ЭТАЛОНЫ / MEASUREMENT STANDARDS

DOI: 10.20915/2077-1177-2021-17-2-59-71
УДК 006.91:531.751.3:53.089.68

ЭТАЛОНЫ-КОПИИ ЕДИНИЦЫ МАССЫ: КАЛИБРОВКА 2020 ГОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ВАКУУМНОГО КОМПАРАТОРА CCL 1007

© Ю. И. Каменских, В. С. Снегов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Y. I. Kamenskih@vniim.ru

Поступила в редакцию – 17 мая 2021 г., после доработки – 25 июня 2021 г.
Принята к публикации – 25 июня 2021 г.

В статье рассматриваются результаты калибровки эталонов-копий по Государственному первичному эталону единицы массы – килограмм ГЭТ 3–2020 с применением нового вакуумного компаратора CCL 1007 и артефактов плавучести. Авторы привели исторические данные калибровок копий Международного прототипа килограмма начиная с 1892 г., в т. ч. российский прототип № 12. Значения нестабильности прототипа килограмма № 12 соответствуют международным значениям и оценивается как $5 \cdot 10^{-11}$ кг за год. Изменения массы копий оцениваются относительно массы Международного прототипа килограмма, а насколько изменился он сам – сказать принципиально невозможно, что стало причиной перехода на новое определение килограмма. После принятия на 26-м заседании Генеральной конференции по мерам и весам, состоявшейся в Париже в ноябре 2018 г., постоянная Планка была численно зафиксирована с абсолютной точностью, а массе Международного прототипа килограмма приписана суммарная неопределенность $1 \cdot 10^{-8}$ кг. Отсюда авторами поставлена задача сохранить численное значение суммарной неопределенности эталонов-копий за счет снижения в 10 раз погрешности передачи от ГЭТ 3–2020. В статье приведены результаты калибровки шести эталонов-копий по отношению к прототипу № 12 с обработкой первичных данных по методу наименьших квадратов и представлен бюджет неопределенности измерений. Результаты калибровки эталонов-копий подтвердили повышение точности передачи единицы в 10 раз – с $6 \cdot 10^{-9}$ кг до $6 \cdot 10^{-10}$ кг – за счет применения вакуумного компаратора с ценой деления 0,1 мкг и артефактов плавучести и сорбции при прямых измерениях плотности воздуха. Это позволило скомпенсировать дополнительную неопределенность, приписанную МПК на основе фиксации числового значения постоянной Планка, и тем самым обеспечить поверку гирь всех классов точности с сохранением всей сложившейся иерархической системы передачи единицы массы в стране.

Ключевые слова: государственный первичный эталон, эталон-копия, единица массы, килограмм, вакуумный компаратор, артефакты плавучести и сорбции, методика измерения плотности воздуха прямым методом

Ссылка при цитировании:
Каменских Ю. И., Снегов В. С. Эталоны-копии единицы массы: калибровка 2020 года с применением вакуумного компаратора CCL 1007 // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 59–71. DOI: 10.20915/2077-1177-2021-17-2-59-71

For citation:
Kamenskikh Yu. I., Snegov V. S. Reference standards-copies of mass unit: calibration 2020 using vacuum comparator CCL 1007. *Measurement standards. Reference materials*. 2019;16(1):59–71. DOI 10.20915/2077-1177-2020-16-1-59-71 (In Russ.).

DOI: 10.20915/2077-1177-2021-17-2-59-71

REFERENCE STANDARDS-COPIES OF MASS UNIT: CALIBRATION2020 USING VACUUM COMPARATOR CCL 1007

© Yurii I. Kamenskikh, Viktor S. Snegov

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russia
e-mail: Y. I. Kamenskih@vniim.ru

Received – 17 May, 2021. Revised – 25 June 2021.
Accepted for publication – 25 June 2021.

The article discusses the calibration results of reference standards-copies according to the State Primary Standard of the Mass Unit using the new CCL 1007 vacuum comparator and buoyancy artifacts. The authors provided historical data on the calibrations of copies of the International Prototype of the Kilogram (IPK) starting from 1892, including the Russian prototype № 12. The instability of the prototype of the kilogram No. 12 corresponds to international values and is assessed at $5 \cdot 10^{-11}$ kg per year. Changes in the mass of copies are assessed in relation to the mass of the IPK, but it is impossible to determine to what extent it has changed. This was the reason for the adoption of a new value of the kilogram. Following the adoption at the 26th meeting of the General Conference on Weights and Measures (CGPM) held in Paris in November 2018, Planck constant was numerically established with absolute accuracy, and total uncertainty of $1 \cdot 10^{-8}$ kg was assigned to the mass of the IPK. Thus, the authors set the aim to preserve the numerical value of the total uncertainty of the reference standards-copies by reducing the transfer error of the State Primary Standard by 10 times. The article presents the calibration results of six reference standards-copies in relation to prototype No. 12 with the primary data processing using the method of least squares, and the uncertainty budget is provided. The calibration results of the reference standards-copies confirmed the accuracy increase of the transfer unit by 10 times in the range from $6 \cdot 10^{-9}$ kg to $6 \cdot 10^{-10}$ kg by the use of a vacuum comparator graduated 0.1 μg and buoyancy and sorption artifacts in direct measurements of air density. This has made it possible to compensate for the additional uncertainty attributed to the IPK based on the determination of the Planck constant value and to ensure the mass calibration of all accuracy grades preserving the entire hierarchical system of transferring the mass unit in the country.

