

УДК 006.9:53.089.68:543.275.1

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ОБЛАСТИ ВЛАГОМЕТРИИ (обзор)

© М. Ю. Медведевских, А. С. Сергеева, М. П. Крашенинина¹

Статья поступила 8 октября 2014 г.

Представлен обзор существующих типов стандартных образцов в области влагометрии как в России, так и в других странах. Рассмотрены основные проблемы, возникающие при создании и применении стандартных образцов в области влагометрии, а также перспективы их дальнейшей разработки.

Ключевые слова: стандартные образцы; влагометрия.

Вода содержится в подавляющем большинстве веществ и материалов и оказывает существенное влияние на их свойства, поэтому точность и правильность измерения ее содержания имеют важное практическое значение. В частности, результаты измерения содержания воды (влаги) используют в международной торговле для проверки соответствия веществ и материалов техническим требованиям или нормам законодательства, определения товарной массы партии, установления сортности, квалификации, а следовательно, и стоимости. В связи с этим на первый план выходят проблема доверия к результатам измерений, требования к точности и качеству.

Согласно Руководству [1] одним из основных способов реализации прослеживаемости результата измерений в аналитической химии, особенно в области влагометрии, является использование подходящих по матрице стандартных образцов (СО). Настоящий обзор посвящен истории и специфике разработки СО с аттестованным значением массовой доли воды (влаги) в России. Рассмотрена номенклатура существующих типов стандартных образцов в области влагометрии как в России, так и в других странах, описаны основные проблемы, возникающие при их создании и применении, а также перспективы их дальнейшей разработки.

В России одним из ведущих предприятий-производителей СО с аттестованным значением массовой доли воды (влаги) является Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»). Оно является хранителем Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2013 (далее — ГЭТ 173), а также разработчиком стандарта на Государственную поверочную схему для средств измерений содержания влаги [2].

Первые СО с аттестованным значением влажности были разработаны в середине 70-х годов двадцатого века группой сотрудников Свердловского филиала ВНИИМ (в настоящее время ФГУП «УНИИМ») под руководством В. Г. Романова для метрологического обеспечения емкостных (диэлькометрических) влагомеров зерна. Они представляли собой СО — имитаторы влажности зерна — вещества на основе эпоксидных компаундов с неорганическими наполнителями, которые не содержали воду, но воспроизводили физические параметры вещества, информативные для данного типа влагомера. СО-имитаторы были защищены пионерским изобретением 549724 и внесены в Госреестр средств измерений под номерами ГСО 713–75, 714–75, 715–75 [3, 4]. В 1980 – 1990 гг. этой же группой совместно с ведущими НИИ министерств и ведомств были разработаны средства поверки диэлькометрических влагомеров (ГСО 2005–2008–81; ГСО 2445–2447–81; ГСО 2184–2185–82; ГСО 2289–2290; ГСО 2291–2292–82; ГСО 4334–4336–2009) и ЯМР-анализаторов (ГСО 2108–2110–89; ГСО 2468–82; ГСО 3107–3112–84).

Технология изготовления СО-имитаторов представляет сложную и в ряде случаев — дорогостоящую задачу. Однако высокая временная стабильность, удобство в эксплуатации делает их незаменимыми при поверке поточных влагомеров в технологических линиях, где непрерывно измеряется влажность больших объемов и масс. Данные СО «привязаны» к физическому методу и должны иметь физическую величину (диэлектрическую проницаемость, время релаксации, оптическую плотность и др.), соответствующую измеряемому веществу, а также конструкцию, отвечающую типу датчика прибора, для поверки которого он предназначен.

В начале 90-х годов в связи с появлением на Российском рынке большого количества приборов нового поколения, основанных на методах ИК-сушки, а также на физических и физико-химических методах, предусматривающих запрессовку, дробление, размол мате-

¹ ФГУП «Уральский НИИ метрологии», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: lab241@uniim.ru

риала, начали разрабатываться СО на основе натуральных веществ. К достоинствам СО натуральных веществ относятся сравнительно простые способы изготовления, универсальность, их можно применять при поверке СИ, основанных на различных физических и физико-химических методах. К недостаткам следует отнести малую временную стабильность (ограниченный срок действия).

