

В. Н. Гусаков (к.х.н., м.н.с.)^а, Г. З. Раскильдина (д.х.н., проф.)^{а,б}

КОНТРОЛЬ СОСТАВА ПРОМЫСЛОВЫХ РЕАГЕНТОВ СПЕКТРАЛЬНЫМ МЕТОДОМ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПИРТОВ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,

^а молодежная научная лаборатория,

^б кафедра общей, аналитической и прикладной химии

450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: Graskildina444@mail.ru

V. N. Gusakov, G. Z. Raskildina

CONTROL OF THE COMPOSITION OF INDUSTRIAL REAGENTS BY THE SPECTRAL METHOD: DETERMINATION OF ALCOHOLS

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: Graskildina444@mail.ru

Разработан и апробирован методический подход для определения количественного содержания метанола, изопропанола и 1,2-этандиола в нефтепромысловых химических реагентах методом спектроскопии комбинационного рассеяния. В качестве аналитической выбрана линия валентных колебаний группы С–О в молекулах спиртов, находящаяся в диапазоне рамановского сдвига 820–1033 см^{–1}. Качественное определение марки спирта основано на положении линии валентных колебаний группы С–О и оценке степени совпадения спектра тестовой жидкости и спектра спиртов. Для количественного определения содержания спиртов в товарных формах реагентов построены градуировочные графики и рассчитаны уравнения линейных регрессий. Нижний предел определения содержания спиртов рассчитан по критерию «3-сигма» и составил: для метанола – 0.31% мас.; для изопропанола – 0.10% мас.; для 1,2-этандиола – 0.20% мас. Проверка правильности определения количественного содержания спиртов в товарных формах нефтепромысловых реагентов различных классов проведена методом «введено-найдено» и не превышает 8.4%.

Ключевые слова: контроль состава; нефтепромысловый реагент; определение метанола изопропанола и 1,2-этандиола; спектроскопия комбинационного рассеяния

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности, номер для публикаций FEUR-2025-0001 «Нефтехимические реагенты, добавки и материалы».

Methodological approach was developed and tested for determining the quantitative content of methanol, isopropanol, 1,2-ethanediol in oilfield chemical reagents using Raman spectroscopy. The line of stretching vibrations of the C–O group in alcohol molecules, located in the Raman shift range of 820–1033 cm^{–1}, was chosen as the analytical one. Determination of the alcohol brand is based on the position of the vibration line of the C–O group and an assessment of the degree of coincidence of the spectrum of the test liquid and the spectrum of alcohols. Determination of the alcohol brand is based on the assessment of the degree of coincidence of the test liquid spectrum and the alcohol spectrum. For quantitative determination of alcohol content in commercial forms of reagents, calibration graphs were constructed and linear regression equations were calculated. The lower detection limit for quantitative alcohol content determination using the 3-sigma criterion was calculated as follows: for methanol – 0.31% by weight; for isopropanol – 0.10% by weight; for ethylene glycol – 0.20% by weight. The correctness of the quantitative content of alcohols in commercial forms of oilfield reagents of various classes was checked using the «introduced-found» method. The result does not exceed 8.4%.

Key words: composition control; methanol, isopropanol, 1,2-ethanediol determination; oil field reagent; Raman spectroscopy.

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Ministry of Education and Science of Russia in the field of scientific activity, publication number FEUR-2025-0001 «Petrochemical reagents, additives and materials»

Дата поступления 17.06.25

Товарные формы таких нефтепромысловых реагентов, как ингибиторы солеотложений, гидратообразования, коррозии, а также деэмульгаторы, поглотители сероводорода, бактерициды, содержат в своем составе метиловый и другие спирты. Спирты выполняют важную роль универсального инертного растворителя, обеспечивающие фазовую стабильность и однородность растворов реагентов, снижают до требуемых значений температуру замерзания товарных форм, а в случае метанол-формальдегидных нейтрализаторов сероводорода участвуют в химической трансформации действующего вещества альдегида в гемиформаль. Испарение или пониженное содержание метанола в товарной форме приводит к уменьшению растворимости действующих веществ, например, карбоновых кислот талловых масел, в ингибиторах коррозии, расслаиванию и нарушению однородности компонентного состава в тарной упаковке или в емкости хранения.