Keywords: state primary standard, reference standards-copy, mass unit, vacuum comparator, buoyancy and sorption artifacts

Введение

Определение единицы массы и его реализация имеют важное значение в повседневной жизни, а также в науке, технике и промышленности на протяжении всей истории человечества и во всем мире. На 1-й Генеральной конференции по мерам и весам в Париже в 1889 г. был утвержден Международный прототип килограмма [1, 2]. До этого английской фирмой «Johnson Matthey» в 1878 г. Международный прототип килограмма (далее МПК) и его сорок три копии были изготовлены и тщательно подогнаны к массе *Kilogram des Archives* [3]. Тридцать четыре его копии были распределены между семнадцатью странами, подписавшими Метрическую конвенцию 1875 г., среди которых была и Россия. Привезенные копии стали первичными национальными прототипами килограмма для этих стран. Россия располагает двумя копиями МПК, изготовленными из платино-иридиевого сплава: копия № 12 играет роль национального прототипа килограмма (далее – НПК), копия № 26 – роль эталона-свидетеля, который заменяет НПК в случае его отсутствия во время очередных сличений с МПК, а также в случае порчи или утраты копии № 12. Периодически российский прототип килограмма № 12 доставляют в Международное бюро мер и весов (МБМВ) для сличения с МПК или с его рабочими копиями. По результатам сличений НПК приписывают новые значения массы и суммарной стандартной неопределенности.

Во главе иерархической системы передачи единицы массы, принятой в Российской Федерации[1], стоит Государственный первичный эталон единицы массы

[1] См.: «Государственная поверочная схема для средств измерений массы», утверждена приказом Росстандарта от 29.12.2018 № 2818.

килограмма ГЭТ 3–2020, хранящийся во Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии им. Д. И. Менделеева (г. С.-Петербург) [4, 5]. Основой эталона, обеспечивающей воспроизведение единицы посредством сравнения с МПК, является НПК № 12, представляющий собой точную копию МПК. Все копии МПК представляют собой гири цилиндрической формы высотой и диаметром равными около 39 мм, изготовленные из платино-иридиевого сплава (90 % Pt 10 % Ir по объему) [1, 6].

С 1892 по 2014 гг. официальные копии МПК три раза [7], а НПК № 12 шесть раз сличали с МПК [8, 9, 10]. Результаты сличений трех официальных копий МПК, хранящихся в МБМВ в Париже, и национального прототипа № 12, хранящегося в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в С.-Петербурге, представлены на рис. 1.

По рис. 1 видно, что за период с 1992 по 2014 гг. нестабильность массы всех представленных копий уменьшилась с нескольких десятых до нескольких сотых долей микрограмма в год. Аналогичным образом выглядит история остальных официальных платино-иридиевых копий МПК, например [11]. Для российского прототипа № 12 нестабильность массы за один год за последние 20 лет составила $5 \cdot 10^{-11}$ кг, позволяет утверждать, что одна из лучших характеристик среди платино-иридиевых копий МПК.

После принятия на 26 Генеральной конференции по мерам и весам в ноябре 2018 г. нового определения килограмма [12, 13] и реализующей его первичной референтной методики встал вопрос о распространении нового килограмма среди национальных метрологических институтов стран, пописавших Метрическую конвенцию [14]. Этому предшествовали работы по уточнению постоянной Планка – по крайней мере три эксперимента с ватт-весами и один по проекту Авогадро привели к согласованному значению постоянной Планка с относительной стандартной неопределенностью около $u_c = 1 \cdot 10^{-8}$ [15].

Дальнейшее совершенствование Государственного первичного эталона в РФ связано в первую очередь с разработкой и принятием в 2021–2022 гг. государственной программы по созданию весов Киббла (ватт-весов) на основе имеющегося мирового опыта [16, 17] с применением преимущественно отечественной элементной базы. Цель – обеспечение независимого воспроизведения килограмма в соответствии с его новым определением, фиксирующим числовое значение постоянной Планка с абсолютной точностью. При этом килограмм получит конечное значение неопределенности.

Изменения после переопределения единицы массы касаются уровня Государственного первичного эталона (ГПЭ) и эталонов-копий (ЭК). В бюджет

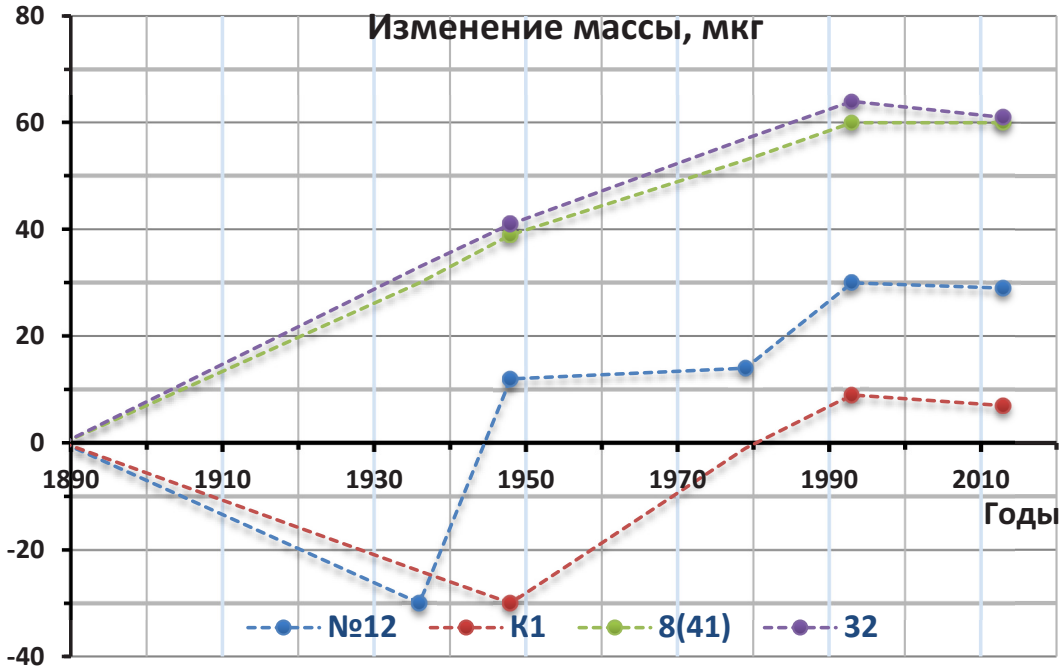

Рис. 1. Результаты проведенных сличений массы официальных копий МПК, обозначенных K1, 8(41), 32, и НПК № 12 с МПК

Fig. 1. The results of the certified copies mass comparisons of the IPK designated as K1, 8(41), 32, and NPK No. 12 with the IPK

неопределенности ГПЭ дополнительно вносится неопределенность Международного переопределенного килограмма, оцененная в 10 мкг [18]. Методы и средства передачи единицы на уровне рабочих вторичных эталонов и ниже по Государственной поверочной схеме для средств измерений массы[2] останутся прежними. Требования к гирям, установленные межгосударственным стандартом ГОСТ OIML R111-1-2009 [8], в обозримом будущем останутся неизменными. Калибровка ЭК по НПК № 12 в 2020 г. выполнялась с учетом суммарной стандартной неопределенности МПК.

