

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-6-63-68

УДК (UDC) 53.089.68:543.613.23:543.573:543.51

ЭТАЛОННАЯ УСТАНОВКА НА ОСНОВЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ В СОСТАВЕ ГОСУДАРСТВЕННОГО ПЕРВИЧНОГО ЭТАЛОНА ГЭТ 173

© Мария Юрьевна Медведевских, Мария Павловна Крашенинина,
Анна Сергеевна Сергеева, Ольга Сергеевна Шохина

Уральский научно-исследовательский институт метрологии (ФГУП «УНИИМ»), г. Екатеринбург, Россия;
e-mail: lab241@uniim.ru

Статья поступила 12 января 2018 г.

В настоящей статье обсуждается вопрос обеспечения прослеживаемости результатов определения воды в твердых и жидких веществах и материалах. Рассмотрены этапы разработки и совершенствования, а также состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173. Выявлены проблемы ограниченной применимости эталона для разделения воды с различными энергиями связи, а также невозможности идентификации отличных от воды летучих соединений при термической обработке исследуемых материалов. Представлены результаты совершенствования ГЭТ 173 путем включения в его состав дополнительной эталонной установки, реализующей методы термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии (МС). Описаны состав и принцип действия новой эталонной установки. Представлен алгоритм оценки неопределенности воспроизведения единицы массовой доли воды с применением данной эталонной установки и выявлены источники неопределенности. Приведены результаты эксперимента по установлению нижней границы диапазона воспроизведения единицы массовой доли воды. Рассмотрены результаты сличений результатов определения воды в кристаллогидратах, полученные с использованием усовершенствованного эталона и высокоточных установок метрологических и ведущих отраслевых институтов европейских стран. Представлены результаты разработки стандартного образца массовой доли воды в дигидрате молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ СО УНИИМ) ГСО 10911–2017, предназначенного для метрологического обеспечения средств измерений и методик измерений, основанных на использовании термогравиметрического метода. Описаны дополнительные возможности, открывающиеся в результате введения новой эталонной установки в состав государственного первичного эталона ГЭТ 173, такие как идентификация и определение отличных от воды летучих компонентов, установление и корректировка режимов сушки как в лабораторных условиях, так и в ходе технологического процесса, а также определение воды как одной из основных примесей при оценке массовой доли основного компонента высокочистых веществ.

Ключевые слова: эталонная установка; государственный первичный эталон; термогравиметрический анализ; масс-спектрометрия; химически связанная вода; стандартные образцы; сличения.

A REFERENCE INSTALLATION BASED ON THERMO-GRAVIMETRIC ANALYSIS WITH MASS-SPECTROMETRIC DETECTION AS A PART OF THE STATE PRIMARY STANDARD GET 173

© Mariya Yu. Medvedevskikh, Mariya P. Krasheninina,
Anna S. Sergeeva, Olga S. Shokhina

Ural Scientific Research Institute for Metrology (UNIIM), Ekaterinburg, Russian Federation; e-mail: lab241@uniim.ru

Submitted January 12, 2018.

The issue of assuring the traceability of the results of water determination in solid and liquid substances and materials is discussed. The stages of development and improvement, as well as composition of the State primary measurement standard of mass fraction and mass (molar) concentration of water in liquid and solid substances and materials (GET 173) are considered. The problems of the limited applicability of GET 173 in case of separation of water with different binding energies and impossibility of conducting qualitative analysis of non-water volatile compounds during heating of substances and materials are revealed. The results regarding upgrading of GET 173 due to incorporation of additional reference installation which implements the methods of thermo-gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and mass-spectrometry (MS) are presented. The composition and operating principle of the new reference unit are described. An algorithm for estimating the uncertainty of reproducing a unit mass fraction of water using this reference facility is presented and sources of the uncertainty are identified. The results of the experiment on determination of the lower limit of the reproduction range for a unit water mass fraction are presented. We also present the results of comparisons regarding determination of the water mass fraction in crystalline hydrates obtained using the improved State primary standard and high-precision installations of the metrological and leading sectorial research institutes of the European countries. The results of developing a certified reference material of water mass fraction in sodium molybdate dihydrate ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ CRM UNIM 10911–2017 intended for metrological support of measurement instruments and measurement procedures based on thermo-gravimetric method are presented. Additional possibilities which result from the introduction of a new reference installation into the state primary standard of GET 173 are disclosed: identification and the quantification of non-water volatile components, adjustment of drying regimes both in laboratory and process conditions, determination of water content as one of the main impurities in estimating mass fraction of the main component of high-purity substances.