Известны способы определения метанола и некоторых других спиртов с использованием широкого ряда физико-химических методов анализа.

Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектированием обеспечивает высокую чувствительность при определении летучих спиртов. Для определения метанола используют капиллярные колонки с неполярными фазами (DB-1, DB-5, HP-5MS) длиной 30–60 м¹. Данный метод позволяет достичь пределов обнаружения на уровне 0.001–0.01 мг/л для метанола и этанола².

Инфракрасная спектроскопия (ИК) позволяет идентифицировать спирты по характеристическим полосам поглощения³. Метанол характеризуется полосами поглощения при 3350 см⁻¹ (валентные колебания О–Н), 2940 см⁻¹ (валентные колебания С–Н), 1030 см⁻¹ (валентные колебания С–О)⁴. Количественное определение спиртов проводится по интенсивности полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям С–О связи⁴.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) позволяет идентифицировать спирты по характеристическим сигналам протонов. В спектре ¹H-ЯМР метанола наблюдаются сигналы при 3.4 м.д. (синглет, 3H, CH₃) и 4.8 м.д. (синглет, 1H, OH)⁵. Спектр ЯМР ¹³C этанола характеризуется наличием двух сигналов: при 18 м.д. (CH₃-группа) и 58 м.д. (CH₂-группа)⁵. Изопропанол характеризуется сигналами при 1,2 м.д. (дублет, 6H, CH₃), 4.0 м.д. (септет, 1H, CH) и 4.8 м.д. (синглет, 1H, OH)⁵. Этиленгликоль дает сигналы при 3.6 м.д. (синглет, 4H, CH₂) и 4.8 м.д. (синглет, 2H, OH)⁶. Количественное определение проводится методом внутреннего стандарта с использованием тетраметилсилана (ТМС) или других стандартов⁵.

Масс-спектрометрия предоставляет информацию о молекулярной массе и структурных фрагментах спиртов⁷. Метанол характеризуется молекулярным ионом m/z 32 и фрагментными ионами m/z 31 [CH₂OH⁺], m/z 29 [CHO⁺]. Изопропанол дает молекулярный ион m/z 60 и характеристические фрагменты m/z 45 [C₂H₅O⁺]⁺, m/z 43 [C₃H₇⁺]⁸. Этиленгликоль характеризуется молекулярным ионом m/z 62 и фрагментами m/z 43 [C₂H₃O⁺], m/z 31 [CH₂OH⁺]. При электронной ионизации масс-спектр этанола содержит характеристические пики: молекулярный ион m/z 46 [C₂H₅OH⁺], фрагментные ионы m/z 45 [C₂H₅O⁺], m/z 31 [CH₂OH⁺], m/z 29 [C₂H₅⁺] и m/z 27 [C₂H₃⁺]⁷. Базовый пик соответствует m/z 31. Идентификация этанола проводится по соотношению интенсивностей характеристических пиков.

Амперометрическое определение метанола основано на его окислении на платиновом или модифицированном электроде. Электролитом служит 0.1 М раствор серной кислоты. Потенциал окисления метанола составляет +0.6 В относительно хлорсеребряного электрода⁹. Линейный диапазон определения составляет 0.01–10 ммоль/дм³. Для определения изопропанола используют модифицированные электроды на основе наночастиц платины или палладия, нанесенных на углеродные материалы¹⁰. Потенциал окисления изопропанола составляет +0.7 В. Предел обнаружения достигает 5 мкмоль/дм³.

Амперометрические биосенсоры для определения этанола содержат иммобилизованные ферменты (алкогольдегидрогеназа, алкогольоксидаза) на поверхности электрода. Процедура анализа включает нанесение пробы на рабочую поверхность биосенсора, инкубацию в течение 10–30 с и регистрацию аналитического сигнала¹¹.

Фермент алкогольоксидаза катализирует окисление метанола до формальдегида с образованием пероксида водорода, который детектируют амперометрически при потенциале +0.6 В, линейный диапазон определения – 0.05–5 ммоль/дм³¹¹.

Определение метанола колориметрическим методом основано на его окислении до формальдегида с последующей реакцией с хромотроповой кислотой¹², линейный диапазон определения – 0.5–10 мг/л. Метод характеризуется высокой селективностью к метанолу в присутствии этанола¹³. Для определения изопропанола применяют реакцию с дихроматом калия в кислой среде¹⁴, линейный диапазон определения – 1–50 мг/л.