Подготовка к проведению калибровки эталонов-копий с применением вакуумного компаратора

В территориальных органах Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) и других ведомственных метрологических службах применяют двенадцать эталонов-копий. ЭК представляет собой гирю номинальной массой 1 кг в форме прямого цилиндра, изготовленного из немагнитной нержавеющей стали с плотностью материала, близкой к стандартной плотности материала 8000 кг/м$^{-3}$, дополненный набором компараторов массы для передачи единицы рабочим эталонам в диапазоне от $5 \cdot 10^{-8}$ до 20 кг.

В план калибровки гирь из состава ЭК на 2020 г. были включены одна платино-иридиевая гиря № 26 (НП 26), пять гирь – эталонов-копий, принадлежащих ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (ВНИИМ 1 и ВНИИМ 4), ФГУП «СНИИМ» (СНИИМ 8), ФБУ «Ростест Москва» (РТМ 20), ФБУ «Ростовский ЦСМ» (РЦ 69), и три артефакта плавучести и сорбции. Артефакты представляют собой гири номинальной массой 1 кг специальной формы, изготовленные из немагнитной нержавеющей стали. Две гири – «ВНИИМ 1» и «ВНИИМ 4» – были закуплены в 2019 г. и включены в состав эталонов-копий ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» вместо гирь № 6 и № 15, не соответствующих требованиям по стабильности массы из-за заметного механического износа за последние 20 лет. Результаты калибровок гирь № 6 и № 15 приведены на рис. 2, где показано, что масса гирь № 6 и № 15 за период с 1995 по 2015 г. уменьшилась примерно на 500 мкг.

Перед процедурой измерений проводилась тщательная очистка поверхности платино-иридиевых прототипов и гирь из нержавеющей стали по методикам, установленным в Правилах содержания и применения ГПЭ единицы массы.

С целью осуществления измерения плотности воздуха в процессе сравнения массы гирь в воздухе в 2020 г. впервые в РФ в план калибровки гирь были включены артефакты плавучести и сорбции [18]. Поскольку все измерения проводились в воздухе, поправка на адсорбцию, связанную с перемещением гирь из вакуума на воздух, не учитывалась. Масса артефактов, их форма, значения геометрических объема и площади поверхности приведены в табл. 1.

Артефакты плавучести – пара гирь из нержавеющей стали массой около 1 кг с одинаковой площадью поверхности и существенно разными значениями геометрических объемов. Одна гиря цилиндрической формы

[2] Утверждена приказом Росстандарта от 29.12.2018 г. № 2818.

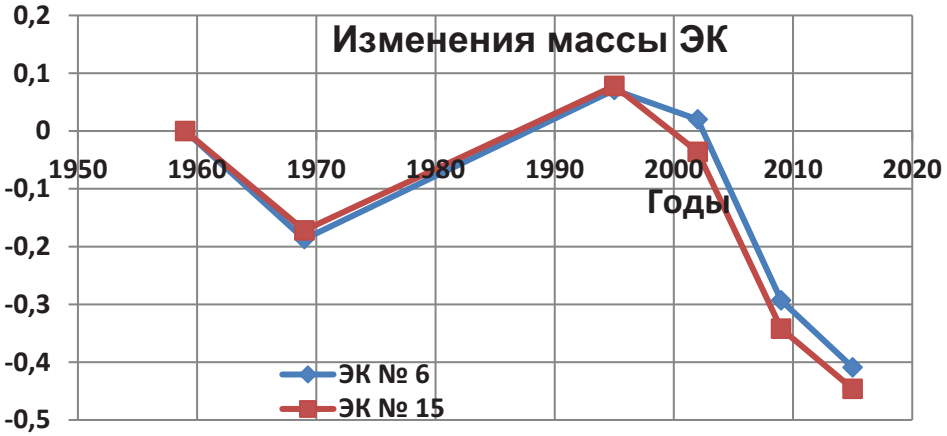

Рис. 2. Данные результатов калибровок гирь – эталонов-копий № 6 и № 15, входивших в состав Государственного первичного эталона единицы массы – килограмма ГЭТ 3–2020

Fig. 2. Data of the mass calibration results of standards-copies No. 6 and No. 15 that were part of the State Primary Standard GET 3–2020

Таблица 1. Основные метрологические и технические характеристики артефактов плавучести и сорбции

Table 1. Main metrological and technical characteristics of buoyancy and sorption artifacts

Обозначение / номер / форма	Объем, см³	Поверхность, см²	Масса, г
S/11A/Сплошной цилиндр	124,814±0,001	145,153±0,15	999,999883±0,00017
H/11B/Цилиндр с внутренней полостью	209,399±0,001	198,589±0,20	999,998803±0,00017
D/11C/ Гантель	124,829±0,001	198,589±0,20	999,998744±0,00017
Материал – специальная нержавеющая сталь (плотность – как у гирь согласно OIML R111, температурный коэффициент линейного расширения – как у гирь $17{,}3 \cdot 10^{-6}$ °C^{-1} .			

с внутренней полостью (*H*), из которой откачан воздух, другая – сплошная гиря в форме гантели (*D*).

Артефакты сорбции – пара гирь из нержавеющей стали массой около 1 кг с одинаковыми объемами и существенно разными значениями геометрических поверхностей. Одна гиря изготовлена в форме сплошного цилиндра (S), другая сплошная гиря – в форме гантели (*D*). Внешний вид артефактов показан на рис. 3.

