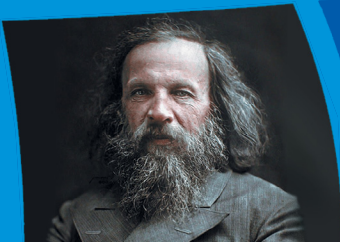


ISSN 2687-0886

ЭТАЛОНЫ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Том Vol. **17**

№ **2**
2021



**Measurement standards
Reference materials**

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Стандартные образцы

- | | | |
|--|----|--|
| Аронов И. П., Собина Е. П. | 5 | Разработка стандартных образцов газопроницаемости |
| Мишина К. А., Корчагина Е. Н.,
Казарцев Я. В. | 19 | Метрологическое обеспечение газовых калориметров и анализаторов числа Воббе |
| Васильева И. Е., Шабанова Е. В. | 33 | Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии |
| Стахеев А. А., Столбоушкина Т. П. | 49 | Многоэлементный стандартный образец для методов с индуктивно связанной плазмой: разработка и испытания |

Эталоны

- | | | |
|-------------------------------|----|---|
| Каменских Ю. И., Снегов В. С. | 59 | Эталоны-копии единицы массы: калибровка 2020 года с применением вакуумного компаратора CCL 1007 |
|-------------------------------|----|---|

ИНФОРМАЦИЯ. НОВОСТИ. СОБЫТИЯ

- | | | |
|----------------------------------|----|--|
| Мосичкина А. В., Окрепилов М. В. | 73 | Применение профессиональных стандартов при формировании компетенций современного специалиста-метролога |
|----------------------------------|----|--|

Государственный реестр утвержденных типов СО представленный в разделе ФИФ

- | | | |
|---------------|----|---|
| Суслова В. В. | 83 | Сведения о новых типах стандартных образцов |
| Суслова В. В. | 88 | Сведения о стандартных образцах утвержденных типов, в которые были внесены изменения в части срока действия утвержденного типа стандартного образца |

Свидетельство о регистрации СМИ – ПИ № ФС 77-78423 от 29.05.2020 г.
ISSN 2687-0886

УЧРЕДИТЕЛЬ: ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии имени Д. И. Менделеева», 190005, г. Санкт-Петербург, проспект Московский, 19.

РЕДАКЦИЯ И ИЗДАТЕЛЬ: УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4. Телефон, факс: +7 (343) 350-72-42, 350-60-68.
e-mail: uniim@uniim.ru, www.rmjjournal.ru

ТИПОГРАФИЯ:
000 Издательство и типография «Альфа Принт»
620049, Свердловская область, г. Екатеринбург, пер. Автоматики, д. 2
Тел: (343) 222-00-34

Журнал издается с 2005 г., до 2020 г. журнал издавался под названием «Стандартные образцы».
Периодичность издания – 4 раза в год.
Подписной индекс в каталоге агентств «Пресса России» – 10263.

Журнал входит в Перечень российских рецензируемых научных журналов ВАК.

Все права на наименование, авторские права на публикацию защищены.

За достоверность информации, опубликованной в статьях и рекламных материалах, а также за то, что в материалах не содержится данных, не подлежащих открытой публикации, ответственность несут авторы и рекламодатели. Мнение редакции не всегда совпадает с точкой зрения авторов статей.

Перепечатка материалов полностью или частично, предпринимаемая в образовательных или исследовательских целях, возможна только со ссылкой на выходные данные журнала с обязательным указанием правообладателя и имен авторов статей. Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons "Attribution" («Атрибуция») 4.0 Всемирная

Подписано в печать 30.06.2021.
Дата выхода в свет 10.08.2021.
Формат 80×108 1/16. Печать офсетная.
Бумага ВХИ. Усл. печ. л. 10,29.
Тираж 300 экз. Заказ № 14263.

© «Эталоны. Стандартные образцы», 2021

ORIGINAL PAPERS

Reference Materials

- | | | |
|---|-----------|---|
| Aronov I. P., Sobina E. P. | 5 | Development of reference materials for gas permeability |
| Mishina K. A., Korchagina E. N.,
Kazartsev I. V. | 19 | Metrological assurance of gas calorimeter and wobbe index analyser |
| Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. | 33 | Plant-matrix reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements in geochemistry, ecology, agriculture and pharmacology |
| Stakheev A. A., Stolboushkina T. P. | 49 | Development and testing of a multi-element icp standard |

Measurement Standards

- | | | |
|---------------------------------|-----------|---|
| Kamenskikh Yu. I., Snegov V. S. | 59 | Reference standards-copies of mass unit: calibration 2020 using vacuum comparator CCL 1007 |
|---------------------------------|-----------|---|

INFO. NEWS. EVENTS

- | | | |
|-----------------------------------|-----------|--|
| Mosichkina A. V., Okrepilov M. V. | 73 | Application of professional standards in forming the competencies of a modern metrologist |
|-----------------------------------|-----------|--|

State Register of Approved Types of Standard Models Submitted in the Section of the Federal Information Fund On Assurance of the Uniformity of Measurements

- | | | |
|---------------|-----------|---|
| Suslova V. V. | 83 | Data on new reference materials approved in 2021 |
| Suslova V. V. | 88 | Data on type approved reference materials the validity period Of which has been extended |

Mass media registration certificate – PI No FS 77-78423 of 29 May 2020
ISSN 2687-0886

FOUNDER:

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology,
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russian Federation

EDITORIAL OFFICE & PUBLISHER

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology,
4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation.
Telephone, fax: +7 (343) 350-72-42, 350-60-68
e-mail: uniim@uniim.ru. www.rmjournal.ru

PRINTING HOUSE:

ООО Universal'naja Tipografija «Al'fa Print»
620049, Sverdlovskaja oblast', Ekaterinburg, Avtomatiki ave., 2

The journal has been published since 2005, until 2020 the journal was published under the name «Reference materials».

The frequency of publication is 4 times a year.

Subscription index in the Press of Russia directory of agencies – 10263.

Journal materials are licensed under Creative Commons "Attribution" 4.0 Worldwide.

Subscription index in catalogue of agencies

"Pressa Rossii" – 10263.

Signed for printing: 30.06.2021.

Date of publication: 10.08.2021.

Sheet size 80×108 1/16. Offset printing.

Royal paper. Conventional printed sheets 10,29.

Number of copies 300. Order No 14263.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Медведевских Сергей Викторович

канд. техн. наук, руководитель отделения механических измерений ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Окрепилов Михаил Владимирович

д-р техн. наук, доцент, заместитель генерального директора ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Собина Егор Павлович

д-р техн. наук, и. о. директора УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Российская Федерация

Кремлева Ольга Николаевна

и. о. заведующего отделом УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Российская Федерация

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Когновицкая Елена Андреевна

канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Тараева Наталия Сергеевна

старший инженер УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Российская Федерация

КОРРЕКТОР

Бортникова А. В.