Всего в ФГУП «УНИИМ» в период с 1980 по 2014 г. для метрологического обеспечения испытаний, выпуска и эксплуатации влагомеров твердых и сыпучих веществ и материалов был разработан и утвержден 41 тип СО, из них действующие по состоянию на 2014 г. — 14, которыми оснащаются государственные центры метрологии, а также метрологические службы предприятий-производителей и потребителей [5–9].

К выпускаемым типам СО-имитаторов, разработанных с участием ФГУП «УНИИМ», относятся стандартные образцы масличности и влажности масличных культур (ГСО 3107-3112–84). СО натуральных веществ, разработанные ФГУП «УНИИМ», представлены в табл. 1.

СО натуральных веществ изготавливаются по специальным методикам, применительно к каждому материалу. Значения аттестуемых характеристик и характеристик погрешности устанавливаются с применением ГЭТ 173 или рабочих эталонов и тем самым обеспечивается их метрологическая прослеживаемость.

Большинство СО (табл. 1), а также ГСО 3107–3112–84 имеют статус межгосударственных стандартных образцов (МСО) и допускаются к применению без ограничений в Азербайджанской Республике, Республике Армения, Республике Беларусь, Республике Казахстан, Кыргызской Республике, Республике Молдова, Республике Таджикистан, Туркменистане, Республике Узбекистан, Украине.

Другими типами СО с характеристиками содержания воды в твердых веществах являются стандартные образцы объемного влагосодержания карбонатных горных пород (комплект НК) ГСО 2108–81 – 2110–81, разработанный совместно ОАО НПП «ВНИИГИС», ОАО НПФ «Геофизика», ООО «Газпром геофизика», а также СО массовой доли воды в моногидрате три-

оксида урана (МТУ) ГСО 10061–2011, выпускаемый ОАО «УЭХК» [10].

Большую группу СО, используемых в области влагометрии (более 25 утвержденных типов), составляют жидкие на основе органических жидкостей, нефти и нефтепродуктов [11]. Основными производителями таких СО являются ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», ООО «Экохим», ООО «Нефть-Стандарт», АНО НПО «ИНТЕГРСО», ЗАО «Сибтехнология», ООО «Петроаналитика». Аттестованные значения массовой доли воды для данных СО установлены одним из трех способов: по процедуре приготовления, с использованием аттестованной методики измерений, по результатам межлабораторных испытаний.

Всего в Государственном реестре представлено около 50 утвержденных типов СО в области влагометрии.

Номенклатура СО в области влагометрии в зарубежных странах

Обзор научной литературы и каталогов ведущих производителей выявил проблему дефицита СО, необходимых для контроля измерений содержания влаги/воды. Количество имеющихся типов СО крайне ограничено, и они имеют очень узкую область применения с точки зрения как матричных материалов, так и методов, для которых они могут быть использованы. По данным опроса, проведенного Национальной физической лаборатории Великобритании [12] среди 66 представителей промышленных предприятий и научно-исследовательских учреждений, основными причинами неудовлетворенности существующими типами СО с аттестованным значением массовой доли влаги/воды являются их непригодность для применяемого типа средства измерений (50 % опрошенных), отсутствие СО с матрицей, схожей с анализируемыми веществами и материалами (43 %), низкие стабильность и срок годности (25 %).

Номенклатура имеющихся в продаже зарубежных СО включает в себя следующие группы веществ и материалов: пищевое сырье, продукты питания и корма, органические жидкости, нефть и нефтепродукты, биотопливо. Отдельно можно выделить коммерческие

Таблица 1. ГСО характеристик содержания воды в твердых веществах

Номер п/п	Наименование СО	Диапазон аттестуемых содержаний воды, %	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения, %
1	ГСО 8837–2006 влажности пиломатериалов	6,0 – 18,0	0,8 – 1,0
2	ГСО 8989–2008 массовой доли влаги зерна 1-го разряда	7,0 – 18,0	0,1
3	ГСО 8990–2008 массовой доли влаги зерна 2-го разряда	7,0 – 25,0	0,2 – 0,3
4	ГСО 9563–2010 состава молока сухого (АСМ-1)	2,0 – 5,0	0,15
5	ГСО 9564–2010 массовой доли влаги в продуктах переработки зерна	7,0 – 16,0	0,2
6	ГСО 9734–2010 состава зерна и продуктов его переработки	7,0 – 25,0	0,2 – 0,3
7	ГСО 10148–2012 массовой доли влаги в сухих молочных продуктах	2,0 – 10,0	0,08 – 0,12