Ферментативное определение метанола основано на последовательном действии алкогольоксидазы и пероксидазы¹⁵. Алкогольоксидаза катализирует окисление метанола до формальдегида с образованием пероксида водорода, который в

присутствии пероксидазы окисляет хромогенный субстрат (например, 4-аминоантипирин в присутствии фенола) с образованием окрашенного продукта ¹¹.

Диапазон определяемых концентраций для описанных методов на порядок величины отличается от интервала содержания метанола в нефтепромысловых реагентах. Совершенствование методологических подходов для селективного количественного определения метанола в нефтепромысловых реагентах представляет собой актуальную научно-практическую задачу.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-, Раман-спектроскопия) – наиболее перспективный инструментальный метод, характеризующийся высоким уровнем селективности, оперативностью получения результатов и возможностью автоматизации аналитических процедур.

Цель данной работы – разработка и апробирование методологических основ определения количественного содержания метанола, изопропанола, 1,2-этандиола в нефтепромысловых химических реагентах с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния (КР-спектры) отражают структуру соединения, поэтому подходят для выявления группового состава вещества ^{16, 17}. Как аналитический метод, КР-спектроскопия имеет ряд преимуществ ¹⁸: требуется небольшая или нулевая подготовка образца; вода, пары воды, кислород и углекислый газ не мешают анализу; КР-полосы не уширены, симметричные валентные колебания демонстрируют очень интенсивные КР-полосы. Таким образом, КР-спектроскопия – метод, позволяющий автоматизировать и перевести в цифровой формат сложную и рутинную задачу идентификации и верификации химических веществ.

Материалы и методы исследования

В работе использовались следующие реагенты: этиловый спирт ректифицированный 1 сорта по ГОСТ 5962, метанол технический по ГОСТ2222, изопропиловый спирт по ТУ 2632-181-44493179 «ХЧ», этиленгликоль по ГОСТ 10164. Нефтепромысловые реагенты функциональных классов ин-

гибитор солейотложений, деэмульгатор, бактерицид, полиэлектролит использованы в товарных формах.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались спектрометром ATR6500 в диапазоне рамановского сдвига 318-4067 см⁻¹ с разрешением не более 12 см⁻¹. Мощность и длина волны лазера возбуждения 100 мВт и 785 нм соответственно. Время интегрирования 2 с. Число единичных спектров для усреднения в результат одного измерения – 7.

Результаты и их обсуждение

КР-спектры спиртов содержат несколько характерных линий: валентных колебаний связи (С–О) при 815–1035 см⁻¹, деформационных колебаний связи (С–Н) при 1452 см⁻¹, валентных симметричных и асимметричных колебаний метильной, метиленовой, метиновой групп (рис. 1).

Выбор аналитической линии в спектре проводился по критериям: самые интенсивные; «уникальные», разрешенные от линий других спиртов; не деградирующие при смешении другим спиртом и водой. В качестве аналитической выбрана линия валентных колебаний группы (С–О) (рис. 1).

Градуировочные растворы спиртов приготовлены разбавлением дистиллированной водой с контролем гравиметрическим методом индивидуально для каждого из спиртов: метилового, изопропилового, 1,2-этандиола.

Качественное определение спирта основано на оценке степени совпадения спектров. Количественной мерой степени совпадения спектров является коэффициент корреляции Пирсона ¹⁹.

Определение количественного содержания спирта в товарных формах реагентов проведено методом градуировочного графика. Зависимости концентраций спиртов от высоты пика аналитической линии описываются уравнениями, приведенными в табл. 1.

Нижний предел определения содержания спиртов рассчитан по критерию «3-сигма» ²⁰ и составил: для метанола – 0.31% мас.; для изопропанола – 0.10% мас.; для 1,2-этандиола – 0.20% мас.

Таблица 1

Зависимость концентрации спирта от интенсивности аналитической линии

Марка спирта	Аналитическая линия, см ⁻¹	Диапазон концентраций, % мас.	Уравнение регрессии*	Коэффициент корреляции (R ²)
Метанол	1019–1033	5–85	$C = (11.03 \cdot 10^{-3}) \cdot A - 6.4459$	0.9997
Изопропанол	820	6–85	$C = (3.73 \cdot 10^{-3}) \cdot A + 0.6165$	0.9998
1,2-Этандиол	864	6–89	$C = (7.9 \cdot 10^{-3}) \cdot A + 4.4771$	0.9947

*C – массовая концентрация спирта в образце, % мас.