ВЕРСТКА, ЦВЕТООКРЕЩЕНИЕ

Таскаев В. В.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Катков А. С.,

д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Конопелько Л. А.,

д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Крылов А. И.,

д-р хим. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Кусельман И. И.,

д-р техн. наук, независимый консультант в области метрологии, Израиль

Литвинов Б. Я.,

д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Осинцева Е. В.,

канд. хим. наук, ООО «Югра-ПГС», г. Сургут, РФ

Походун А. И.,

д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Славев В. А.,

д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ

Степановских В. В.,

канд. техн. наук, ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, РФ

Сясько В. А.,

д-р техн. наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург, РФ

Чуновкина А. Г.,

д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, РФ



CHIEF EDITOR

Sergei V. Medvedevskikh

PhD (Eng.), Head of Mechanical Metrology Department,
D.I. Mendeleyev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russian Federation

DEPUTY CHIEF EDITOR

Mikhail V. Okrepilov

D. Sc. (Eng.), associate professor, deputy general director of
D.I. Mendeleyev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russian Federation

EDITORIAL TEAM

Egor P. Sobina

D. Sc. (Eng.), acting director of UNIIM – Affiliated
Branch of the D.I. Mendeleyev,
Ekaterinburg, Russian Federation

Olga N. Kremleva

Department head of UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleyev
Institute for Metrology,
Ekaterinburg, Russian Federation

EXECUTIVE SECRETARY

Elena A. Kognovitskaya

PhD. (Phys.-Math.), Senior Researcher D.I. Mendeleyev Institute
for Metrology (VNIIM)
Saint Petersburg, Russian Federation

TECHNICAL SECRETARY

Natalia S. Taraeva

Engineer of UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleyev Institute
for Metrology,
Ekaterinburg, Russian Federation

PROOF-READER

Alena V. Bortnikova

LAYOUT, COLOUR CORRECTION

Vladislav V. Taskaev

EDITORIAL BOARD

Anna G. Chunovkina,

D. Sc. (Eng.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Saint Petersburg, Russian Federation

Aleksandr S. Katkov,

D. Sc. (Eng.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Saint Petersburg, Russian Federation

Leonid A. Konopelko,

D. Sc. (Eng.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Saint Petersburg, Russian Federation

Anatoliy I. Krylov,

D. Sc. (Chem.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Saint Petersburg, Russian Federation

Ilya Kuselman,

D. Sc. (Eng.), Independent Consultant on Metrology,
Israel

Boris Ya. Litvinov,

D. Sc. (Eng.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Saint Petersburg, Russian Federation

Elena V. Osintseva,

PhD (Chem.), Yugra-PGS,
Surgut, Russian Federation

Anatoliy I. Pokhodun,

D. Sc. (Eng.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Saint Petersburg, Russian Federation

Valeriy A. Slayev,

D. Sc. (Eng.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Saint Petersburg, Russian Federation

Valeriy V. Stepanovskikh,

PhD (Eng.), Institute for Reference Materials,
Ekaterinburg, Russian Federation

Vladimir A. Syasko,

D. Sc. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University,
Saint Petersburg, Russian Federation

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ / ORIGINAL PAPERS

■ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ / REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-5-18

УДК 539.217.5:620.11:53.089.68

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

© И. П. Аронов, Е. П. Собина

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Екатеринбург, Россия
e-mail: AronovIP@uniim.ru, 251@uniim.ru

Поступила в редакцию – 23 февраля 2021 г., после доработки – 30 марта 2021 г.

Принята к публикации – 20 апреля 2021 г.

Статья посвящена разработке стандартных образцов газопроницаемости горных пород (имитаторы), имеющих прослеживаемость к Государственному первичному эталону единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости ГЭТ 210-2019. На момент начала данного исследования в системе метрологического обеспечения измерений коэффициента газопроницаемости существовали только стандартные образцы утвержденного типа с прослеживаемостью к результатам измерений, полученным в межлабораторном эксперименте с помощью анализаторов газопроницаемости, калиброванных с помощью тех же самых стандартных образцов, а стандартные образцы с прослеживаемостью к государственному первичному эталону отсутствовали. Вследствие этого в метрологической практике измерений газопроницаемости отсутствовала стабильная во времени основа для сравнения, что и побудило авторов начать работу в данной области.

В статье рассматриваются ключевые этапы процесса разработки стандартных образцов: анализ аналогичных стандартных образцов утвержденного типа, выбор исходного материала стандартных образцов, проведение экспериментальных исследований и установление на основе этих исследований метрологических характеристик стандартных образцов. В качестве исходного материала стандартных образцов использовались керамические цилиндры на основе оксида алюминия; методика измерений коэффициента газопроницаемости основана на методе стационарной фильтрации. Измерения коэффициента газопроницаемости были проведены на образцах с различной газопроницаемостью с помощью газов азота и гелия. По результатам этих измерений для каждого образца были рассчитаны коэффициенты газопроницаемости при заданных обратных поровых давлениях и коэффициент абсолютной газопроницаемости.

Ссылка при цитировании:

Аронов И. П., Собина Е. П. Разработка стандартных образцов газопроницаемости // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 5–18. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-5-18

For citation:

Aronov I. P., Sobina E. P. Development of reference materials for gas permeability. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(2): 5–18. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-5-18 (In Russ.).

В результате проведенного исследования был утвержден набор стандартных образцов газопроницаемости горных пород (имитаторы) ГСО 11546–2020/ГСО 11550–2020, диапазон аттестованных значений которых составляет $(0,1 \cdot 10^{-3} - 5) \text{ мкм}^2$, а расширенная неопределенность аттестованных значений U_o (при $k = 2$ и $P = 0,95$) установлена 3%. Авторы считают, что набор данных ГСО 11546–2020/ГСО 11550–2020 обеспечит метрологическую прослеживаемость и достоверность результатов измерений коэффициентов газопроницаемости, что в свою очередь будет иметь практическую значимость для лабораторий, занимающихся петрофизическими исследованиями.

Ключевые слова: нефтедобывающая промышленность, стандартный образец, коэффициент газопроницаемости, коэффициент абсолютной газопроницаемости, метод стационарной фильтрации, закон Дарси, эффект Клинкенберга

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-5-18

DEVELOPMENT OF REFERENCE MATERIALS FOR GAS PERMEABILITY

© Ilya P. Aronov, Egor P. Sobina

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Ekaterinburg, Russia
e-mail: AronovIP@uniim.ru, e-mail: 251@uniim.ru

Received – 23 February, 2021. Revised – 15 March, 2021.

Accepted for publication – 20 April, 2021.

The article presents the development of reference materials of gas permeability of rocks (imitators) with traceability to Get 210–2019: State Primary Standard of Units of Specific Adsorption of Gases, Specific Surface Area of Pores, Specific Volume of Pores, Dimension of Pores, Open Porosity, and Coefficient of Gas Permeability of Solid Substances and Fabricated Materials. At the time of the beginning of this study, in the system of metrological assurance of gas permeability coefficient measurements, there were only reference materials of an approved type with traceability to the measurement results obtained in an interlaboratory experiment using gas permeability analyzers that were calibrated using the same reference materials, and reference materials with traceability to the State Primary Standard were absent. As a result, in the metrological practice of gas permeability measurement, there was no stable basis for comparison. This fact prompted the authors to research work in this area.

The article considers the key stages of the process of reference materials development: analysis of similar reference materials of an approved type, selection of the starting material for reference materials, performing experimental research, and determining, on the basis of this research, the metrological characteristics of reference materials. Ceramic cylinders based on aluminum oxide were used as the starting material for reference materials; the method to measure the gas permeability coefficient is based on the method of stationary filtration. Measurements of the gas permeability coefficient were carried out on samples with different gas permeability using nitrogen and helium gases. Based on the results of these measurements, for each sample, the gas permeability coefficients were calculated at the given reverse pore pressure and the absolute gas permeability coefficient.

As a result of the study, a set of reference materials of gas permeability of rocks (imitators) GSO 11546–2020 / GSO 11550–2020 was approved, the range of certified values is $(0,1 \cdot 10^{-3} - 5) \text{ μm}^2$, and the expanded uncertainty of certified values U_o ($k = 2$, $P = 0,95$), is 3%. The authors believe that the GSO 11546–2020 / GSO 11550–2020 dataset will ensure metrological traceability and reliability of gas permeability coefficient measurements. As a result, it will bring practical relevance to a petrophysical research laboratory.