Keywords: reference installation; State primary standard; thermo-gravimetric analysis; mass spectrometry; chemically bound water; reference materials; comparisons.

В Российской Федерации прослеживаемость результатов определения воды в твердых и жидких веществах и материалах обеспечивается применением стандартных образцов и средств измерений утвержденных типов, прошедших поверку согласно поверочной схеме [1] с Государственным первичным эталоном единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2013.

Эталон был разработан и исследован в Уральском научно-исследовательском институте метрологии (ФГУП «УНИИМ») в период 2006 – 2008 гг. и утвержден в 2009 г. с наименованием «Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах» и присвоением номера ГЭТ 173–2008 [2].

В состав ГЭТ 173–2008 вошли эталонные установки, реализующие различные модификации термогравиметрического метода: высокотемпературная вакуумная сушка, воздушно-тепловая сушка, низкотемпературная вакуумная сушка, сушка в токе инертного газа, а также оборудование для измерения плотности методом Архимеда.

В период с 2011 по 2013 г. во ФГУП «УНИИМ» эталон был усовершенствован и утвержден с присвоением номера ГЭТ 173–2013 [3]. В его состав были включены эталонные установки, реализующие химические методы определения воды: высокотемпературная кулонометрия в тонкой пленке пентоксида фосфора, волюмо-

метрическое и кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера [4]. Результатами усовершенствования стали расширение диапазона измерений и включение в область применения эталона жидких веществ и материалов.

Особенностью физико-химических методов определения воды, положенных в основу эталонных установок ГЭТ 173–2013, является проведение двухстадийного анализа. На первом этапе происходит извлечение воды из матрицы материала либо путем нагревания и перевода воды в пар (для термогравиметрических установок и высокотемпературной кулонометрии), либо в результате растворения и экстракции (для метода Карла Фишера), а на втором — определение количества извлеченной воды. При использовании термогравиметрических методов воду определяют по «потере массы при нагреве», которая может быть обусловлена не только выделением воды, но и других летучих соединений, что приводит к завышенным результатам измерений. И, наоборот, заниженные результаты измерений могут быть получены вследствие неполного удаления воды в процессе сушки. Таким образом, для получения достоверных результатов определения воды, особенно при анализе веществ сложного состава, выбор режимов сушки должен сопровождаться идентификацией всех выделяющихся при нагревании соединений.

Задача четкой идентификации и установления химического состава выделяющихся при нагревании соединений является актуальной на стадии разработки и в процессе производства

высокоочищенных веществ в ряде отраслей промышленности, таких как электронная промышленность, приборостроение, авиационно-космическое машиностроение, оборонная промышленность, а также при анализе химических реактивов и фармацевтических препаратов. При оценке чистоты химических веществ определяют не только основное вещество, но и все содержащиеся примесные соединения. Одной из основных примесей, оказывающих крайне негативное воздействие как на физические, так и на эксплуатационные свойства создаваемых материалов, является вода. При этом важно не только определить общее содержание воды с высокой точностью, но и выделить в ее составе кристаллизационную воду. Однако рассмотренный выше двухстадийный характер определения воды, реализованный на эталонных установках ГЭТ 173–2013, ограничивает применение эталона для разделения механически, физико-химически и химически связанной (кристаллизационной) воды [5].

Задача поочередного выделения воды с различными энергиями связи, идентификации и, по возможности, определения выделяющихся отличных от воды летучих компонентов может быть решена с применением термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с масс-селективным детектированием (далее — ТГА/ДСК-МС), как это было сделано в работах [6 – 12]. При этом ТГА позволяет определять изменение массы образца под действием температуры, температурную стабильность образца и количество стадий разложения. ДСК дает возможность определять количество теплоты, необходимое для удаления из анализируемого материала летучих при заданной температуре компонентов, а также температуру и теплоту фазовых переходов. Наличие в системе ТГА/ДСК-МС масс-селективного детектора позволит идентифицировать выделяющиеся газы, в том числе, воду.