*A – интенсивность в максимуме аналитической линии спирта

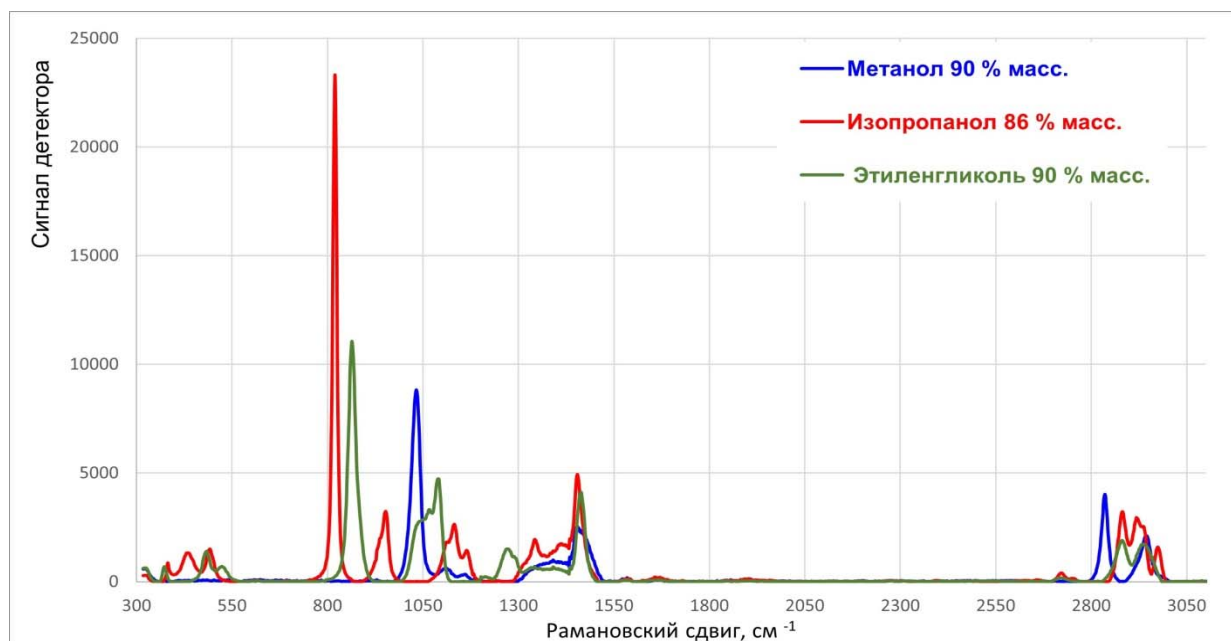


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния растворов спиртов

Таблица 2

Оценка погрешности определения содержания метанола

Класс реагента	Название спирта	Спирт, г		Относительное отклонение, %
		введено	найдено	
Ингибитор солеотложений СОНСОЛ 2003 м.А	Метанол	0.43036	0.42780	-0.6
Бактерицид СНПХ-1517 м.А	Метанол	0.39192	0.39140	-0.1
Ингибитор солеотложений PARASOL PV 16	Метанол	0.39060	0.39989	2.4
Деэмульгатор DEMULSINOR DP 13A	Метанол	0.42340	0.44817	5.9
Ингибитор коррозии Азол 5034 м.А	Метанол	0.52750	0.56056	6.3
Полиэлектролит FKW-0015	Метанол	0.47872	0.43895	-8.3
Полиэлектролит FKW-0015	Метанол	0.39591	0.39445	-0.4
Ингибитор гидратов Сонгид-1803	1,2-Этандиол	0.58180	0.55792	-4.1
Ингибитор гидратов Сонгид-1803	Изопропанол	0.45310	0.41513	-8.4

Таблица 3

Результаты определения содержания метилового спирта в товарных реагентах

Класс реагента	Количество партий, шт.	Содержание метилового спирта, % мас.	
		диапазон	среднее
Деэмульгатор	4	40.2–46.3	43.1
Ингибитор солеотложений марка №1	5	43.8–45.7	44.5
Ингибитор солеотложений марка №2	6	17.8–20.5	18.8
Ингибитор солеотложений марка №3	3	31.3–35.9	33.6
Нейтрализаторы сероводорода	3	6.0–7.6	6.7
Ингибитор коррозии	6	36.3–40.9	38.4

Проверка правильности определения количественного содержания спиртов в товарных формах нефтепромысловых реагентов различных классов проведено методом «введено-найдено»²¹ (табл. 2).