Key words: oil industry, reference material, gas permeability coefficient, absolute gas permeability coefficient, stationary filtration method, Darcy's Law, Klinkenberg effect

Введение

Метрологическое обеспечение измерений в области добывающей промышленности как в России, так и во всем мире является одним из главных направлений, обеспечивающих получение достоверных результатов измерений при проведении нефте- и газодобычи. Важнейшей измеряемой физической величиной данных отраслей является проницаемость горных пород [1]. Проницаемостью называется свойство пород пропускать жидкости, газы и их смеси при наличии градиента давления [2]. Проницаемость изучается практически всеми лабораториями по исследованию керна, и ее измерения входят в перечень обязательных. Данный параметр позволяет оценить как извлекаемые запасы углеводородного сырья, так и технологии добычи нефти и газа, а также дебиты и продуктивность скважин [3]. Различают абсолютную, эффективную и относительную проницаемость. Для общей характеристики физических свойств горных пород используется абсолютная проницаемость, под которой принято понимать проницаемость пористой среды, которая определена при наличии в ней одной фазы, химически инертной по отношению к породе. Для оценки абсолютной проницаемости часто используется воздух или газ (как правило, гелий и азот). Вследствие этого существует такая измеряемая величина, как газопроницаемость (также ее называют коэффициент газопроницаемости) – свойство породы пропускать газы при наличии перепада давления за счет сообщаемости пустот (пор, каналов, трещин). Проведенный анализ Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений показал, что все существующие в России стандартные образцы (далее СО) газопроницаемости горных пород (ГСО 8956–2008¹, ГСО 10799–2016², ГСО 10913–2017/ГСО 10915–2017)³

аттестованы путем межлабораторного эксперимента [4], который обеспечивает прямую прослеживаемость не до государственного первичного эталона, а только до результатов межлабораторного эксперимента, полученных с помощью калиброванных анализаторов газопроницаемости горных пород, которые при этом калибруются с использованием тех же самых СО. Как следствие, в метрологической практике для СО газопроницаемости горных пород отсутствует стабильная во времени основа для сравнения. Этот факт обосновывает актуальность данной работы.

Измерение газопроницаемости производится согласно ГОСТ 26450.2–85 [5]. В данной работе используется метод стационарной фильтрации, так как он напрямую реализует закон фильтрации Дарси. Аналогичная методика измерения описана также в отечественной работе [6] и зарубежных стандартах [7–8].

В ходе данной работы были проведены измерения коэффициента газопроницаемости образцов по гелию и азоту на оборудовании ГЭТ 210–2019 Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов⁴ [9]. Согласно ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения» [10] были рассчитаны неопределенности полученных значений коэффициентов газопроницаемости. Впоследствии был утвержден набор стандартных образцов газопроницаемости горных пород ГСО 11546–2020/ГСО 11550–2020⁵, диапазон аттестованных значений которых составляет $(0,1 \cdot 10^{-3} - 5)$ мкм², а расширенная неопределенность аттестованных значений U_o (при $k=2$ и $P=0,95$) установлена 3%. Такая точность достаточна для метрологического обеспечения существующего парка приборов по определению коэффициента

¹ ГСО 8956–2008 Стандартный образец открытой пористости и газопроницаемости горных пород // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391229>.

² ГСО 10799–2016 Стандартный образец газопроницаемости горных пород (имитатор) (ГП СО УНИИМ) // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/389385>.

³ ГСО 10913–2017/ГСО 10915–2017 Стандартные образцы открытой пористости и газопроницаемости горных пород (набор ОПГП СО ГЕОЛОГИКА) // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/389286>.

⁴ ГЭТ 210–2019 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1365157>.

⁵ ГСО 11546–2020/ГСО 11550–2020 Стандартный образец газопроницаемости горных пород (имитаторы) (набор СО ГП) // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1380970>.

газопроницаемости, обладающих относительной погрешностью измерений (6–30)%.

Материалы и методы

Оборудование

Для характеристики СО использована эталонная установка из состава Государственного первичного эталона удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019, реализующая метод стационарной фильтрации. В состав установки входит следующее оборудование:

- анализатор пористости и газопроницаемости MG2P500⁶ (Sanches Technologies Division of Core Laboratories, Франция), диапазон измерений коэффициента газопроницаемости ($0,1 \cdot 10^{-3}$ –5) мкм². Диапазон измерений давления (0–1) МПа, пределы допускаемой относительной погрешности измерений давления $\pm 0,01$ % при $P=0,95$; диапазон измерений температуры (263,15–400) К, пределы допускаемой погрешности измерений температуры $\pm 0,2$ К при $P=0,95$; диапазон измерений объемного расхода газа, приведенного к нормальным условиям ($p_0=0,101325$ МПа и $T_0=273,15$ К) (0,02–8) дм³/мин, пределы допускаемой относительной погрешности измерений объемного расхода $\pm(0,5$ % от показаний + 0,1 % от верхнего предела измерений) при $P=0,95$;

- микрометр цифровой 293-241-30⁷ (Mitutoyo Corporation, Япония), диапазон измерений длины (25–50) мм, пределы допускаемой погрешности измерений ± 2 мкм при $P=0,95$;

- шкаф сушильный Thermocenter TC40 (SalvisLab, Швейцария), диапазон поддержания температур (50–200) °С, отклонение температуры от заданной не более $\pm 0,5$ °С;

- термогигрометр электронный «CENTER» 313 (CENTER Technology Corp., Тайвань), ФИФ № 22129 09, диапазон измерений температуры (10–35) °С и пределы допускаемой погрешности измерений $\pm 0,7$ °С при $P=0,95$, диапазон измерений относительной влажности (10–90)% с пределами

допускаемой погрешности измерений $\pm 2,5$ % при $P=0,95$;

- эксикатор (исполнение 2) по ГОСТ 25336⁸ «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры»;

- гелий газообразный высокой чистоты (сжатый), марка А по ТУ 20.11.11-001-37924839-2019 «Гелий газообразный высокой чистоты»⁹;

- азот газообразный ОСЧ СОРТ ГОСТ 9293–7410.

Материал стандартных образцов

При выборе материала СО газопроницаемости руководствовались следующими критериями: материал должен в максимальной мере имитировать реальные горные породы, быть прочным, иметь форму цилиндра. Из проанализированных нами стандартных образцов газопроницаемости горных пород наиболее подходящим оказался материал ГСО 10799–2016. Данный материал имеет следующие параметры: диаметр и высота цилиндров около 30 мм, материал – формованный спеченный огнеупор на основе оксида алюминия с массовой долей Al_2O_3 не менее 85 % (ООО «ЭкогеосПром», Россия). Главным преимуществом данного материала по сравнению с реальными горными породами является его меньшая хрупкость и, как следствие, большая стабильность. Также производитель данного материала имеет технологическую возможность регулировать проницаемость своего продукта путем изменения размера фракций спекаемого порошка оксида алюминия, что в свою очередь позволяет создавать стандартные образцы во всем исследуемом диапазоне ($0,1 \cdot 10^{-3}$ –5) мкм².

Теоретические предпосылки

Методика измерений, примененная при установлении метрологических характеристик стандартных образцов (далее – методика измерений), основана на методе, регламентированном в ГОСТ 26450.2 [5], а именно на методе стационарной фильтрации. Суть данного метода заключается в определении постоянной (стационарной) скорости фильтрации газа через образец горной породы в линейном направлении под действием разности давлений. Скорость определяется известным

⁶ Анализаторы пористости и газопроницаемости горных пород MG2P500 (номер в госреестре 68446–17) // Фед. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/382500>.