Таблица 2. СО пищевых продуктов с аттестованным значением влажности

Обозначение	Матрица	Страна-изготовитель	Аттестованное значение влажности, %	Расширенная неопределенность ($k = 2$), %
ERM-BB501	Обработанное мясо	Великобритания	61,8	7
LGC 7103	Бисквит	—«—	2,88	0,76
LGC 7104	Стерилизованные сливки	—«—	70,2	0,8
LGC 7105	Рисовый пудинг	—«—	71,3	1
LGC 7107	Торт	—«—	25,9	1,2
LGC 7173	Корм для птиц	—«—	12,3 (12,4)	0,3
	Рапсовое масло — содержание масла:			
BCR-446	низкое	Бельгия	7,01*	0,07*
BCR-447	среднее	—«—	7,42*	0,07*
BCR-448	высокое	—«—	7,68*	0,07*
BCR-563	Пшеничная мука	—«—	13,95	0,04

* Массовая доля влаги и летучих веществ и ее неопределенность, %.

Таблица 3. Стандартные образцы органических жидкостей

Обозначение	Состав образца	Страна-изготовитель	Аттестованное значение массовой доли воды, мг/г	Расширенная неопределенность ($k = 2$), мг/г
SRM 2890	Насыщенный водой 1-октанол	США	47,3 (39,24)*	1,0 (0,85)*
GBW 13511	То же	Китай	47,6	0,9
GBW 13512	Бутанол, ксилол, пропиленкарбонат	Китай	10,01	0,13
GBW 13513	Ксилол, пропиленкарбонат	Китай	1,067	0,024
GBW 13514	Ксилол	Китай	0,139	0,012
RM 8509	Метанол	США	93	13
RM 8510	—«—	США	325	14

* Объемная доля воды и ее неопределенность, %.

стандарты содержания воды, выпускаемые фирмами-производителями реактивов для титрования по Карлу Фишеру. Краткая характеристика СО, принадлежащих каждой из перечисленных групп измерений, представлена ниже.

Кроме того, для таких групп СО, как биологические ткани (например, SRM 1566b ткань устрицы, SRM 1946 ткань рыбы Верхнего озера), горные породы и руды (CCU-1d медный концентрат, CZN-4, цинковый концентрат, SY-4 диорит, Канада) значение массовой доли воды/влаги указывается в сертификате только лишь в качестве дополнительного или справочного.

СО пищевого сырья, продуктов питания и кормов. Содержание влаги является одним из основных показателей качества пищевого сырья, продуктов питания и кормов, влияющих на их внешний вид, вкус и устойчивость при хранении. Кроме того, значение влажности необходимо, чтобы рассчитать другие характеристики продукта, например, массовые доли белка, жира, содержание микроэлементов. Перечень СО пищевых продуктов с аттестованным значением влажности представлен в табл. 2.

В качестве методов аттестации для СО, перечисленных в табл. 2, используются различные модификации термогравиметрического метода — сушка: микроволновая, вакуумная, воздушно-тепловая. В качестве

аттестованного значения в таких СО приводится величина влажности, рассчитанная по потере массы образца в определенных условиях и представляющая собой, как правило, суммарное содержание воды и других летучих при повышенной температуре компонентов. Поэтому при анализе таких СО с помощью высоко-селективного по отношению к воде метода титрования по Карлу Фишеру, как показано, например, в работах [13, 14], измеренное значение массовой доли воды будет не совпадать с указанным в сертификате.

Недостатком СО пищевых продуктов является низкая стабильность, обуславливающая ограниченный срок годности (до 12 месяцев), необходимость хранения при пониженной температуре, невозможность повторного использования.

СО органических жидкостей (табл. 3) используют для валидации методик измерений и калибровки средств измерений, основанных на методах кулонометрического и волюмометрического титрования по Карлу Фишеру.