Настоящая статья посвящена результатам совершенствования ГЭТ 173 2013 путем включения в его состав дополнительной эталонной установки на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием.

Устройство и принцип действия эталонной установки, реализующей методы ТГА/ДСК-МС

В состав эталонной установки входят следующие средства измерений: синхронный термоанализатор STA 449 F5 Jupiter, квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 D Aëolos, весы аналитические I (специального) класса точности по

[13] CPA225D Sartorius, а также вспомогательные устройства, принадлежности и реактивы.

Синхронный термоанализатор STA 449 F5 Jupiter, объединяющий в себе функции дифференциального сканирующего калориметра и высокочувствительных аналитических весов, предназначен для синхронного определения калориметрических эффектов и изменения массы при нормальном давлении, в динамической и статической атмосферах. Конструктивно STA 449 F5 Jupiter выполнен в металлическом корпусе, на котором смонтирована высокотемпературная карбидо-кремниевая печь с верхней вертикальной загрузкой, оснащенная автоматическим подъемным устройством. Внутри корпуса термоанализатора расположены высокочувствительные весы в термостатированном кожухе, электронная схема управления и электрический привод подъемного устройства. Охлаждение и термостатирование встроенных высокочувствительных весов осуществляются при помощи воды, для поддержания заданной температуры которой используется термостат (охладитель с циркуляционной ванной и водяным фильтром). Кроме того, в STA 449 F5 Jupiter предусмотрена защита системы взвешивания от агрессивных сред и выделяющихся газов непрерывным продуванием азота.

STA 449 F5 Jupiter способен выполнять измерения в динамическом потоке газа, статической газовой атмосфере и вакууме. Для этого термоанализатор можно присоединять к баллону(нам) с газами или к генераторам газов через три встроенных регулятора расхода газов (один — для контроля расхода защитного газа и два — для контроля продувочных газов). Он также оснащен вакуумирующим устройством AutoVac, осуществляющими автоматическое вакуумирование и последующее заполнение прибора газом с помощью ротационного лопастного насоса.

Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C Aëolos предназначен для идентификации и определения компонентов газовой смеси, выделяющихся в процессе термогравиметрического анализа в режиме реального времени. QMS 403 C Aëolos снабжен источником с пересекающимися пучками для получения высокой линейности сигналов при низкой фрагментации молекул и детектором Channeltron (SEM-Secondary Electron Multiplier/ вторичный электронный умножитель) для быстрого и точного анализа данных. Вакуум создается двумя насосами: турбомолекулярным и мембранным, соединенными последовательно. Для удаления адсорбированных газов можно использовать функцию автоматического прогрева вакуумной емкости.

Основные технические характеристики установки представлены ниже:

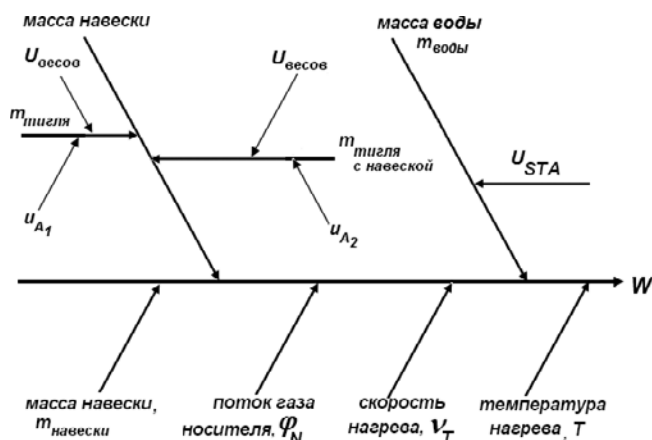


Рис. 1. Источники неопределенности при реализации метода ТГА/ДСК-МС

Диапазон показаний температур, °С. От 25 до 1600
 Скорость нагревания, °С/мин От 0,001 до 50
 Максимальный начальный вес (НПВ), г 35
 Дискретность показаний
 потери массы, г $1 \cdot 10^{-7}$
 Диапазон измерений удельной теплоты
 фазовых переходов, кДж/кг От 10 до 1000
 Продувочные газы (атмосфера
 в камере образца) Инертные,
 окислительные,
 восстановительные
 Ионизация электронным ударом, эВ 5 – 100
 Диапазон измеряемых атомных масс, а.е.м. 1 – 300