Рис. 3. Артефакты плавучести и сорбции

Fig. 3. Buoyancy and sorption artifacts

Применение артефактов по методике измерения плотности воздуха прямым методом позволило проводить измерения плотности воздуха в процессе калибровки эталонных гирь в начале и в конце серии измерений разностей массы гирь ЭК. При этом за 96 часов измерений за счет хорошей герметизации корпуса компаратора плотность воздуха изменялась не более, чем на 0,00007 мг/см³, что соответствует изменению температуры на 0,02 °C. Для реализации прямого метода измерений плотности воздуха необходимо знать разность массы артефактов плавучести в вакууме, измеряемую в процессе их градуировки.

Градуировка артефактов в вакууме

Градуировка артефактов плавучести и сорбции проводили путем многократных измерений разностей массы артефактов в вакууме с остаточным давлением около $2 \cdot 10^{-4}$ Па, при котором заведомо пренебрегали эффектами плавучести и сорбции.

Результаты измерений разности массы артефактов плавучести в вакууме за период с января по ноябрь 2020 г. представлены на рис. 4. Измерения проводили на вакуумном компараторе CCL 10007 (Sartorius, Германия) на максимальную нагрузку 1,031 кг и ценой деления $1 \cdot 10^{-10}$ кг с применением циклов взвешивания по типу «*ABBA*». Перед каждым измерением проводили откачку воздуха из камеры компаратора в течение двух-трех суток. После третьей откачки разность массы стабилизировалась. Среднее значение разности из последних трех измерений составило ΔI_v = 1,07413 мг, которое в дальнейшем было использовано как постоянный параметр при расчете плотности воздуха.

Результаты градуировки артефактов плавучести и сорбции представлены в табл. 2.

Уравнения для плотности воздуха и удельной сорбции на поверхности гирь после их перемещения из вакуума на воздух имеют вид

$$\rho_a = \frac{\Delta m_a - \Delta m_v}{\Delta V}, \qquad (1)$$

где ρ_a – плотность воздуха внутри герметичного корпуса компаратора;

Δm_a и Δm_v – разность массы артефактов плавучести (гири в форме гантели и полого цилиндра) в воздухе и в вакууме соответственно;

Δm_v = 1,07597 мг – разность массы артефактов плавучести по результатам градуировки;

ΔV – разность объемов артефактов плавучести.

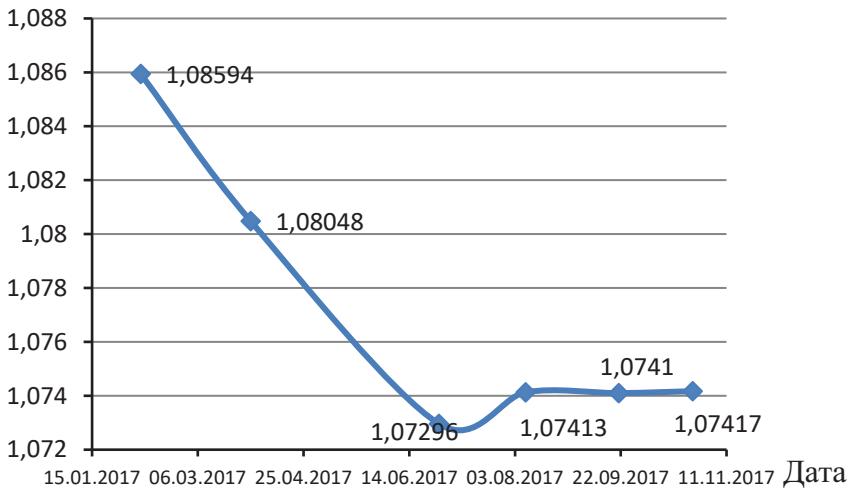

Рис. 4. Разность массы артефактов плавучести в вакууме за период с января по ноябрь 2020 г.

Fig. 4. The difference in the mass of buoyancy artifacts in a vacuum for the period from January to November 2020

Таблица 2. Разности масс артефактов и их стандартные неопределенности

Table 2. Artifact mass differences and their standard uncertainties

Среда	Разность массы *D-H*, Δm_a, мг	Неопределенность, $u(k=1)$, мг	Разность массы *D-S*, мг	Неопределенность, $u(k=1)$, мг
Воздух	102,72379	0,00080	-0,00856	0,0012
Вакуум	1,07597	0,00011	0,04069	0,0002
Разность	101,64782	0,00081	-0,04025	0,0012

$$\zeta = \frac{\Delta m_a^s - \Delta m_v^s}{\Delta S}, \qquad (2)$$

где ζ – удельная сорбция – масса сорбированного вещества на 1 см^2 площади поверхности;

$\zeta = 9 \cdot 10^{-4}$ мг · см$^{-2}$ по результатам градуировки артефактов сорбции;

Δm_a^s и Δm_v^s – разность массы артефактов сорбции (гири в форме гантели и сплошного цилиндра) в воздухе и в вакууме соответственно;

ΔS – разность площадей поверхности артефактов сорбции.

По результатам измерений видно, что неопределенность измерений плотности воздуха уменьшилась в 5 раз по сравнению с косвенным методом. В этом случае неопределенность измерений удельной адсорбции можем не учитывать ввиду ее малости. После проведенных подготовительных работ, включавших очистку поверхности эталонных гирь и градуировку артефактов плавучести, можно было приступить к калибровке ЭК.

Калибровка эталонов-копий по Государственному первичному эталону единицы массы – килограмм ГЭТ 3–2020

К вторичным эталонам относятся ЭК и рабочие вторичные эталоны.

В соответствии с государственной поверочной схемой для средств измерений массы от НПК № 12 единица массы непосредственно передается стальным ЭК номинальной массой 1 кг, далее от них единица передается рабочим вторичным эталонам номинальной массой 1 кг. Гири дольных и кратных номинальных значений массой от 0,05 мг до 20 кг калибруют по ЭК номинальной массой 1 кг.