⁷ Микрометр цифровой 293-241-30 (номер в госреестре 30740–12) // Фед. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4/items/338492>.

⁸ ГОСТ 25336 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры (с Изменениями № 1–4).

⁹ ТУ 20.11.11-001-37924839-2019 Гелий газообразный высокой чистоты.

¹⁰ ГОСТ 9293–74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2007.

объемом газа, прошедшим через образец за фиксированный отрезок времени при постоянной разности давлений. В общем случае как для газов, так и для жидкостей процесс фильтрации описывается уравнением фильтрации Дарси:

$$Q = \frac{K \cdot S \cdot (p_2 - p_1)}{\mu \cdot l}, \quad (1)$$

где Q – объемный расход флюида, м³/с; S – площадь поперечного сечения образца, м²;

K – коэффициент проницаемости, м²; p_2 и p_1 – давления на входе и выходе из образца соответственно, Па; μ – вязкость флюида Па·с; l – длина образца, м.

Отсюда выражение для коэффициента проницаемости цилиндрического образца имеет вид:

$$K = \frac{Q \cdot \mu \cdot l}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot (p_2 - p_1)}, \quad (2)$$

где d – диаметр образца, м.

Если относить уравнение (2) к процессу фильтрации газа, то необходимо учитывать сжимаемость газов. Иначе говоря, объем проходящего через образец газа при разном давлении также будет различным. Поэтому для расчета коэффициента газопроницаемости используется значение объемного расхода газа, приведенное к среднему (поровому) давлению в образце $P_{por} = (p_2 + p_1)/2$ (давление в середине образца). Таким образом, объемный расход газа $Q_{изм}$, измеряемый при некотором давлении $p_{изм}$ и температуре $T_{изм}$, и объемный расход того же самого количества газа Q_{por} при давлении p_{por} и температуре T_{por} в середине образца связаны равенством согласно уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$\frac{Q_{изм} \cdot p_{изм}}{T_{изм}} = \frac{Q_{por} \cdot (p_1 + p_2)}{2 \cdot T_{por}}, \quad (3)$$

откуда объемный расход газа в середине образца равен

$$Q_{por} = \frac{2 \cdot Q_{изм} \cdot p_{изм}}{(p_1 + p_2)} \cdot \frac{T_{por}}{T_{изм}}, \quad (4)$$

С учетом вышесказанного уравнение (2) для коэффициента газопроницаемости примет вид:

$$K = \frac{2 \cdot Q_{изм} \cdot p_{изм} \cdot \mu \cdot l}{\pi \cdot \frac{d^2}{4} \cdot (p_2^2 - p_1^2)} \cdot \frac{T_{por}}{T_{изм}}, \quad (5)$$

На эталонной установке из состава ГЭТ 210, реализующей метод стационарной фильтрации, используются тепловые расходомеры газа Bronkhorst. Данные расходомеры определяют массовый расход газа и пересчитывают его в объемный расход Q_0 при нормальных условиях ($p_0 = 0,101325$ МПа и $T_0 = 273,15$ К), что и является измерительным сигналом данных приборов. Тогда уравнение (5) примет вид:

$$K = 8 \cdot \frac{Q_0 \cdot p_0 \cdot \mu \cdot l}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)} \cdot \frac{T_{por}}{T_0}, \quad (6)$$

Средства измерений эталонной установки, реализующей метод стационарной фильтрации, получают измерительную информацию в следующих единицах: объемный расход газа Q_0 в единицах (дм³/с), давление газа над и под образцом p_2 и p_1 в единицах (МПа), температура газа в середине образца в единицах (К). Геометрические параметры образца измеряются микрометром в единицах (мм). Подставив эти единицы в уравнение (6) и упростив выражение, получим:

$$K = \frac{\frac{[\partial \text{м}]^3}{[\text{с}]} \cdot [\text{МПа}] \cdot [\text{мкПа}] \cdot [\text{с}] \cdot [\text{мм}]}{[\text{мм}]^2 \cdot [\text{МПа}]^2} \dots$$

$$\frac{[\text{К}]}{[\text{К}]} = \frac{[\partial \text{м}]^3 \cdot [\text{мкПа}]}{[\text{мм}] \cdot [\text{МПа}]} = \frac{10^{-3} [\text{м}]^3 \cdot 10^{-6} [\text{Па}]}{10^{-3} [\text{м}] \cdot 10^6 [\text{Па}]} =$$

$$= 10^{-12} [\text{м}]^2 = [\text{мкм}]^2. \quad (7)$$

Тогда уравнение измерений коэффициента газопроницаемости K (в 10^{-3} мкм²) на ГЭТ 210 при заданном поровом давлении принимает вид:

$$K = 8000 \cdot \frac{Q \cdot p_0 \cdot \mu \cdot l}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)} \cdot \frac{T}{T_0}, \quad (8)$$

где K – коэффициент газопроницаемости, 10^{-3} мкм²; Q – объемный расход газа при нормальных условиях ($p_0 = 0,101325$ МПа и $T_0 = 273,15$ К), дм³/с; l – длина образца, мм; μ – вязкость газа, мкПа·с; p_0 – нормальное давление, 0,101325 МПа; d – диаметр образца, мм; p_2 – давление на входе в образец, МПа; p_1 – давление

на выходе из образца, МПа; T – температура газа при измерении, К; T_0 – нормальная температура, 273,15 К.

Вязкость азота рассчитывается согласно формуле (9), вязкость гелия – согласно формуле (10).

$$\mu_{N_2} = 4,0487 + 0,046105 \cdot T + 0,1606 \cdot p_{por}, \quad (9)$$

$$\mu_{He} = 6,2865 + 0,045464 \cdot T + 0,03615 \cdot p_{por}, \quad (10)$$

При измерении газопроницаемости возникает отклонение от закона Дарси. Причиной отклонения является эффект скольжения газа – эффект Клинкенберга [3, 11–14]. Этот эффект проявляется в наличии зависимости измеренной и вычисленной по закону Дарси величины газопроницаемости от порового давления P_{por} в образце. Величина газопроницаемости, измеренная при бесконечном поровом давлении, является абсолютной (K_{abs}) и близка к величине проницаемости по жидкости, не реагирующей с породой. Величина абсолютной газопроницаемости K_{abs} связана с величиной газопроницаемости, измеренной при заданном поровом давлении, соотношением

$$K_{abs} = \frac{K}{1 + b / P_{por}}, \quad (11)$$

где K_{abs} – коэффициент абсолютной газопроницаемости; K – коэффициент газопроницаемости при заданном поровом давлении; b – коэффициент Клинкенберга, зависящий от типа породы и фильтруемого газа.

Таким образом, K_{abs} определяется путем измерения коэффициентов газопроницаемости при нескольких значениях порового давления и построения линейной регрессионной зависимости коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/p_{por})$ и экстраполяции данной зависимости в точку $1/p_{por} = 0$.

Проведение экспериментальных исследований

Перед измерениями каждый образец высушивали в течение 2 часов при температуре 105 °С в сушильном шкафу. Затем образец помещали в эксикатор и охлаждали при комнатной температуре в течение 60 мин. Далее измеряли геометрические параметры образца. Для этого микрометром измеряли его длину l_i в двадцати равноотстоящих друг от друга точках и диаметр d_i в двадцати равноотстоящих друг от друга точках и рассчитывали среднее арифметическое значение длины образца l по формуле (12) и среднее арифметическое значение диаметра d аналогично формуле (12).

$$l = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N l_i, \quad (12)$$

где l – среднее арифметическое значение длины образца, мм; l_i – i -ый результат измерения длины образца, мм; N – количество измерений.