Ведущее место в сопоставимости результатов измерений, полученных методом титрования по Карлу Фишеру, принадлежит СО SRM 2890, разработанному Национальным институтом стандартов и технологий США (НИСТ) [15]. СО представляет собой насыщенный водой 1-октанол, расфасованный по 2 мл в стеклянные ампулы. Аттестованное значение СО, указан-

Таблица 4. Стандарты содержания воды

Содержание воды	Примеры коммерческих стандартов воды	Метод, для которого используется стандарт
5 – 30 ppm	HYDRANAL-Water Standard oil MERCK APURA Water standard oil	Кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру в маслах и нефти
0,01 %	HYDRANAL-Water Standard 0.1 MERCK APURA water standard 0,01 %	Кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру
0,1 %	HYDRANAL-Water Standard 1 MERCK APURA water standard 0,1 %	
1,0 %	HYDRANAL-Water Standard 10.0 MERCK APURA water standard 1 % MERCK APURA Water standard oven 1 %	Волюмометрическое титрование по Карлу Фишеру Титрование по Карлу Фишеру с сушильной печью
5 мг/мл	HYDRANAL-Standard 5.00 MERCK APURA Water standard 5 mg/ml HYDRANAL-Water-in methanol-Standard 5.00	Волюмометрическое титрование по Карлу Фишеру
5 %	HYDRANAL-Water Standard KF-Oven 140 – 160 °C	Титрование по Карлу Фишеру с сушильной печью
5,55 %	HYDRANAL-Water Standard KF-Oven 220 – 230 °C	
15,66 %	HYDRANAL-Standard-Sodium tartrate dehydrate	Волюмометрическое титрование по Карлу Фишеру
10,00 мг	Fastrate™ volumetric 10 mg tablets	Стандартизация титра при волюмометрическом титровании по Карлу Фишеру

ное в табл. 3, определено путем обработки результатов измерений, полученных НИСТ как при кулонометрическом, так и волюмометрическом титровании, а также данных межлабораторного эксперимента с участием 15 лабораторий. Аттестованное значение является постоянным в интервале температур от 10 до 30 °С.

Коммерческие стандарты содержания воды. Стандарты содержания воды, выпускаемые фирмами-производителями реактивов для титрования по Карлу Фишеру, необходимы для стандартизации титра реактива Карла Фишера, проверки работоспособности реагентов, контроля правильности и точности результатов анализа. По сравнению с аттестованными СО они имеют более низкую стоимость. В табл. 4 представлены примеры стандартов содержания воды серии HYDRANAL и MERCK APURA, выпускаемые соответственно фирмами Sigma-Aldrich (США) и Merck (Германия).

Жидкие стандарты содержания воды расфасованы в стеклянные ампулы под аргоном. Срок годности — 5 лет. Значение массовой доли воды в этих образцах является прослеживаемым к SRM 2890.

Твердые стандарты представляют собой кристаллогидраты неорганических солей (моногидрат цитрата калия, дигидрат тартрата натрия) и содержат определенное количество химически связанной воды.

СО нефти, нефтепродуктов, биотоплива. Содержание воды является одним из основных показателей качества и безопасности нефти, нефтепродуктов, смазочных масел и биотоплива. Так, например, присутствие воды в топливе ведет к коррозии двигателей внутреннего сгорания и топливных баков, а при значительном превышении ее допустимых концентраций может произойти разделение топлива на фазы. Наличие воды в трансформаторном масле ухудшает электроизоляционные свойства и может привести к короткому замыканию трансформаторов [16].

Сложность установления аттестованного значения массовой доли воды в СО нефти и нефтепродуктов с

Таблица 5. СО модифицированного бензина, разработанные НИСТ

Обозначение	Массовая доля воды, $\times 10^{-2}$ г/г	95 %-ный доверительный интервал, $\times 10^{-2}$ г/г
SRM 2294	0,009	0,008 – 0,010
SRM 2295	0,009	0,008 – 0,010
SRM 2296	0,018	0,017 – 0,019
SRM 2297	0,082	0,081 – 0,084

помощью кулонометрического титрования по Карлу Фишеру заключается в наличии в нефти веществ, например, меркаптанов и соединений серы, которые вступают в побочные реакции с реактивом Карла Фишера, в результате чего измеренное значение массовой доли воды является завышенным. В связи с этим в НИСТ была разработана эталонная установка кулонометрического титрования, позволяющая учитывать влияние побочных реакций и вводить соответствующую поправку в измеренное значение [17].