Метод воспроизведения массовой доли воды основан на термогравиметрическом анализе, результатом которого являются зависимости потери массы от температуры, называемые термическими кривыми или термограммами. В ходе анализа пары воды, выделяющиеся из анализируемой пробы под воздействием высокой температуры, переносятся газом-носителем (осушенным азотом) через систему сопряжения в ионный источник масс-спектрометра, где подвергаются бомбардировке пучком электронов. При этом молекулы распадаются на заряженные фрагменты. Вид и количество таких фрагментов, а также механизм распада молекул характеризуют определенное соединение. В анализаторе прибора за счет действия квадрупольного электрического поля происходит разделение ионов по отношению массы к заряду (m/z).

Значение массовой доли воды вычисляют по уравнению:

$$W = \frac{m_{\text{воды}}}{m_{\text{тигля + навески}} - m_{\text{тигля}}} \cdot 100 + \Delta^0 + \Delta\Pi, \quad (1)$$

где $m_{\text{тигля}}$ — масса тигля, мг; $m_{\text{тигля + навески}}$ — масса тигля с навеской, мг; $m_{\text{воды}}$ — масса воды на ТГ/МС (потеря массы при высушивании), мг;

Δ^0 — стандартная ошибка результатов определения воды, %; $\Delta\Pi$ — смещение, связанное с влиянием факторов, установленных методикой воспроизведения, %.

Результаты исследования метрологических характеристик

Метрологические характеристики эталонной установки на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, реализующей методы ТГА/ДСК-МС, при воспроизведении и передаче единицы массовой доли воды установлены при анализе кристаллогидратов с различным содержанием кристаллизационной воды, стандартных образцов утвержденного типа, высокочистых веществ, минерального сырья, пищевых продуктов и лекарственных средств.

Оценка неопределенностей воспроизведения единицы массовой доли воды с использованием эталонной установки была выполнена в соответствии с руководством [14]. Стандартную неопределенность типа А воспроизведения единицы массовой доли воды оценивали как среднеквадратическое отклонение результатов восьми независимых измерений, стандартную неопределенность типа В — с учетом источников неопределенности, представленных в виде диаграммы «причина – следствие» на рис. 1.

При расчете неопределенности определения массы тигля ($m_{\text{тигля}}$) и массы тигля с навеской ($m_{\text{тигля + навески}}$) учитывали расширенную неопределенность весов ($U_{\text{весов}}$) в соответствии с сертификатом калибровки, а также стандартные неопределенности типа А результатов измерений массы тигля (u_{A1}) и массы тигля с навеской (u_{A2}) на весах CPA225D Sartorius с дискретностью взвешивания 0,01 мг. При расчете неопределенности определения массы воды (потери массы при нагревании) учитывали расширенную неопределенность встроенных весов STA 449 F5 Jupiter (u_{STA}), обеспечивающих дискретность взвешивания 0,0001 мг. Для проведения калибровки встроенных весов использовали гири номинальной массой 0,2 и 0,5 мг, прослеживаемые к национальному первичному эталону массы Великобритании на основании сертификатов калибровки, выданных Национальным управлением по измерениям и регулированию Великобритании (National Measurement and Regulation Office — NMRO) [15]. Влияние факторов, установленных методикой воспроизведения — массы навески исследуемого вещества ($m_{\text{навески}}$), скорости потока газа носителя (φ_N), скорости нагрева (v_T), температуры нагрева (T) — оценивали путем проведения полнофакторного эксперимента [16] с вычис-

лением коэффициентов регрессии $b_1(m_{\text{навески}})$, $b_2(\varphi_N)$, $b_3(v_T)$, $b_4(T)$. Типичные вклады от различных источников в суммарную неопределенность результатов воспроизведения единицы массовой доли воды представлены на рис. 2.