Далее помещали образец в кернодержатель, в котором вокруг боковой поверхности образца с помощью резиновой манжеты создавали обжимное давление ~1,5 МПа для того, чтобы избежать проскальзывания газа между манжетой и образцом. После этого в программное обеспечение анализатора газопроницаемости MG2P500 вносили геометрические параметры образца d и l . Далее проводили по три измерения коэффициента газопроницаемости при следующих обратных поровых давлениях $1/P_{por}$: (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2) МПа⁻¹. При проведении измерений допускаются отклонения этих значений не более чем на ±0.15 МПа⁻¹. Измерения коэффициентов газопроницаемости при каждом поровом давлении осуществляли только после того, как достигался стационарный режим фильтрации, то есть показания датчиков расхода, давления и температуры переставали иметь какой-либо тренд. Исходя из большого количества проведенных измерений, можно сказать, что время установления стационарного режима течения газа на эталонной установке ГЭТ 210 для образцов с коэффициентом абсолютной газопроницаемости K_{abs} (0,1–1) 10⁻³ мкм² составляет ~30 минут, для образцов с K_{abs} (1–10) 10⁻³ мкм² ~20 минут, для образцов с K_{abs} (10–50) 10⁻³ мкм² ~15 минут, для образцов с K_{abs} (50–100) 10⁻³ мкм² ~10 минут и для образцов с K_{abs} более 100 10⁻³ мкм² ~5 минут. Каждое измерение коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении сопровождается записью программным обеспечением эталонной установки значений величин, входящих в уравнение (8), в файл MS Excel. После проведения трех измерений расхода газа Q , давлений над и под образцом p_2 и p_1 и температуры газа T при заданном обратном поровом давлении рассчитывали их средние арифметические значения аналогично формуле (12), по которым далее вычисляли значение коэффициента газопроницаемости K и соответствующее ему значение обратного порового давления $1/P_{por}$. Эти операции производили при каждом значении обратного порового давления $1/P_{por}$: (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2) МПа⁻¹. По полученным значениям коэффициентов газопроницаемости методом наименьших квадратов строили линейную регрессионную зависимость коэффициентов газопроницаемости

от обратных поровых давлений $K = f(1/P_{por})$, после чего данную зависимость экстраполировали в точку $1/P_{por} = 0$. Значение коэффициента газопроницаемости в этой точке равно коэффициенту абсолютной газопроницаемости K_{abs} . В благоприятном случае все коэффициенты газопроницаемости хорошо ложатся на прямую $K = f(1/P_{por})$ и коэффициент корреляции данной зависимости R^2 близок к единице. Если же какая-либо точка зависимости $K = f(1/P_{por})$ плохо ложилась на прямую, эту точку отбрасывали для того, чтобы коэффициент корреляции R^2 был близок к единице и неопределенность при определении коэффициента абсолютной газопроницаемости K_{abs} оставалась в допустимых пределах. Все описанные процедуры, начиная с помещения образца в кернодержатель, проводили по двум газам: азоту и гелию.

Определение метрологических характеристик СО

В качестве аттестуемых характеристик СО приняли коэффициенты газопроницаемости при заданных обратных поровых давлениях (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2) МПа⁻¹, измеренные с помощью гелия и азота, а также коэффициент абсолютной газопроницаемости.

1. Коэффициенты газопроницаемости при заданных обратных поровых давлениях

Аттестованное значение коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении рассчитывали согласно уравнению измерений (8).

Расширенную неопределенность аттестованного значения при $k = 2$ и $P = 0,95$ рассчитывали по формуле:

$$U = k \cdot u_c, \quad (13)$$

где k – коэффициент охвата; u_c – суммарная стандартная неопределенность коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении, 10^{-3} мкм².

Суммарную стандартную неопределенность коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении u_c рассчитывали по формуле:

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_{stab}^2 + u_{he}^2}, \quad (14)$$

где u_{char} – стандартная неопределенность характеристики СО (для коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении), 10^{-3} мкм², u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности СО, 10^{-3} мкм²; u_{he} – стандартная неопределенность от неоднородности СО, 10^{-3} мкм².

Стандартную неопределенность характеристики образца рассчитывали по формуле:

$$u_{char} = \sqrt{u_A^2 + u_B^2}, \quad (15)$$

где u_A – стандартная неопределенность типа А коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении, 10^{-3} мкм², u_B – стандартная неопределенность типа В коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении, 10^{-3} мкм².

Стандартную неопределенность типа А коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении u_A с учетом корреляции входных величин рассчитывали согласно формуле (16). Входные величины x_i и x_j – это какие-либо две измеряемые входные величины уравнения (8): объемный расход газа Q , давление на входе в образец p_2 , давление на выходе из образца p_1 , вязкость газа μ , длина образца l , диаметр образца d , температура газа при измерении T .

$$u_A = \sqrt{\sum_{i=1}^n c^2(x_i) \cdot u_A^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_A(x_i) \cdot u_A(x_j) \cdot r(x_i, x_j)}, \quad (16)$$

где $r(x_i, x_j)$ – коэффициент корреляции Пирсона; x_i и x_j – входные величины, для которых рассчитывается коэффициент корреляции Пирсона, $u_A(x_i)$ и $u_A(x_j)$ – стандартные неопределенности типа А входных величин, которые оценивали как стандартные отклонения средних значений входных величин x_i и x_j ; $c(x_i)$ и $c(x_j)$ – коэффициенты чувствительности входных величин x_i и x_j ; n – количество всех входных величин.

Коэффициент корреляции Пирсона $r(x_i, x_j)$ вычисляли по формуле:

$$r(x_i, x_j) = \frac{\sum_{i=1}^T (x_{i,k} - \bar{x}_i) \cdot (x_{j,k} - \bar{x}_j)}{\sqrt{\sum_{i=1}^T (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2 \sum_{i=1}^T (x_{j,k} - \bar{x}_j)^2}}, \quad (17)$$

где $x_{i,k}$ и $x_{j,k}$ – k -ые результаты измерений входных величин x_i и x_j ; $\bar{x}_i$ и $\bar{x}_j$ – средние арифметические значения результатов измерения входных величин x_i и x_j ; T – количество измерений входных величин x_i и x_j .

Например, для объемного расхода газа Q и давления на входе в образец p_2 уравнение (17) принимало вид:

$$r(Q, p_2) = \frac{\sum_{i=1}^T (Q_k - \bar{Q}) \cdot (p_{2,k} - \bar{p}_2)}{\sqrt{\sum_{i=1}^T (Q_k - \bar{Q})^2 \sum_{i=1}^T (p_{2,k} - \bar{p}_2)^2}}, \quad (18)$$

где Q_k и $p_{2,k}$ – k -ые результаты измерений объемного расхода Q и давления на входе в образец p_2 ; $\bar{Q}$ и $\bar{p}_2$ – средние арифметические значения результатов измерений объемного расхода Q и давления на входе в образец p_2 .