Относительная погрешность определения содержания спиртов методом «введено-найдено» не превышает 8.4%.

В образцах различных партий коммерческих реагентов проведено определение количественно-

го содержания спирта; установлены диапазоны и среднее значение содержания спирта в образцах различных партий четырех функциональных классов промышленных реагентов и трех различных марок нейтрализаторов сероводорода (табл. 3).

Направление развития предлагаемой нами методологии состоит в определении действующих веществ в промышленных реагентах: ингибиторах солеотложений, деэмульгаторах, нейтрализаторах сероводорода и др.

Литература

1. Шаповалова Е.Н., Пирогов А.В. Хроматографические методы анализа. – М.: Издательство МГУ, 2007. – 203 с.
2. Горбачук В.В., Нагриманов Р.Н., Седов И.А., Зиганшин М.А. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. – Казань: «Школа», 2023. – 32 с.
3. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2019. – 558 с.
4. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. – М.: Мир, 2020. – 440 с.
5. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. – М.: Издательство МГУ, 2018. – 240 с.
6. Пентин Ю.А., Вилков Л.В. Физические методы исследования в химии. – М.: Мир, 2019. – 683 с.
7. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2019. – 501 с.
8. Проскурнин М.А., Шеховцова Т.Н. Современная аналитическая спектроскопия. – М.: Интеллект, 2019. – 592 с.
9. Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р. Основы современного электрохимического анализа. – М.: Мир, 2021. – 592 с.
10. Хенце Г. Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2018. – 284 с.
11. Эггинс Б. Химические и биологические сенсоры. – М.: Техносфера, 2018. – 336 с.
12. А.с. №735759 А1 СССР. Способ определения метилового спирта в воде / Ахметова Т. И., Галлямова Э. И., Филиппова В. В. // Опубл. 23.05.1992.
13. Bianchi F., Careri M., Musci M., Mangia A. Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis // Food Chemistry. – 2021. – V.115, №4. – Pp.1399-1404.
14. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. Основы аналитической химии. Кн. 2. Методы химического анализа. – М.: Высшая школа, 2019. – 503 с.
15. Мизгунова У. М., Тескер А.Е., Краснослободцева Е.А., Долманова И.Ф. Ферментативное определение примесей метанола в водно-этанольных растворах с применением алкогольоксидазы // Вестник Московского университета. Химия. – 1998. – Т.39, №6. – С.378-382.
16. Luinge H. J. Automated interpretation of vibrational spectra // Vibrational Spectroscopy. – 1990. – V.1, №1. – Pp.3-18.
17. Larkin P. Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation // Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation, 2011.
18. Penchev P., Tsoneva S., Krusteva Ts., Nachkova S. Spectral Libraries of Vibrational Spectra // Natural sciences and humanities. – 2013. – V.16. – Pp.79-84.
19. Гусаков В.Н., Раскильдина Г.З., Злотский С.С. Цифровые решения для контроля качества деэмульгаторов // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2024. – №3. – С.106-122.