Повышение точности осуществляется в основном за счет снижения неопределенности измерения массы воды (потери массы при высушивании) на встроенных весах термоанализатора STA 449 F5 Jupiter благодаря проведению описанной выше процедуры калибровки, выбора параметров измерения (времени, температуры и скорости нагрева, интенсивности потока газа-носителя), а также тщательной гомогенизации пробы и проведения большого количества параллельных измерений.

Для установления нижней границы диапазона воспроизведения единицы массовой доли воды с применением эталонной установки, реализующей методы ТГА/ДСК-МС, готовили искусственные смеси, состоящие из прокаленного песка, не имеющего в составе воды, с добавлением одного кристаллика дигидрата молибдата натрия (смесь № 1) и глюкозы (смесь № 2). Кристаллики отбирали с применением стереоскопического панкратического микроскопа (ОАО «ЛОМО», С.-Петербург). Значения массовой доли воды устанавливали с использованием данных, полученных двумя методами: термогравиметрическим (по потере массы) и масс-спектрометрическим (по площади пика иона с $m/z = 18$). Данные, представленные в табл. 1, демонстрируют согласованность результатов, полученных двумя методами.

Таким образом, введение эталонной установки, реализующей методы ТГА/ДСК-МС, позволило снизить нижнюю границу диапазона воспроизведения единицы массовой доли воды в 5 раз (с 0,005 до 0,001 %).

Метрологические характеристики усовершенствованного эталона ГЭТ 173–2013, установленные в результате проведенных исследований, приведены в табл. 2.

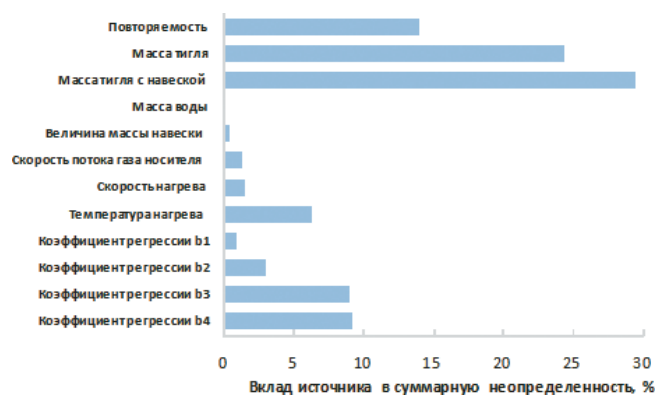


Рис. 2. Типичные вклады от различных источников в суммарную неопределенность результатов воспроизведения единицы массовой доли воды

Результаты международных сличений

В период 2014 – 2016 гг. ФГУП «УНИИМ» принял участие в выполнении научно-исследовательской темы ЕВРАМЕТ SRT-s23 «Метрология влажных материалов» (MetefNet), основными участниками которой являлись метрологические и ведущие отраслевые институты европейских стран: NPL и LGC (Великобритания), DTI (Дания), BRML (Румыния), UME (Турция), UT (Эстония), INRiM (Италия), MIKES (Финляндия) и др. Объектами сличений были выбраны кристаллогидраты: моногидрат α -D-лактозы, гексагидрат сукцината натрия и моногидрат оксалата кальция со значениями массовой доли воды 5, 12 и 40 % соответственно. В качестве примера на рис. 3 представлены результаты определения

Таблица 1. Результаты воспроизведения единицы массовой доли воды в искусственных смесях

Объект	Масса навески, мг	Массовая доля воды, %	
		ТГ	МС
Смесь № 1	418,818	0,0039	0,0040
Смесь № 2	484,818	0,0018	0,0012

Таблица 2. Метрологические характеристики первичного эталона

Наименование характеристики	Диапазон		Относительная стандартная неопределенность типа A, u_{A0} , %	Относительная стандартная неопределенность типа B, u_{B0} , %	Относительное среднеквадратическое отклонение S_0 , %	Относительная неисключенная систематическая погрешность, θ_0 , %
Массовая доля воды, %	0,001 – 0,1	I	3,0 – 0,6	2,0 – 0,6	3,0 – 0,6	4,0 – 1,2
	0,1 – 100,0	II	0,6 – 0,01	0,6 – 0,015	0,6 – 0,01	1,5 – 0,04
Массовая концентрация воды, кг/м ³	0,05 – 1,0	I	3,0 – 0,6	2,0 – 0,6	3,0 – 0,6	3,0 – 1,2
	1,0 – 900	II	0,6 – 0,01	0,6 – 0,2	0,6 – 0,01	1,5 – 0,5
Молярная концентрация воды, моль/дм ³	$2,0 \cdot 10^{-3}$ – 0,05	I	3,0 – 0,6	2,0 – 0,6	3,0 – 0,6	3,2 – 1,2
	0,05 – 55,5	II	0,6 – 0,2	0,6 – 0,2	0,6 – 0,2	1,2 – 0,4

