивания чистоты других солей металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Moody J.R., Greenberg R.R., Pratt K.W., Rains T.C.* Recommended inorganic chemicals for calibration // *Anal. Chem.* 1988. V. 60. № 21. P. 1203.
2. *Mariassy M., Hanková Z., Hwang E., Lim Y., Pratt K.W., Hioki A., Asakai T., Wu B., Ma L., Chao W., Sobina A.V., Shimolin A.Y., Wiler B.S. Junior, Borges P.P., Matehuala F.J., Segoviano F., Rivera G., Ramírez P., Arvizu M.R., Ortiz-Aparicio J.L.* CCQM-K96 final report: Determination of amount content of dichromate // *Metrologia*. 2013. V. 50. Tech. Suppl. 08012. P. 14. DOI 10.1088/0026-1394/50/1A/08012
3. *Ma L., Wu B., Mariassy M., Pratt K.W., Hwang E., Manzano J.V., Kozłowski W., Borges P.P., Waters J.F., Suzuki T., Shimolin A.Y., Terentiev G.I.* CCQM-K48.2014 Final report: Assay of potassium chloride // *Metrologia*. 2016. V. 53. Tech. Suppl. 08012. P. 25. DOI 10.1088/0026-1394/53/1A/08012
4. *Wu B., Recknagel S., Meinhardt R., Rivera-Sánchez G., Ortiz-Aparicio J.L., Rozikova M., Borges P.P., Sobral S.P., Zhou T., Zhang J., Asakai T., Glebov A., Melnikov A., Gavrilkin V., Petrenko A., Tkachenko V., Máriássy M., Hanková Z., Shimolin A.* CCQM-K173 Final report: Assay of sodium carbonate // *Metrologia*. 2023. V. 60. Tech. Suppl. 08004. P. 25. DOI 10.1088/0026-1394/60/1A/08004
5. IUPAC Project 2019-012-1-500. Influence of a mass balance constraint on uncertainty of test results of a substance or material and risks in its conformity assessment, 2019. <https://iupac.org/project/2019-012-1-500> (дата обращения: 20.04.2023).
6. *Kuselman I., Pennechi F.R., da Silva R.J.N.B., Hibbert D.B.* IUPAC/CITAC guide: Evaluation of risks of false decisions in conformity assessment of a multi-component material or object (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2020. V. 92. № 1. P. 113. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0906>
7. *Pennechi F.R., Kuselman I., Di Rocco A., Hibbert D.B., Sobina A., Sobina E.* Specific risks of false decisions in conformity assessment of a substance or material with a mass balance constraint – A case study of potassium iodate // *Measurement*. 2021. V. 173. P. 8. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2020.108662>
8. *Лайтинен Г.А., Харрис В.Е.* Химический анализ / Пер. с англ. под ред. Ю. А. Клячко. 2-е изд., перераб. М.: Химия, 1979. 624 с.
9. ISO 7393-3:1990 Water quality – Determination of free chlorine and total chlorine – Part 3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine.

10. *Ma L.* Determination of the purity of potassium iodate by constant-current coulometry // *Accred. Qual. Assure.* 2002. V. 7. P. 163.
11. *Asakai T., Murayama M., Tanaka T.* Precise coulometric titration of sodium thiosulfate and development of potassium iodate as a redox standard // *Talanta.* 2007. V. 73. P. 346.
12. *Девярых Г.Г., Ковалев И.Д., Малышев К.К., Осипова Л.И., Степанов В.М., Яньков С.В.* Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ выставки-коллекции веществ особой чистоты // *Высокочистые вещества.* 1992. № 5–6. С. 7.
13. *Малышев К.К., Степанов В.М.* Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Te , Mn , Al // *Высокочистые вещества.* 1990. № 2. С. 229.
14. *Balaram V.* Recent developments in analytical techniques for characterization of ultra pure materials — An overview // *Bull. Mater. Sci.* 2005. V. 28. № 4. P. 345.
15. *Медведевских С.В., Собина Е.П., Мигаль П.В., Горяева Л.И., Горбунова Е.М., Табатчикова Т.Н., Собина А.В., Фирсанов В.А., Медведевских М.Ю., Крашенинина М.П.* К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений // *Эталоны. Стандартные образцы.* 2014. № 3. С. 58.