От рабочих вторичных эталонов единицу массы передают разрядным рабочим эталонам и средствам измерений массы в диапазоне от $5 \cdot 10^{-8}$ кг до $2 \cdot 10^{6}$ кг. Требования к эталонным гирям и к компараторам массы установлены в действующей ГПС.

В 2020 г. в состав усовершенствованного ГПЭ 3–2020 дополнительно были включены средства измерений: вакуумный компаратор массы CCL 1007, набор

артефактов плавучести и сорбции из нержавеющей стали и многоканальная автоматическая климатическая станция.

На рис. 5 представлен общий вид вакуумного компаратора CCL 1007, установленного на специальном фундаменте отдельно от общего фундамента здания.

Рис. 5. Вакуумный компаратор CCL 1007 (Sartorius, Германия) с вакуумной транспортной системой VTS

Fig. 5. CCL 1007 vacuum comparator (Sartorius, Germany) with VTS – vacuum transfer system

Основные метрологические и технические характеристики вакуумного компаратора приведены в табл. 3.

Вакуумный компаратор массы CCL 1007 позволяет проводить сравнение массы эталонных гирь в вакууме с остаточным давлением $2 \cdot 10^{-4}$ Па, а также при контролируемом постоянном давлении окружающего воздуха внутри герметичного корпуса компаратора.

Передача единицы массы эталонам-копиям от Государственного первичного эталона единицы массы – килограмм ГЭТ 3–2020

В 2020 г. проведены работы по передаче единицы массы ЭК от ГПЭ с помощью вакуумного компаратора и набора артефактов плавучести и сорбции в условиях атмосферного воздуха. Сравнения масс эталонных гирь проводили в условиях атмосферного воздуха внутри герметичного корпуса вакуумного компаратора. На протяжении всего время измерений давление и плотность воздуха поддерживали на одном уровне.

Уравнение измерений разности массы эталонных гирь m_T и m_R имеет вид ~~ю~~

$$\Delta m_{TR} = \rho_a \left\{ V_T^{20} \left[1 + \alpha_T (t - 20) \right] - V_R^{20} \left[1 + \alpha_R (t - 20) \right] \right\} - g^{-1} \frac{\partial g}{\partial h} (h_T - h_R) + I_0 - m_R^{add} - \zeta (S_T - S_R), \quad (3)$$

где $\Delta m_{TR} = m_T - m_R$;

Таблица 3. Метрологические и технические характеристики вакуумного компаратора массы CCL 1007 (Sartorius, Германия)

Table 3. Metrological and technical characteristics of the CCL 1007 vacuum mass comparator (Sartorius, Germany)

Наименование характеристики	Значение
Максимальная нагрузка, г	1031
Дискретность, мкг	0,1
Электрический диапазон взвешивания, г	2
Повторяемость (6 циклов «ABBA»), мкг, не более	0,2
Время стабилизации, с, не более	80
Количество позиций на поворотном столе	8
Конструкция корпуса	Герметичная из алюминиевого сплава
Рабочее давление в корпусе, мб	$5 \cdot 10^{-6}$ – 1100

V_x^{20} и V_y^{20} – объемы сравниваемых эталонных гирь при 20 °С;

α_x и α_y – температурные коэффициенты объемного расширения сравниваемых эталонных гирь;

t – температура сравниваемых эталонных гирь;

g – ускорение силы тяжести в месте измерений;

h_T и h_R – высоты центров массы гирь и относительно их основания;

ζ – удельная сорбция на поверхности сравниваемых эталонных гирь;

S_T и S_R – площади поверхности сравниваемых эталонных гирь;

I_0 – разность массы сравниваемых эталонных гирь, измеренная на компараторе методом замещения по результатам 6 циклов взвешивания RTTR [19].

m_R^{add} – масса добавочной гири, уравновешивающей дополнительную потерю веса в воздухе гири по сравнению с гирей.

Для гирь, которые не переносились из вакуума в атмосферный воздух, последнее слагаемое в формуле (3) не учитывали.

Для обработки результатов измерений применяли метод совокупных измерений по методу наименьших квадратов для неравноточных измерений, при котором результат измерений получают решением избыточной системы уравнений, связывающей разности массы гирь в различных их комбинациях. В табл. 4 приведены организации-хранители ЭК и технические характеристики ЭК, участвовавшие в калибровочной компании 2020 г.

Комбинации различных пар сравниваемых гирь задаются планом эксперимента, который представлен в табл. 5. Уравнения, соответствующие строкам 4 и 8 из табл. 5, использовались для измерений плотности воздуха, а уравнения, соответствующие строкам 5 и 14 табл. 5,– для измерений удельной сорбции на поверхности гирь.

Поскольку конструкция компаратора позволяет проводить сравнение массы 8 гирь, то пришлось сравнения проводить двумя сериями измерений по 14 групп, каждая по 6 циклов «*TRRT*» [1]. Всего было проведено по 168 измерений разностей сравниваемых гирь в каждой серии.

Таблица 4. Технические характеристики и организации-хранители эталонов-копий и артефактов
Table 4. Technical characteristics and custodians of standards-copies and artifacts

№ п/п	Обозначение эталонной гири	Материал эталонной гири	Объем эталонной гири при 20 °С, см³	Условное обозначение	Организация-хранитель эталона
1	НП № 12	Платино-иридиевый сплав (90 % Pt 10 % Ir)	46,4363	$x1$	ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, г. С.-Петербург
2	НП № 26	Платино-иридиевый сплав (90 % Pt 10 % Ir)	46,4398	$x2$	ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, г. С.-Петербург
3	Полая гиря № 11В	Нержавеющая сталь	209,345	$x3$	ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, г. С.-Петербург
4	Гиря в виде гантели № 11В	Нержавеющая сталь	124,851	$x4$	ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, г. С.-Петербург
5	ВНИИМ № 1	Нержавеющая сталь	124,836	x5	ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, г. С.-Петербург
6	ВНИИМ № 4	Нержавеющая сталь	124,859	x6	ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, г. С.-Петербург
7	РТМ № 20	Нержавеющая сталь	124,890	x7	Ростест-Москва, г. Москва
8	РЦ № 69	Нержавеющая сталь	124,893	x8	Ростовский ЦСМ, г. Ростов-на-Дону
9	СНИИМ № 8	Нержавеющая сталь	126,950	x9	СНИИМ, г. Новосибирск