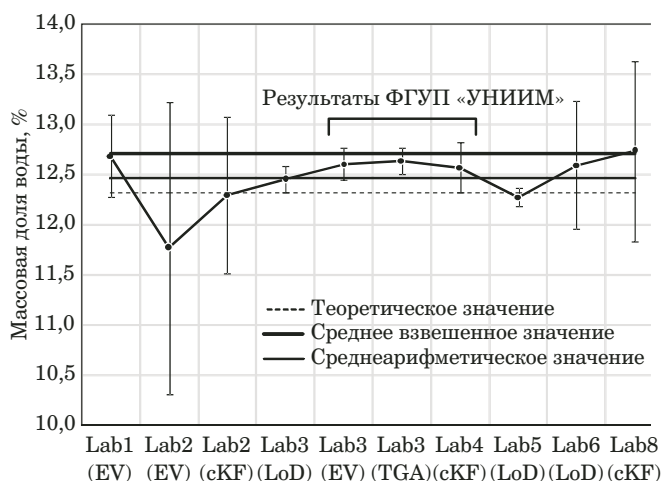


Рис. 3. Результаты определения воды в моногидрате оксалата кальция, полученные при сличениях MetefNet различными методами

воды в моногидрате оксалата кальция, полученные при сличениях MetefNet различными методами: высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора (EV), титрованием по Карлу Фишеру (сKF), высокотемпературной сушки (LoD), термогравиметрии с масс-спектрометрическим детектированием (TGA).

Результаты сличений являются положительными. Результаты для других кристаллогидратов рассмотрены в работе [17].

Разработка стандартного образца

В 2017 г. ФГУП «УНИИМ» разработал стандартный образец массовой доли воды в дигид-

рате молибдата натрия ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ СО УНИИМ) ГСО 10911–2017. В качестве материала стандартного образца был выбран дигидрат молибдата натрия с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %. Массовую долю воды устанавливали с использованием эталонной установки на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, реализующей методы ТГА/ДСК-МС, совместно с эталонной установкой воздушно-тепловой сушки. Метрологические характеристики ГСО 10911–2017 приведены ниже:

Интервал допускаемых значений	
массовой доли воды, %	14,70 – 15,00
Границы допускаемых значений	
абсолютной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95$, %	$\pm 0,10$
Расширенная неопределенность	
аттестованного значения	
(коэффициент охвата $k = 2$), %	0,10

В паспорте на стандартный образец (срок годности экземпляра — 12 месяцев) в качестве дополнительных сведений представлены кривые потери массы (температура начала выделения воды — 117,5 °С, температура максимального выделения — 133,8 °С, температура прекращения выделения воды — 200 °С), ионного тока с массовым числом $m/z = 18$ и теплового эффекта процесса, полученные при установлении метрологических характеристик партии стандартного образца (рис. 4).

ГСО 10911–2017 предназначен для испытаний в целях утверждения типа, поверки и калиб-