Стандартную неопределенность типа А значения входной величины $u_A(x_i)$, так же как и стандартную неопределенность типа А значения входной величины $u_A(x_j)$, вычисляли по формуле:

$$u_A(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^T (x_{i,k} - \bar{x}_i)^2}{T(T-1)}}, \quad (19)$$

Например, стандартную неопределенность типа А значения объемного расхода газа вычисляли по формуле:

$$u_A(Q) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^T (Q_k - \bar{Q})^2}{T(T-1)}}. \quad (20)$$

Коэффициенты чувствительности каждой входной величины c ($\bar{Q}$ – среднее арифметическое значение объемного расхода газа при нормальных условиях ($p_0=0,101325$ МПа и $T_0=273,15$ К), $\text{дм}^3/\text{с}$; l – среднее арифметическое значение длины образца, мм; μ – вязкость газа, $\text{мкПа}\cdot\text{с}$; d – среднее арифметическое значение диаметра образца, мм; p_2 – среднее арифметическое значение давления на входе в образец, МПа; p_1 – среднее арифметическое значение давления на выходе из образца, МПа; T – среднее арифметическое значение температуры газа при измерении, К) вычисляли по формулам:

$$c(Q) = \frac{\partial K}{\partial Q} = 8000 \cdot \frac{p_0 \cdot \mu \cdot l \cdot T}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2) \cdot T_0}, \quad (21)$$

$$c(T) = \frac{\partial K}{\partial T} = 8000 \cdot \frac{Q \cdot p_0 \cdot \mu \cdot l}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2) \cdot T_0}, \quad (22)$$

$$c(l) = \frac{\partial K}{\partial l} = 8000 \cdot \frac{Q \cdot p_0 \cdot \mu \cdot T}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2) \cdot T_0}, \quad (23)$$

$$c(\mu) = \frac{\partial K}{\partial \mu} = 8000 \cdot \frac{Q \cdot p_0 \cdot l \cdot T}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2) \cdot T_0}, \quad (24)$$

$$c(d) = \frac{\partial K}{\partial T} = -16000 \cdot \frac{Q \cdot p_0 \cdot \mu \cdot l \cdot T}{\pi \cdot d^3 \cdot (p_2^2 - p_1^2) \cdot T_0}, \quad (25)$$

$$c(p_2) = \frac{\partial K}{\partial p_2} = -16000 \cdot \frac{p_2 \cdot Q \cdot p_0 \cdot \mu \cdot l \cdot T}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)^2 \cdot T_0}, \quad (26)$$

$$c(p_1) = \frac{\partial K}{\partial p_1} = 16000 \cdot \frac{p_1 \cdot Q \cdot p_0 \cdot \mu \cdot l \cdot T}{\pi \cdot d^2 \cdot (p_2^2 - p_1^2)^2 \cdot T_0}, \quad (27)$$

Стандартную неопределенность типа В коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении u_B с учетом корреляции входных величин рассчитывали аналогично формуле (16), только вместо стандартных неопределенностей типа А значений входных величин использовали стандартные неопределенности из сертификатов калибровок приборов, измеряющих данные входные величины.

Стандартную неопределенность от нестабильности u_{stab} коэффициента газопроницаемости при заданном поровом давлении K принимали равной стандартной неопределенности от нестабильности коэффициента абсолютной газопроницаемости K_{abs} вследствие того, что коэффициент абсолютной газопроницаемости K_{abs} является зависимой величиной от коэффициентов газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении K на основе линейной модели. Поэтому подробное описание расчета неопределенности от нестабильности CO u_{stab} указано в следующем разделе данной статьи, посвященном расчету неопределенности коэффициента абсолютной газопроницаемости K_{abs} .

Стандартная неопределенность от неоднородности CO u_{he} принимается равной нулю, так как для каждого образца устанавливается индивидуальное значение коэффициента газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении и, соответственно, источники неопределенности, связанные с неоднородностью образца, отсутствуют.

2. Коэффициент абсолютной газопроницаемости

Аттестованное значение коэффициента абсолютной газопроницаемости K_{abs} при заданном обратном поровом давлении рассчитывали согласно уравнению:

$$K_{abs} = \frac{K_{abs_{He}} + K_{abs_{N_2}}}{2}, \quad (28)$$

где $K_{abs_{N_2}}$ и $K_{abs_{He}}$ – коэффициенты абсолютной газопроницаемости по азоту и гелию соответственно, 10^{-3} мкм², каждый из которых рассчитывается отдельно с учетом эффекта Клинкенберга (11) путем построения линейной регрессионной зависимости коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления $K = f(1/P_{por})$ и экстраполяции данной зависимости в точку $1/P_{por} = 0$. Значение коэффициента газопроницаемости в данной точке равно значению коэффициента абсолютной газопроницаемости K_{abs} по азоту или по гелию.

Расширенную неопределенность аттестованного значения при $k = 2$ и $P = 0,95$ $P = 0,95$ рассчитывали по формуле:

$$U = k \cdot u_c, \quad (29)$$

где k – коэффициент охвата; u_c – суммарная стандартная неопределенность коэффициента абсолютной газопроницаемости, 10^{-3} мкм².

Суммарную стандартную неопределенность коэффициента абсолютной газопроницаемости u_c рассчитывали по формуле:

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_{stab}^2 + u_{he}^2}, \quad (30)$$

где u_{char} – стандартная неопределенность характеристики СО (для коэффициента абсолютной газопроницаемости), 10^{-3} мкм²; u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности СО, 10^{-3} мкм²; u_{he} – стандартная неопределенность от неоднородности СО, 10^{-3} мкм².

Стандартную неопределенность характеристики образца рассчитывали по формуле:

$$u_{char} = \sqrt{\frac{1}{4} \cdot (u_{N_2}^2 + u_{He}^2) + \frac{\Delta^2}{12}}, \quad (31)$$

где u_{N_2} и u_{He} – стандартные неопределенности коэффициентов абсолютной газопроницаемости по азоту и гелию соответственно, 10^{-3} мкм²; Δ – разность между значениями коэффициентов абсолютной газопроницаемости по азоту и гелию, 10^{-3} мкм².

Расчет стандартных неопределенностей коэффициентов абсолютной газопроницаемости по азоту и гелию u_{N_2} и u_{He} проводили с помощью программного обеспечения PTC Mathcad (версия Prime 6.0.0.0, Parametric Technology Corporation, 2019) [15], применяя метод

Монте-Карло. Суть данного расчета заключается в генерации большого количества m (не менее 100 000) зависимостей $K = f(1/P_{por})$ и, соответственно, вычислении такого же количества коэффициентов абсолютной газопроницаемости K_{abs} , который в уравнении линейной регрессии (32), основанном на уравнении Клинкенберга (11), является свободными членом.

$$K = a \cdot \frac{1}{P_{por}} + K_{abs}, \quad (32)$$

где a – некая константа, зависящая от константы Клинкенберга b , МПа.

Зная стандартные неопределенности характеристики каждого коэффициента газопроницаемости при заданных обратных поровых давлениях (ось ординат графика на рис. 1) и стандартные неопределенности датчиков давления (ось абсцисс графика на рис. 1) для ряда обратных поровых давлений $1/P_{por}$ (8, 7, 6, 5, 4, 3, 2) МПа⁻¹, с помощью команды «rngmt» (ПО PTC Mathcad) генерировали выборку с нормальным распределением из m коэффициентов газопроницаемости K и с помощью команды «runif» выборку с равномерным распределением из m обратных поровых давлений $1/P_{por}$.

По полученным выборкам коэффициентов газопроницаемости и обратных поровых давлений вычисляли массив угловых коэффициентов и свободных членов уравнения линейной регрессии (32). После этого вычисляли среднеквадратическое отклонение массива полученных свободных членов уравнения (массива коэффициентов абсолютной газопроницаемости K_{abs}), которое и принимали в качестве стандартной неопределенности коэффициента абсолютной газопроницаемости по азоту u_{N_2} . Такие же операции проводили и для расчета стандартной неопределенности коэффициента абсолютной газопроницаемости по гелию u_{He} .