Таблица 5. План эксперимента по определению массы эталонов-копий
Table 5. Experiment plan for determining the mass of standards-copies

Эталон № п/п	№ 12	№ 26	№ 11A	№ 11B	№ 11C	№ 1	№ 4	№ 20	№ 8	№ 69	Разность массы, мг, Δm_{TR}	СКО, s, мг
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
1	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,099	0
2	+1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0,101	0,00027
3	+1	0	-1	0	0	0	0	0	0	0	93,373	0,00081
4	+1	0	0	0	0	-1	0	0	0	0	91,465	0,00065
5	+1	0	0	0	0	0	-1	0	0	0	93,406	0,00078
6	+1	0	0	0	0	0	0	-1	0	0	93,090	0,00014
7	1	0	0	0	0	0	0	0	-1	0	91,106	0,00080
8	+1	0	0	0	0	0	0	0	0	-1	91,416	0,00014
9	0	+1	-1	0	0	0	0	0	0	0	93,272	0,00015
10	0	+1	0	0	0	-1	0	0	0	0	91,367	0,00036
11	0	+1	0	0	0	0	-1	0	0	0	93,305	0,00024
12	0	+1	0	0	0	0	0	-1	0	0	92,987	0,00043
13	0	+1	0	0	0	0	0	0	-1	0	92,029	0,00036
14	0	+1	0	0	0	0	0	0	0	-1	91,319	0,00096
15	0	0	0	+1	-1	0	0	0	0	0	-101,591	0,00010
16	0	0	+1	0	-1	0	0	0	0	0	-0,024	0,024
17	0	0	0	0	+1	0	-1	0	0	0	0,121	0,00140

Данные разности Δm_{TR} рассчитывали по уравнению (3).

Система условных уравнений в матричном виде имеет вид

$$Am = \Delta m - v, \qquad (4)$$

где $\Delta m(ix1)$ – вектор n измеренных разностей, i = 1, 2, …, n; $n = 17$;

$A(ixj)$– конструкционная матрица, $j = 1, 2, \ldots, k$; $k = 10$;

$m(1xj)$– вектор k искомых значений массы гирь;

$v(ix1)$– вектор n остаточных погрешностей или остатков.

Матрица A задает схему сличений, какие гири или их совокупности и в какой последовательности должны быть сравнены между собой.

Систему нормальных уравнений получали, исходя из принципа минимизации суммы квадратов остаточных погрешностей $(v \cdot v^T)$. Для случая равноточных измерений система нормальных уравнений имеет вид

$$A^T \cdot A \cdot m = A^T \cdot \Delta m, \qquad (5)$$

Хотя измерения разностей масс Δm_i гирь выполняли на одном и том же компараторе, их стандартные отклонения отличаются между собой. В этом случае для учета неравной точности измерений требуется введение весовой матрицы $W = (w_{ii})$. В случае некоррелированных измерений W – диагональная матрица с элементами:

$$w_{ii} = \left(\frac{\sigma_0}{s_i}\right)^2, \qquad i = 1, \ldots, n, \qquad (6)$$

где s_i – стандартное отклонение среднего значения разности массы Δm_i и σ_0 – нормировочный фактор, определяемый как

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{\sum\left(\frac{1}{s_1^2}\right)}, \qquad i = 1, \ldots, n, \tag{7}$$

который получается из условия нормировки

$$\sum w_{ii} = 1, \qquad i = 1, \ldots, n, \tag{8}$$

Подставляя в (5) взвешенные величины

$$A^* = W^{1/2} \cdot A \text{ и } \Delta m^* = W^{1/2} \cdot \Delta m, \tag{9}$$

получаем систему взвешенных нормальных уравнений в виде

$$A^{*T} \cdot A^* \cdot m = A^{*T} \cdot \Delta m^*. \tag{10}$$

Она имеет единственное решение в виде оценки значений массы гирь

$$<m> = (A^{*T} \cdot A^*)^{-1} \cdot A^{*T} \cdot \Delta m^*, \tag{11}$$

Для оценки согласованности полученного решения, которая характеризует качество измерений и отсутствие грубых погрешностей, например, из-за неправильного учета влияния выталкивающей силы воздуха, служит групповая дисперсия s^2.

Если каждая разность массы Δm_i определяется из n_i повторных циклов взвешивания RTTR со стандартным отклонением s_i, лучшая оценка группового стандартного отклонения рассчитывается следующим образом [1]

$$s^2 = \left[\sum\left(s_i^{*2} + v_i^{*2}\right)\right] / f, \tag{12}$$

где $s_i^{*2} = s_i^2\left(n_i - 1\right) w_{ii}$,

f – число степеней свободы,

$$f = \left(\sum n_i\right) - k, \tag{13}$$

Вектор оценок взвешенных остатков получают из

$$<v^*> = \Delta m^* - <\Delta m^*>, \tag{14}$$

$$<\Delta m^*> = A^* \cdot <m>. \tag{15}$$

В нашем случае каждая разность массы гирь получена по результатам шести циклов взвешивания, т. е. $n_i = 6$, тогда число степеней свободы $f = 87$.

В идеальном случае отношение $s/\sigma 0 = 1$. Значения отношения $s/\sigma 0 > 1{,}5$ в большинстве случаев указывают на грубые ошибки – например, при применении неправильных поправок или при внесении данных в компьютер.

Результаты калибровки гирь из состава ЭК представлены в табл. 6.

Неопределенности измерений

Бюджет неопределенности измерений составлялся с учетом ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC [20]. Бюджет неопределенности измерений плотности воздуха представлен в табл. 7.

Суммарная стандартная неопределенность измерений плотности воздуха $u_c(\rho_a) = 0{,}000064$ мг/см³; расширенная неопределенность измерений плотности воздуха при коэффициенте охвата $U(k = 2) = 0{,}00012$ мг/см³.