В табл. 5 – 6 представлены сведения о СО состава нефти и нефтепродуктов, разработанные НИСТ. Данные табл. 6 демонстрируют наличие значительных расхождений значений массовой доли воды в СО, полученных при аттестации разными методами. Для SRM 2721 разница между значением, полученным при межлабораторных испытаниях по методу Карла Фишера, и величины массовой доли воды, установленной на эталонной установке с соответствующими поправками на протекание побочных реакций, составляет восемь раз [17].

В последнее время в связи с развитием альтернативных видов топлива началась разработка СО биотоплива, имеющих аттестованное значение массовой доли воды, полученное с использованием как волюмометрического, так и кулонометрического титрования по Карлу Фишеру. СО биоэтанола были разработаны Национальным метрологическим институтом Японии [НМИ (NMIJ CRM 8301-а, массовая доля воды (1688 ± 28) мг/кг] [18] и НМИ Бразилии (массовая доля воды

Таблица 6. Массовая доля воды в СО сырой нефти и трансформаторного масла, разработанных НИСТ, установленная различными методами, мг/кг

Метод определения массовой доли воды	Наименование СО		
	сырая нефть		влага в трансформаторном масле
	SRM 2721	SRM 2722	RM 8506a
Межлабораторный эксперимент в соответствии с ASTM В 4377, ASTM В 4928	941 ± 16	104 ± 6	21,2 ± 1,7
Эталонная кулонометрическая установка НИСТ:			
с учетом поправки на побочные реакции	134 ± 18	99 ± 6	12,1 ± 1,9
без учета поправки на побочные реакции	—	—	18,3 ± 1,9
Эталонная волюмометрическая установка НИСТ	—	—	34,5 ± 2,2

3,65 ± 0,11 мг/г) [19]. В настоящее время ведутся работы по разработке двух СО биоэтанольного и биодизельного топлива в рамках проекта BIOREMA (СО характеристик биотоплива), в которых принимают участие НМИ Европы и НИСТ США [20].

Перспективы развития СО в области влагометрии

В 2013 г. в рамках Европейской ассоциации национальных метрологических институтов EURAMET стартовал проект «Метрология влагометрии в материалах» [21] от России в этой работе участвует ФГУП «УНИИМ». Одной из задач этого проекта является разработка новых или совершенствование существующих СО, прослеживаемых к системе СИ. СО должны обладать улучшенными характеристиками стабильности, быть применимыми для контроля результатов измерения содержания воды в различных материалах и/или для разных методов измерений. Это будет достигнуто за счет как использования новых материалов для создания СО, так и совершенствования методов аттестации и представления результатов.

Материалы-кандидаты для создания СО содержания воды должны соответствовать следующим требованиям: высокая стабильность, удобство применения, доступность и высокая чистота, применимость для различных методов измерений, возможность количественного отделения воды, находящейся в различных химических связях. К другим критериям можно отнести возможности аттестации для СО воды других характеристик состава, а также использования СО для перспективных областей промышленности. Примерами материалов, отвечающих перечисленным критериям, являются кристаллогидраты неорганических солей, наполнители или основы для фармацевтических препаратов (например, лактоза), а также существующие типы СО, в которых массовая доля воды на данный момент не аттестована.

При установлении метрологических характеристик СО с целью разделения воды и других летучих при повышенной температуре компонентов будут привлекаться различные методы измерения: модификации термогравиметрических методов, ТГА-анализ, сопряженный с масс-спектрометрическими измере-

ниями, кулонометрический метод титрования по Карлу Фишеру, метод высокотемпературной кулонометрии. Особое внимание при разработке будет уделяться установлению прослеживаемости аттестованного значения СО к системе СИ и оценки ее неопределенности, в частности, будут оценены вклады в неопределенность, связанные с определением конечной точки высушивания и восстановлением влагосодержания за счет окружающего воздуха.

Таким образом, выявлена проблема дефицита СО, необходимых для контроля измерений содержания влаги/воды. Номенклатура СО в области влагометрии как в России, так и в других странах ограничена в основном следующими группами СО: пищевые продукты, продовольственное сырье и корма, органические жидкости, нефть и нефтепродукты.

Основными проблемами СО в области влагометрии являются зависимость аттестованного значения от применяемого метода измерений и низкая стабильность СО.