Исследование стабильности проводили согласно ГОСТ ISO Guide 35–2015 [16], используя сочетание методов естественного и ускоренного старения. Использовали результаты классического старения СО, которые дополняются результатами ускоренного старения (выдерживание образца перед измерениями при повышенной температуре 105 °С). Периодически проводили измерения характеристик коэффициента абсолютной газопроницаемости в различное время, а также после выдерживания при повышенной температуре, моделирующего более длительные сроки хранения, которые рассчитывали на основе уравнения Вант-Гоффа:

Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления

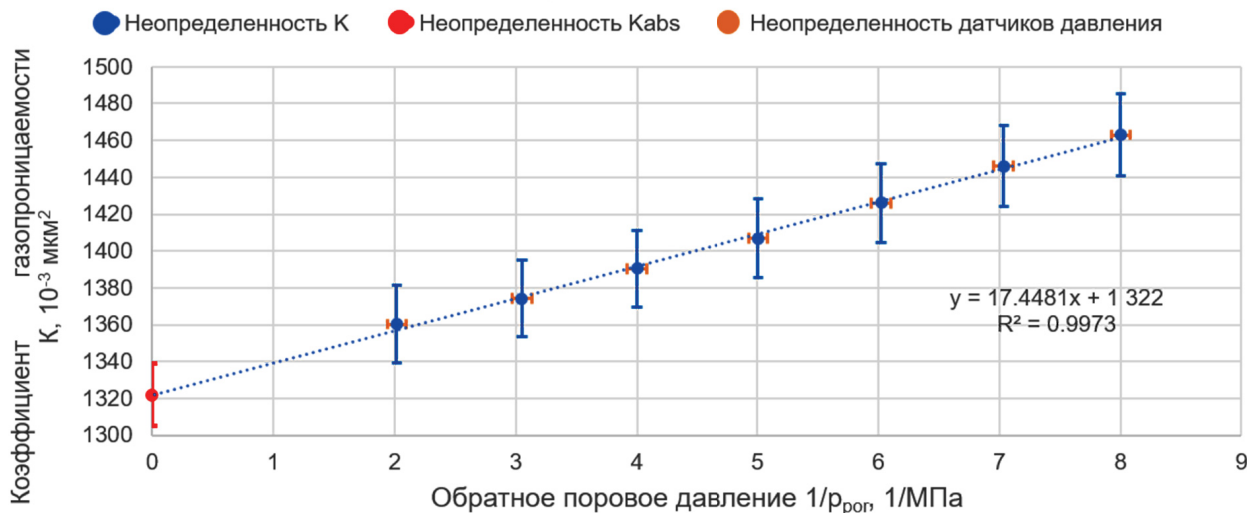


Рис. 1. Зависимость коэффициента газопроницаемости от обратного порового давления с неопределенностями коэффициентов газопроницаемости и обратных поровых давлений

Fig. 1. Dependence of the gas permeability coefficient on the reverse pore pressure with uncertainties of the gas permeability coefficients and reverse pore pressure

$$\tau = T_{c.r.} / 2^{0,1(t_1 - t_0)}, \quad (33)$$

где τ , $T_{c.r.}$ – время проведения эксперимента и предполагаемый срок годности (в днях); t_1 , t_0 – температуры испытаний и хранения материала СО.

В качестве модели использовали линейную модель изменения характеристик газопроницаемости от времени, т. к. нет других физических оснований сделать другое заключение. Обработку результатов измерений проводят методом регрессионного анализа, как рекомендовано в ГОСТ ISO Guide 35–2015 [16].

Стандартную неопределенность от неоднородности СО u_{ne} принимали равной нулю, так как для каждого образца устанавливается индивидуальное значение коэффициента абсолютной газопроницаемости и, соответственно, источники неопределенности, связанные с неоднородностью образца, отсутствуют.

Результаты и обсуждение

Стандартную неопределенность от нестабильности материала СО принимали равной стандартному отклонению от нестабильности материала СО. Результаты исследования стабильности коэффициента абсолютной газопроницаемости представлены в табл. 1.

Рассчитанные согласно предыдущему разделу метрологические характеристики стандартных

образцов ($1/P_{por}$ – обратное поровое давление, МПа⁻¹; K_{N_2} – аттестованное значение коэффициента газопроницаемости по азоту при заданном поровом давлении, 10⁻³ мкм²; K_{He} – аттестованное значение коэффициента газопроницаемости по гелию при заданном поровом давлении, 10⁻³ мкм²; K_{abs} – аттестованное значение коэффициента абсолютной газопроницаемости, 10⁻³ мкм²; U_o – относительная расширенная неопределенность при $k = 2$ и $P = 0,95$ аттестованного значения, %) представлены в табл. 2.

Проведенные исследования показали, что относительная расширенная неопределенность аттестованных значений СО в диапазоне (0,1–5000) 10⁻³ мкм² не превышает 3 %, что обеспечивает от двукратного до десятикратного запаса по точности перед рабочими средствами измерений с абсолютной погрешностью измерений коэффициента газопроницаемости (6–30) %. Прослеживаемость аттестованных значений набора разработанных СО к единице коэффициента газопроницаемости (мкм²) обеспечена применением Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019.

Таблица 1. Результаты исследования стабильности коэффициента абсолютной газопроницаемости
Table 1. Results of studying the stability of the absolute gas permeability coefficient

№ образца	Наименование характеристики	Время, выдерживаемое в термостате при температуре 105 °С, ч			Относительная стандартная неопределенность от нестабильности, %
		0	12	15	
		Имитируемое количество дней при температуре 20 °С			
		0	181	226	
1	Коэффициент абсолютной газопроницаемости, 10 ⁻³ мкм ²	0,6485	0,6525	0,6517	0,96
2		7,736	7,778	7,752	0,97
3		30,16	30,37	30,33	1,05
4		216,81	218,22	217,69	1,06
5		3340	3360	3356	0,94

Таблица 2. Метрологические характеристики набора стандартных образцов газопроницаемости горных пород ГСО 11546–2020/ГСО 11550–2020

Table 2. Metrological characteristics of a set of reference materials for gas permeability of rocks GSO 11546–2020 / GSO 11550–2020

Номер ГСО	ГСО 11546–2020					
$I/P_{por}, \text{МПа}^{-1}$	$K_{N_2}, 10^{-3} \text{мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{He}, 10^{-3} \text{мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{abs}, 10^{-3} \text{мкм}^2$	$U_o, \%$
2	0,6833	2,3	0,7474	2,2	0,6517	2,6
3	0,6963	2,0	0,7912	2,4		
4	0,7153	2,3	0,8449	2,0		
5	0,7279	2,0	0,8944	2,5		
6	0,7376	2,0	0,9378	2,1		
7	0,7605	2,3	0,9038	2,5		
8	0,7738	2,4	0,8592	2,3		
Номер ГСО	ГСО 11547–2020					
$I/P_{por}, \text{МПа}^{-1}$	$K_{N_2}, 10^{-3} \text{мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{He}, 10^{-3} \text{мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{abs}, 10^{-3} \text{мкм}^2$	$U_o, \%$
2	8,310	2,0	9,666	2,0	7,752	2,7
3	8,621	2,0	10,657	2,2		
4	8,958	2,4	11,598	2,4		
5	9,279	2,0	12,550	2,3		
6	9,617	2,0	13,466	2,4		
7	9,931	2,4	14,396	2,2		
8	10,224	2,3	15,283	2,2		