16. *Vogl J.* Roadmap for the purity determination of pure metallic elements. Basic principles and helpful advice. 2017. P. 9 <https://www.bipm.org/documents/20126/55229074/CCQM-IAWG-2017-28/ddfdacde-6d7c-0d4d-ee97-c5702def7565> (дата обращения: 20.04.2023).
17. *Собина Е.П., Собина А.В., Табатчикова Т.Н.* Способ определения массовой доли основного компонента в солях хлорида натрия и хлорида калия. Патент РФ № 2686468. Заявка 2018100926 от 10.01.2018, опубл. 26.04.2019.
18. *Собина Е.П., Собина А.В., Шимолин А.Ю., Табатчикова Т.Н., Лебедева Е.Л., Мигаль П.В., Крашенинина М.П.* Применение прямого и косвенного способа определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном // *Эталоны. Стандартные образцы.* 2021. Т. 17. № 4. С. 65. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84>
19. *Huang, T., Zhang, W., Wang, J., Wu B., Shi N., Wan K., Sun X., Su P., Yang Y.* Coulometric method with titratable impurity analysis and mass balance method: convert acidimetric purity to chemical purity for SI-traceable highest standard of qNMR (potassium hydrogen phthalate), and verified by qNMR // *Anal. Bioanal. Chem.* 2023. № 415. P. 1445. <https://doi.org/10.1007/s00216-023-04532-x>
20. МИ 3560-2016 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах. ФГУП “УНИИМ”, 2016. 13 с.
21. РМГ 29-2013 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. М.: Стандартинформ, 2014. 83 с.
22. *Скутина А.В., Тереньев 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.
23. *Shimolin A.J., Sobina A.V., Zyskin V.M.* Potassium iodate purity determination by high precision coulometric titration: New measurement procedure implementation / 2nd International Ural Conference on Measurements (UralCon). Chelyabinsk, 2017. P. 311. <https://doi.org/10.1109/URALCON.2017.8120729> (дата обращения: 20.04.2023).
24. *Prohaska T., Irrgeher J., Benefield J., Böhlke J.K., Chesson L., Coplen T.B., Ding T., Dunn P.J.H., Gröning M., Holden N.E., Meijer H.A.J., Moossen H., Possolo A., Takahashi Y., Vogl J., Walczyk T., Wang J., Wieser M.E., Yoneda S., Zhu X.-K., Meija J.* Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2022. V. 94. № 5. P. 573. <https://doi.org/10.1515/pac-2019-0603>
25. JCGM 100:2008 Evaluation of Measurement Data — Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. https://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (дата обращения 09.04.2023).
26. *Shimolin A., Sobina E., Tabatchikova T., Aparicio J.L.O., Manzano J.V.L., Borges P.P., de Santis Neves R., Sobral S.P., de Sena R.C., Osorio A.C.P., de Almeida M.D., Iglesias A., Lozano H., Ma L., Wu B., Najie S., Tao Z., Jianying Z., Asakai T., Mariassy M., Uysal E., Liv L., Tunc M., Coskun F.G.* CCQM-K152 Final report: Assay of potassium iodate. A // *Metrologia.* 2020. V. 58. P. 38. DOI: 10.13140/RG.2.2.26310.09285
27. *Molloy J.L., Winchester M.R., Butle T.A., Possolo A.M., Rienitz O., Roethke A., Goerlitz V., de Sena R.C., Almeida M.D., Yang L., Methven B., Nadeau K., Arancibia P.R., Wu B., Tao Z., Snell J., Vogl J., Koenig M., Kotnala R. K., Swarupa Tripathy S., Elishian C., Ketrin R., Suzuki T., Okumu T.O., Yim Y.-H., Heo S.W., Min H.S., Han M.S., Lim Y., Manzano J.V.L., Regalado F.S., Torres M.R.A., Moya E.V., Buzoianu M., Sobina A., Zyskin V., Sobina E., Migal P., Linsky M., Can S.Z., Ari B., Goenaga Infante H.* CCQM-K143 Final report: Comparison of copper calibration solutions prepared by NMIs/Dis. // *Metrologia.* 2020. V. 58. Tech. Suppl. 08006. P. 38. DOI 10.1088/0026-1394/58/1A/08006