Бюджет неопределенности измерений ЭК приведен в табл. 8.

Суммарная стандартная неопределенность измерений массы эталонов-копий $u_c(m_j) = 0{,}0013$ мг. Суммарная стандартная неопределенность измерений массы эталонов-копий соответствует требованиям новой поверочной схемы и равна $u_c(m_j) = 0{,}0013$ мг.

Таблица 6. Результаты калибровки гирь из состава эталонов-копий
Table 6. Mass calibration results from the composition of standards-copies

Номер эталона	Погрешность эталона, мг	Суммарная неопределенность, мг	Нестабильность за один год, мг	Объем эталонной гири при 20 °С, см³	Суммарная неопределенность, см³
26	0,0022	0,0104	0,00018	46,4358	0,0001
z-35725484/1	-0,1758	0,0109	–	124,817	0,005
z-35725485/4	-0,1202	0,0105	–	124,815	
37025220	-0,4240	0,0105	–	124,295	
36125269	-0,1281	0,0105	0,0035	124,815	
8	3,6646	0,0105	0,028	126,928	

Таблица 7. Бюджет неопределенности измерений плотности воздуха
Table 7. Air density measurement uncertainty budget

Входная величина	Неопределённость	Значение стандартной неопределенности	Тип оценивания	Коэффициент чувствительности	Вклад в суммарную неопределенность, г/см³
ρ_a	$u_A(\rho_a)$	$\sqrt{\frac{\sigma_a^2+\sigma_v^2}{n\cdot(V_H-V_D)^2}+\left(\frac{\Delta m}{\Delta V^2}\sigma_v\right)^2}$	A	1	0,000016
Δm_{HD}^a	$u(\Delta m^a)$	$\sqrt{u_m{}^2+u_d^2+u_b^2}$	B	$\frac{1}{V_H-V_D}$	0,000053
Δm_{HD}^v	$u(\Delta m^v)$	$\sqrt{u_m{}^2+u_d^2}$	B	$\frac{1}{V_H-V_D}$	0,000024
V	$u_\Sigma(V)$	$\sqrt{2}\cdot u(V)$	B	$\frac{(\Delta m_{HD}^a-\Delta m_{HD}^v)}{(V_H-V_D)^2}$	0,000014

Таблица 8. Бюджет неопределенности измерений при сличениях эталонов-копий
Table 8. Uncertainty budget for comparisons of standards-copies

Обозначение	Составляющая неопределенности	Закон распределения	Числовое значение, мг
$u_A(m_j)$	$\sqrt{V_{j,j}}$	Нормальный	0,0045
$u(m_A)$	$\sqrt{\left(\frac{U}{k}\right)^2+u_v^2(m_A)}$	Равномерный	0,007
u_b	$\sqrt{\Delta V_{BA}^2u^2(\rho_a)+\rho_a^2u^2(V)}$	Равномерный	0,010
u_d	$\frac{d}{2\sqrt{3}}\sqrt{2}$	Равномерный	Пренебрежимо

Выводы

Результаты калибровки эталонов-копий подтвердили повышение точности передачи единицы в 10 раз – с $6\cdot10^{-9}$ кг до $6\cdot10^{-10}$ кг – за счет применения вакуумного компаратора с ценой деления 0,01 мкг и артефактов плавучести и сорбции при прямых измерениях плотности воздуха. Это позволило скомпенсировать дополнительную неопределенность, приписанную МПК на основе фиксации числового значения постоянной Планка, и тем самым обеспечить поверку гирь всех классов точности, сохраняя всю сложившуюся иерархическую систему передачи единицы массы в стране.

Вклад соавторов

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Все измерения проводили с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им Д. И. Менделеева».

ЛИТЕРАТУРА

1. Kochsiek M., Gläser M. Comprehensive Mass metrology // Measurement Science and Technology. 2000. Vol. 11. Iss. 7. P. 1088. https://doi.org/10.1088/0957–0233/11/7/704
2. Завельский Ф. С. Масса и ее измерения. М.: Атомиздат, 1974. 238 с.
3. Kovalevsky J., Quinn T. J. The international system of units (SI) // Comptes rendus physique. 2004. Vol. 5, iss. 8. P. 799–811. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2004.07.002
4. Смирнова Н. А. Эталоны единицы массы и точное взвешивание. Обзорная информация. М.: Изд-во стандартов, 1980. Вып. 2. 60 с.
5. Снегов В. В. Государственный эталон единицы массы ГЭТ 3–2008 // Мир измерений. 2010. № 9. С. 42–47.
6. Carre P., Davis R. Note on weighings carried out on the NBS-2 balance // Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. 1985. Vol. 90. Iss. 5. P. 331–339. https://doi.org/10.6028/jres.090.023