Перспективы развития СО содержания воды направлены на поиск материалов, обладающих улучшенными характеристиками стабильности и являющихся универсальными для контроля результатов измерения содержания воды в различных материалах и/или для разных методов измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». Изд. 2-е. 2000. — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 141 с.
2. ГОСТ Р 8.681–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания влаги в твердых веществах и материалах. — М.: Изд-во стандартов. — 12 с.
3. Романов В. Г., Запорожец А. С., Левинсон А. М., Тюрин Ю. Н., Коряков В. И. Имитатор влажного зерна для проверки влагомеров / Открытия, изобретения, промышленные образцы, товарные знаки. 1977. № 9. С. 161.
4. Запорожец А. С. Стандартные образцы для проверки емкостных влагомеров зерна / Измерительная техника. 1976. № 7. С. 58 – 59.
5. Медведевских М. Ю., Запорожец А. С. Стандартные образцы в Государственной поверочной схеме для средств измерений массовой доли влаги в твердых веществах и материалах / Стандартные образцы. 2010. № 2. С. 10 – 15.

6. **Коряков В. И., Запорожец А. С., Парфенова Е. Г., Гушина М. О.** Стандартные образцы влажности пиломатериалов в системе контроля качества древесины и пилопродукции / Стандартные образцы. 2010. № 2. С. 27 – 31.
7. **Коряков В. И., Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Парфенова Е. Г., Собина Е. П.** Разработка стандартных образцов массовой доли влаги и белка в зерне и зернопродуктах / Измерительная техника. 2011. № 10. С. 62 – 65.
8. **Крашенинина М. П., Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Неудачина Л. К., Собина Е. П.** Оценка метрологических характеристик стандартного образца состава молока сухого с использованием первичного и вторичного государственных эталонов / Измерительная техника. 2013. № 9. С. 67 – 71.
9. **Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Сергеева А. С., Звягинцев Н. И.** Стандартный образец моногидрата оксалата кальция / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. № 12. С. 62 – 66.
10. **Сапрыгин А. В., Голик В. М., Трепачев С. А., Герасимович Н. Г., Якубовская Е. В.** Исследование свойств моногидрата триоксида урана для разработки стандартного образца состава триоксида урана, аттестованного по массовой доле воды / Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. № 1. С. 102 – 110.
11. **Конопелько Л. А., Рожнова М. С.** Метрология физико-химических измерений. — СПб.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2011. — 580 с.
12. **Carroll P. A., Bell S. A.** Consultation on the use of certified reference materials for the calibration of moisture measurement instrumentation. NPL REPORT. 2012. — 26 p.
13. **Yazgan S., Bernreuter A., Ulberth F., Isengaed H.-D.** Water an important parameter for the preparation and proper use of certified reference materials / Food Chemistry. 2006. Vol. 96. N 3. P. 411 – 417.
14. **Kestens V., Conneely P., Bernreuther A.** Vaporization coulometric Karl Fischer titration: A perfect tool for water content determination of difficult matrix reference materials / Food Chemistry. 2008. Vol. 106. P. 1454 – 1459.
15. **Margolis S. A., Levenson M.** Certification by the Karl Fischer method of the water content in SRM 2890, Water Saturated 1-Octanol, and the analysis of associated interlaboratory bias in the measurement process / Fresenius J. Anal. Chem. 2000. Vol. 367. P. 1 – 7.
16. **Липштейн Р. А., Шахнович М. И.** Трансформаторное масло. — 3-е изд. перераб. и доп. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 296 с.
17. **Margolis S. A., Hagwood Ch.** The determination of water in crude oil and transformer oil reference materials / Anal. Bioanal. Chem. 2003. Vol. 376. P. 260 – 269.
18. **Inagaki S., Numata M., Hanari N., Iwasawa R., Matsuo M., Kato K.** Characterization of certified reference material for the quantification of water in bioethanol / Anal. Sci. 2012. Vol. 28. P. 1089 – 1095.
19. **Rodrigues J. M., Guimarrés E. F., Sousa M. V. B., Silva V. F., Fraga I. C. S., Souza V., Cunha V. S.** Certified reference material to water content determination in bioethanol fuel / Quim. Nova. 2012. Vol. 35. N 5. P. 1011 – 1015.
20. **Baldan A., Ent H., van der Veen A. M. H.** The BIOREMA project-part 1: Towards international comparability for biofuel analysis / Accred Qual Assur. 2013. Vol. 18. P. 19 – 28.
21. The joint research project SIB64 Metefnet. <http://metef.net> (дата обращения 13.01.2015).