References

1. Shapovalova E.N., Pirogov A.V. *Khromatograficheskie metody analiza* [Chromatographic methods of analysis]. Moscow, MSU Publ., 2007, 203 p.
2. Gorbachuk V.V., Nagrimanov R.N., Sedov I.A., Ziganshin M.A. *Rukovodstvo k prakticheskim rabotam po gazovoy khromatografii* [Guide to practical work on gas chromatography]. Kazan', «Shkola» Publ., 2023, 32 p.
3. Sil'verstejn R., Vebster F., Kiml D. *Spektrometriceskaya identifikatsiya organicheskikh soedineniy* [Spectrometric identification of organic compounds]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2019, 558 p.
4. Prech E., Byul'mann F., Affol'ter K. *Opreделение stroeniya organicheskikh soedineniy. Tablitsy spektral'nykh dannykh* [Determination of the structure of organic compounds. Tables of spectral data]. Moscow, Mir Publ., 2020, 440 p.
5. Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. *Primenenie UF-, IK-, YaMR- i mass-spektroskopii v organicheskoy khimii* [Application of UV, IR, NMR and mass spectroscopy in organic chemistry]. Moscow, MSU Publ., 2018, 240 p.
6. Pentin Yu.A., Vilkov L.V. *Fizicheskie metody issledovaniya v khimii* [Physical methods of research in chemistry]. Moscow, Mir Publ., 2019, 683 p.
7. Lebedev A.T. *Mass-spektrometriya v organicheskoy khimii* [Mass spectrometry in organic chemistry]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2019, 501 p.
8. Proskurnin M.A., Shehovtsova T.N. *Sovremennaya analiticheskaya spektroskopiya* [Modern analytical spectroscopy]. Moscow, Intellect Publ., 2019, 592 p.
9. Budnikov G.K., Maystrenko V.N., Vyaselev M.R. *Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza* [Fundamentals of modern electrochemical analysis]. Moscow, Mir Publ., 2021, 592 p.
10. Khentse G. *Polyarografiya i vol'tamperometriya. Teoreticheskie osnovy i analiticheskaya praktika* [Polarography and voltammetry. Theoretical foundations and analytical practice]. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy Publ., 2018, 284 p.
11. Jeggins B. *Khimicheskie i biologicheskie sensory* [Chemical and biological sensors]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2018, 336 p.
12. Akhmetova T. I., Gallyamova E. I., Filippova V. V. *Sposob opredeleniya metilovogo spirta v vode* [Method for determining methyl alcohol in water]. Author's certificate No. 735759 A1 USSR, 1992.
13. Bianchi F., Careri M., Musci M., Mangia A. [Fish and food safety: Determination of formaldehyde in 12 fish species by SPME extraction and GC-MS analysis]. Food Chem. 2021. vol.115, no.4, pp.1399-1404.
14. Zolotov Yu.A., Dorokhova E.N., Fadeeva V.I. *Osnovy analiticheskoy khimii. Kn. 2. Metody khimicheskogo analiza* [Fundamentals of Analytical Chemistry. Book 2. Methods of Chemical Analysis]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 2019, 503 p.
15. Mizgunova U. M., Tesker A. E., Krasnoslobodtseva E. A., Dolmanova I. F. *Fermentatsionnoye opredeleniye primesey metanola v vodno-etanol'nykh rastvorakh s primeneniye alkohol'oksidazy* [Enzymatic determination of methanol impurities in water-ethanol solutions using alcohol oxidase]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Khimiya* [Bulletin of Moscow University. Chemistry], 1998, vol.39, no.6, pp.378-382.

20. Экспериандова Л.П., Беликов К.Н., Химченко С.В., Бланк Т.А. Еще раз о пределах обнаружения и определения // Журнал аналитической химии. – 2010. – Т.65, №3. – С.229-234.
21. РМГ 61-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. – М.: Стандартиформ, 2012. – 60 с.
16. Luinge H. J. [Automated interpretation of vibrational spectra]. *Vibrational Spectroscopy*, 1990, vol.1, no.1. pp.3-18.
17. Larkin P. [Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation]. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation*, 2011.
18. Penchev P., Tsoneva S., Krusteva Ts., Nachkova S. [Spectral Libraries of Vibrational Spectra]. *Natural sciences and humanities*, 2013, vol.16, pp.79-84.
19. Gusakov V.N., Raskil'dina G.Z., Zlotskiy S.S. *Tsifrovye resheniya dlya kontrolya kachestva deemul'gatorov* [Digital Solutions for Quality Control of Demulsifiers]. *Elektronnyi nauchnyi zhurnal Neftegazovoye delo* [The network journal Oil and Gas Business], 2024, no.3, pp.106-122.
20. Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. [Once again about determination and detection limits]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2010, vol.65, no.3, pp.223-228.
21. *RMG 61-2010 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Pokazateli tochnosti, pravil'nosti, pretsizionnosti metodik kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Metody otsenki* [RMG 61-2010 State system for ensuring the uniformity of measurements. Indicators of accuracy, correctness, precision of quantitative chemical analysis methods. Assessment methods]. Moscow, Standartinform Publ., 2012, 60 p.