7. Girard G. The third periodic verification of national prototypes of the kilogram (1988–1992) // Metrologia. 1994. Vol. 31. P. 317–336.
8. ГОСТ OIML R111-1-2009 ГСИ. Гири классов E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 и M3. Часть 1. Метрологические и технические требования. М.: Стандартинформ, 2012.
9. Каменских Ю. И., Снегов В. В. Сличения эталонов-копий с Государственным первичным эталоном единицы массы ГЭТ 3–2008 // Мир измерений. 2012. № 1. С. 8–11.
10. Викторов И. В., Каменских Ю. И., Снегов В. С. Сличения эталонов-копий с Государственным первичным эталоном единицы массы в 2014–2015 гг. // Измерительная техника. 2016. № 10. С. 68–72.
11. Kubarych Z. J., Abbott P. J. The dissemination of mass in the United States: results and implications of recent BIPM calibrations of US National Prototype Kilograms // Journal of research of the national institute of standards and technology. 2014. Vol. 119. http://dx.doi.org/10.6028/jres.119.001
12. On the Revision of the International System of Units (SI). Resolution 1 (CGPM 26th Meeting, Versailles, November 13–16, 2018) // Measurement Techniques. 2019. Vol. 62. P. 472–473. https://doi.org/10.1007/s11018-019-01648-4
13. Schwitz W., Jeckelmann B., Richard P. Towards a new kilogram definition based on a fundamental constant // Comptes rendus physique. 2004. Vol. 5. Iss. 8. P. 881–892. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2004.05.005
14. BIPM. Международная система единиц (SI). 9-е изд. URL: https://www.vniim.ru/files/SI-2019.pdf (дата обращения: 01.04.2021)
15. Stock M. The watt balance: Determination of the Planck constant and redefinition of the kilogram // Philosophical transactions of the royal society a mathematical, physical and engineering sciences. 28 October 2011. https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0184
16. Robinson I. A., Schlamminger S. The watt or Kibble balance: a technique for implementing the new SI definition of the unit of mass // Metrologia. 2016. Vol. 53. No. 5. A46.
17. Kibble B. P., Robinson I. A. Principles of a new generation of simplified and accurate watt balances // Metrologia. 2014. Vol. 51. No. 2. S132.
18. Davidson S. Determination of the effect of transfer between vacuum and air on massstandards of platinum–iridium and stainless steel // Metrologia. 2010. Vol. 47. P. 487–497. https://doi.org/10.1088/0026–1394/47/4/015
19. Снегов В. С., Каменских Ю. И., Сафонов А. В. О циклах взвешивания массы на компараторах // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2018. № 7. С. 9–12. https://doi.org/10.30713/0132-2222-2018-7-9-12
20. ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2018.

REFERENCES

1. Kochsiek M., Gläser M. Comprehensive Mass metrology. Measurement Science and Technology. 2000;11(7):1088. https://doi.org/10.1088/0957–0233/11/7/704
2. Zavelsky F. S. Massa and its measurements. Moscow: Atomizdat; 1974, 238 p. (In Russ.)
3. Kovalevsky J., Quinn T. J. The international system of units (SI). Comptes rendus physique. 2004;5(8):799–811. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2004.07.002
4. Smirnova N. A. Standards of the unit of mass and exact weighing. Survey information. Moscow: Publishing house of standards; 1980. Iss. 2. 60 p. (In Russ.)
5. Snegov V. V. State standard of mass unit GET 3–2008. World of measurements. 2010;9:42–47. (In Russ.)
6. Carre P., Davis R. Note on weighings carried out on the NBS-2 balance. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. 1985;90(5):331–339. https://doi.org/10.6028/jres.090.023
7. Girard G. The third periodic verification of national prototypes of the kilogram (1988–1992). Metrologia. 1994;(31):317–336.
8. GOST OIML R111-1-2009 State system for ensuring the uniformity of measurements. Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 и M3. Part 1. Metrological and technical requirements. Moscow: Standardinform; 2012. (In Russ.)
9. Kamenskikh Yu. I., Snegov V. V. Comparisons of copy standards with the State primary standard of mass unit GET 3–2008. World of measurements. 2012;(1):8–11. (In Russ.)
10. Snegov V. S., Kamenskikh Y. I., Viktorov I. V. Comparison of duplicate standards with the national primary standard for the unit of mass in 2014–2015. Measurement techniques. 2016;(10):68–72. http://dx.doi.org/ 10.1007/s11018-017-1103-9
11. Kubarych Z. J., Abbott P. J. The dissemination of mass in the United States: results and implications of recent BIPM calibrations of US National Prototype Kilograms. Journal of research of the national institute of standards and technology. 2014;119. http://dx.doi.org/10.6028/jres.119.001
12. On the Revision of the International System of Units (SI). Resolution 1 (CGPM 26th Meeting, Versailles, November 13–16, 2018). Measurement Techniques. 2019;62(5).472–473 https://doi.org/10.1007/s11018-019-01648-4
13. Schwitz W., Jeckelmann B., Richard P. Towards a new kilogram definition based on a fundamental constant. Comptes rendus physique. 2004;5(8):881–892. https://doi.org/10.1016/j.crhy.2004.05.005
14. BIPM. International System of Units (SI). Aviable at: https://www.vniim.ru/files/SI-2019.pdf
15. Stock M. The watt balance: Determination of the Planck constant and redefinition of the kilogram. Philosophical transactions of the royal society a mathematical, physical and engineering sciences. 28 October 2011. https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0184
16. Robinson I. A., Schlamminger S. The watt or Kibble balance: a technique for implementing the new SI definition of the unit of mass. Metrologia. 2016;53(5): A46.

17. Kibble B. P., Robinson I. A. Principles of a new generation of simplified and accurate watt balances. Metrologia. 2014;51(2): S132.
18. Davidson S. Determination of the effect of transfer between vacuum and air on mass standards of platinum–iridium and stainless steel. Metrologia. 2010;47:487–497. https://doi.org/10.1088/0026–1394/47/4/015
19. Snegov V. S., Safonov A. V., Kamenskikh Yu. I. The cycles of weighing on mass comparators. Automation, telemechanization and communication in oil industry. 2018;(7):9–12. (In Russ.) https://doi.org/10.30713/0132-2222-2018-7-9-12
20. GOST 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008 Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Moscow: Standardinform; 2018. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Юрий Игоревич Каменских – руководитель сектора государственных эталонов в области измерений массы ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».
190005, Россия, г. Санкт-Петербург,
Московский пр., 19
e-mail: Y. I. Kamenskih@vniim.ru

Виктор Савельевич Снегов – канд. техн. наук, ведущий научный сотрудник сектора государственных эталонов в области измерений массы ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».
190005, Россия, г. Санкт-Петербург,
Московский пр., 19
e-mail: V. S. Snegov@vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yurii I. Kamenskikh – Head of group, Mass Laboratory, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM).
19 Moskovsky ave., St. Petersburg,
190005, Russia
e-mail: Y. I. Kamenskih@vniim.ru

Viktor S. Snegov – Leading Researcher, Mass Laboratory, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM).
19 Moskovsky ave., St. Petersburg,
190005, Russia
e-mail: V. S. Snegov@vniim.ru