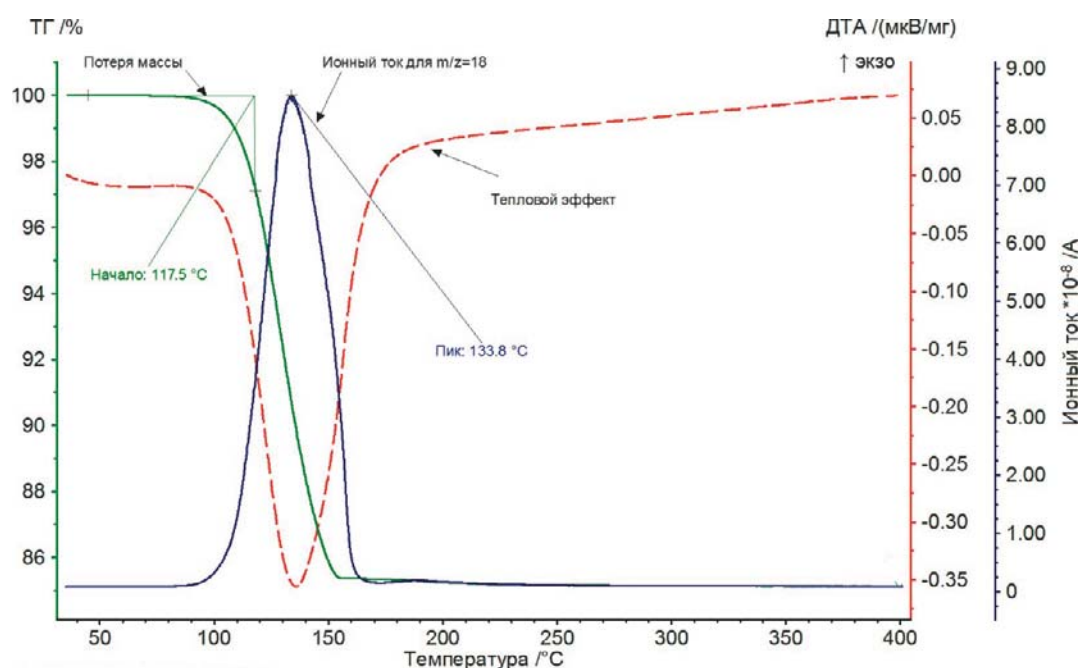


Рис. 4. Зависимости потери массы, ионного тока ($m/z = 18$) и теплового эффекта процесса сушки от температуры для ГСО 10911–2017

ровки средств измерений, аттестации и контроля показателей точности методик измерений, основанных на использовании термогравиметрического метода.

Таким образом, введение в состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2013 эталонной установки на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, реализующей ТГА/ДСК-МС, предоставляет следующие дополнительные возможности:

расширение диапазона воспроизведения единицы массовой доли воды с 0,005 до 0,001 %;

идентификация и определение отличных от воды летучих компонентов;

корректировка режимов сушки как в лабораторных условиях, так и в ходе технологического процесса;

разработка новых методик измерений;

определение воды (в том числе, кристаллизационной) как одной из основных примесей при оценке массовой доли основного компонента высокочистых веществ, химических реактивов и фармацевтических препаратов;

проведение испытаний стандартных образцов с получением дополнительных сведений о термической стабильности анализируемого вещества, тепловом эффекте процесса сушки и выделяющихся при нагревании соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 8.630–2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания влаги в твердых веществах и материалах. — М.: Стандартинформ, 2014. — 12 с.
- Горшков В. В., Коряков В. И., Медведевских М. Ю., Медведевских С. В. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах / Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24 – 27.
- Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Карпов Ю. А. Общие подходы к оценке неопределенности результатов воспроизведения единиц содержания воды в твердых веществах и материалах / Измерительная техника. 2015. № 8. С. 65 – 70.
- Митчелл Дж., Смит Д. Акваметрия. — М.: Химия, 1980. — 600 с.
- Ребиндер П. А. Физико-химическая механика дисперсных структур. — М.: Наука, 1966 — 399 с.
- Redman-Furey N., Poiesz K., Miller J., Grundner C. An evaluation of primary water standards by TG/DTA and vapor sorption analysis / J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. Vol. 102. N 2. P. 633 – 639.
- Kociba K. J., Gallagher P. K. A study of calcium oxalate monohydrate using dynamic differential scanning calorimetry and other thermoanalytical techniques / Thermochem. Acta. 1996. Vol. 282 – 283. P. 277 – 296.
- Matejtschuk P., Duru C., Malik K., et al. Use of thermogravimetric analysis for moisture determination in difficult lyophilized biological samples / American J. Anal. Chem. 2016. N 7. P. 260 – 265.

- Vuataz G., Meunier V., Andrieux J. C. TG-DTA approach for designing reference methods for moisture content determination in food powders / Food Chem. 2010. Vol. 122. N 2. P. 436 – 442.
- Kimihiko Y., Yasuhide T. Water content using karl-fisher aquametry and loss on drying determinations using thermogravimeter for pesticide standard materials / J. Health Sci. 2004. Vol. 50. N 2. P. 142 – 147.
- Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Соби-на Е. П., Горшков В. В. Дополнительные исследования источников неопределенности результатов измерений массовой доли влаги в зерне и зернопродуктах с помощью ГЭТ 173–2008 в рамках подготовки к ключевым сличениям / Измерительная техника. 2012. № 9. С. 66 – 69.
- Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Сергеева А. С., Звягинцев Н. И. Стандартный образец моногидрата оксалата кальция / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 62 – 66.
- ГОСТ OIML R 76-1-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания. — М.: Стандартинформ, 2013. — 133 с.
- Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях»: руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. — С.-Петербург: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 141 с.
- <https://www.gov.uk/government/organisations/national-measurement-and-regulation-office>.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
- Heinonen M., Bell S., Choi B. I., et al. New primary standards for establishing SI traceability for moisture measurements in solid materials / Int. J. Thermophys. 2018. Vol. 39. P. 20.

REFERENCES

- RF State Standard 8.630–2013. State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for measuring of moisture content of firm and loose materials. — Moscow: Standartinform, 2014. — 12 p. [in Russian].
- 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 / Measur. Tech. 2010. Vol. 53. N 4. P. 386 – 390.
- Medvedevskikh S. V., Medvedevskikh M. Yu., Karpov Yu. A. General approaches to the estimation of uncertainty in the results of reproducing units of water content in solids and materials / Measur. Tech. 2015. Vol. 58. N 8. P. 926 – 933.
- Mitchell J., Smith D. Aquametry. Part I. A treatise on methods for the determination of water. — New York: John Wiley & Sons, 1977. — 632 p.
- Rebinder P. A. Physicochemical mechanics of dispersed structures. — Moscow: Nauka, 1966 — 399 p. [in Russian].
- Redman-Furey N., Poiesz K., Miller J., Grundner C. An evaluation of primary water standards by TG/DTA and vapor sorption analysis / J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. Vol. 102. N 2. P. 633 – 639.
- Kociba K. J., Gallagher P. K. A study of calcium oxalate monohydrate using dynamic differential scanning calorimetry and other thermoanalytical techniques / Thermochem. Acta. 1996. Vol. 282 – 283. P. 277 – 296.
- Matejtschuk P., Duru C., Malik K., et al. Use of thermogravimetric analysis for moisture determination in difficult lyophilized biological samples / American J. Anal. Chem. 2016. N 7. P. 260 – 265.
- Vuataz G., Meunier V., Andrieux J. C. TG-DTA approach for designing reference methods for moisture content determination in food powders / Food Chem. 2010. Vol. 122. N 2. P. 436 – 442.
- Kimihiko Y., Yasuhide T. Water content using karl-fisher aquametry and loss on drying determinations using thermogravimeter for pesticide standard materials / J. Health Sci. 2004. Vol. 50. N 2. P. 142 – 147.

11. **Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Gorshkov V. V.** Additional studies of sources of uncertainty of results of measurement of mass fraction of moisture in grain and grain products by means of get 173 – 2008 as part of preparation for key comparisons / *Measur. Tech.* 2012. Vol. 55. N 9. P. 1102 – 1107.
12. **Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V., Sergeeva A. S., Zvyagintsev N. I.** Standard samples of calcium oxalate monohydrate / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 12. P. 62 – 66 [in Russian].
13. OIML R 76-1:2006 Non-automatic weighing instruments. Part 1. Metrological and technical requirements. Tests. — Paris: International Organization of Legal Metrology, 2006. — 144 p.
14. EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement. — London: Laboratory of the Government Chemist, 2000. — 121 p.
15. <https://www.gov.uk/government/organisations/national-measurement-and-regulation-office>.
16. **Doerffel K.** Statistics in analytical chemistry. — Moscow: Mir, 1994. — 268 p. [Russian translation].
17. **Heinonen M., Bell S., Choi B. I., et al.** New primary standards for establishing SI traceability for moisture measurements in solid materials / *Int. J. Thermophys.* 2018. Vol. 39. P. 20.