Окончание табл. 2
End of Table 2

Номер ГСО	ГСО 11548-2020					
$1/P_{por}, \text{МПа}^{-1}$	$K_{N_2}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{He}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{abs}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$
2	32,05	3,0	34,55	3,0	30,33	3,0
3	32,73	3,0	36,96	2,9		
4	33,44	3,0	39,07	2,9		
5	34,26	2,9	41,57	3,0		
6	34,95	3,0	43,87	3,0		
7	35,58	3,0	45,93	3,0		
8	35,75	2,9	48,31	2,9		
Номер ГСО	ГСО 11549-2020					
$1/P_{por}, \text{МПа}^{-1}$	$K_{N_2}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{He}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{abs}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$
2	221,1	2,9	227,6	2,4	217,7	3,0
3	224,3	3,0	232,6	3,0		
4	225,8	3,0	237,7	3,0		
5	227,4	3,0	243,7	3,0		
6	229,3	3,0	248,8	3,0		
7	231,0	3,0	254,0	3,0		
8	233,0	2,8	265,3	2,9		
Номер ГСО	ГСО 11550-2020					
$1/P_{por}, \text{МПа}^{-1}$	$K_{N_2}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{He}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$	$K_{abs}, 10^{-3} \text{ мкм}^2$	$U_o, \%$
2	3334	2,1	3405	2,4	3356	2,5
3	3392	2,1	3429	2,3		
4	3413	2,3	3454	2,1		
5	3435	2,3	3471	2,3		
6	3451	2,4	3493	2,2		
7	3463	2,3	3514	2,3		
8	3471	2,3	3553	2,4		

Заключение

В результате выполненных исследований создан набор стандартных образцов утвержденного типа ГСО 11546–2020/ГСО 11550–2020 газопроницаемости горных пород (имитаторы), который включает пять цилиндров высотой и внешним диаметром по 30 мм,

изготовленных из формованного спеченного огнеупорного материала с содержанием Al_2O_3 не менее 85 %. На каждом экземпляре выгравирован индекс СО. Комплект стандартных образцов упакован в деревянный футляр с этикеткой. Срок годности СО – 2 года. Данные образцы являются первыми стандартными

образцами утвержденного типа, обладающими прослеживаемостью к Государственному первичному эталону единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019, что обеспечивает метрологическую прослеживаемость и достоверность результатов измерений коэффициентов газопроницаемости, а значит, имеет практическую значимость и позволяет повысить качество метрологических измерений в лабораториях, занимающихся петрофизическими исследованиями.

Одним из возможных способов совершенствования ГСО 11546–2020/ГСО 11550–2020 в перспективе может быть создание имитаторов, в которых спеченный керамический оксид алюминия будет находиться в полом цилиндре из нержавеющей стали. Поверхность таких СО будет более долговечной и иметь значительно меньшую шероховатость, чем керамика.

Благодарности

Глубокую благодарность за обсуждения результатов исследований в рамках разработки набора СО

выражаем заместителю генерального директора ООО «ЭкогеосПром» Гнедову Андрею Александровичу.

Вклад соавторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов:

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на IV Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (С.-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). Материал статьи допущен к публикации после доработки материалов тезисов доклада, оформления статьи и проведения процедуры рецензирования.

Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Medvedevskikh S., Sobina E., Kremleva O., Okrepilov M. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020. Switzerland: Springer, Cham.

Автор Е. П. Собина является членом редакционной коллегии журнала «Эталоны. Стандартные образцы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Собина Е. П. Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторов) // Стандартные образцы. 2016. № 2. С. 36–43. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2016-0-2-36-43>
2. Кобранова В. Н. Петрофизика: учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1986. 392 с.
3. Троицкий В. М. Феноменологический подход к анализу экспериментальных данных о газопроницаемости в пористых средах. Истинная причина эффекта Клинкенберга // Вести газовой науки. 2017. № 2(30). С. 110–124.
4. Козыряцкий Н. Г. Стандартные образцы для метрологического обеспечения измерений абсолютной газопроницаемости керна // Каротажник. 2016. № 9(267). С. 73–84.
5. ГОСТ 26450.2–85 Породы горные. Метод определения коэффициента абсолютной газопроницаемости при стационарной и нестационарной фильтрации. М.: Издательство стандартов, 1985. 17 с.
6. Песков А. В. Особенности измерения абсолютной проницаемости горных пород // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия: технические науки. 2020. Т. 28. № 2(66). С. 73–83. <https://doi.org/10.14498/tech.2020.2.5>
7. ASTM D4525–90(2001) Standard test method for permeability of rocks by flowing air // ASTM International [Elektronnyi resurs]. URL: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D4525–90R01.htm> (дата обращения: 10.12.2020).
8. RP 40 Recommended practices for core analysis // American Petroleum Institute [Elektronnyi resurs]. URL: <http://w3.energistics.org/RP40/rp40.pdf> (дата обращения: 10.12.2020).
9. Собина Е. П. Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019 // Измерительная техника. 2020. № 12. С. 3–12. <https://doi.org/10.32446/0368–1025it.2020-12-3-12>
10. ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2018. 104 с.
11. Klinkenberg L. J. The permeability of porous media to liquids and gases // Drilling and production practice. 1941. pp. 200–211. <https://doi.org/10.5510/OGP20120200114>
12. Kazemi M., Takbiri-Borujeni A. An analytical model for shale gas permeability // International journal of coal geology. 2015. Vol. 146. pp. 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2015.05.010>
13. Wang S., Lukyanov A. A., Wu Y. S. Second-order gas slippage model for the Klinkenberg effect of multicomponent gas at finite Knudsen numbers up to 1 // Fuel. 2019. Vol. 235. pp. 1275–1286. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.113>
14. Methane recovery from gas hydrate-bearing sediments: an experimental study on the gas permeation characteristics under varying pressure / A. Okwananke [et al.] // Journal of petroleum science and engineering. 2019. Vol. 180. pp. 435–444. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.05.060>

15. Parametric Technology Corporation (2019), Mathcad Prime 6.0.0.0 [программное обеспечение].
16. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 61 с.

REFERENCE

1. Sobina E. P. Development of certified reference materials set for opened porosity of solid substances and materials (imitators). Reference Materials. 2016;(2):36–43. (In Russ.) <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2016-0-2-36-43>
2. Kobranova V. N. Petrophysics: textbook allowance. 2 th ed., rev. and add. Moscow: Nedra; 1986, 272 p. (in Russ.).
3. Troitskiy V. M. Phenomenological approach to analysis of empirical data on gas permeability in porous media. A true reason for Klinkenberg's effect. Vesti gazovoy nauki. 2017;2(30):110–124. (in Russ.).
4. Kozryatsky N. G. Standard core samples for the metrological support to measure absolute gas permeability in the core. Karotazhnik. 2016;9(267):73–84. (in Russ.).
5. GOST 26450.2–85 Rocks. Method for determination of absolute gas permeability coefficient by stationary and non-stationary filtration. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1985. (in Russ.).
6. Peskov A. V. Features of measuring absolute permeability of rocks. Vestnik of Samara State Technical University (Technical Sciences Series). 2020;28(2):73–83. (in Russ.). <https://doi.org/10.14498/tech.2020.2.5>
7. ASTM D4525–90(2001) Standard test method for permeability of rocks by flowing air. Available from: <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D4525–90R01.htm> (Accessed: 10 December 2020).
8. RP 40 Recommended practices for core analysis. Available from: <http://w3.energistics.org/RP40/rp40.pdf> (Accessed: 10 December 2020).
9. Sobina E. P. State primary standard of units of specific adsorption of gases, specific surface area, specific pore volume, pore size, open porosity and gas permeability coefficient of solids and materials GET 210-2019. Measurement Techniques. 2020;(12):3–12. <https://doi.org/10.32446/0368–1025it.2020-12-3-12>
10. GOST 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008 Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement. Moscow: Standartinform; 2018. (In Russ.).
11. Klinkenberg L. J. The permeability of porous media to liquids and gases. Drilling and production practice. 1941. pp. 200–211.
12. Kazemi M., Takbiri-Borujeni A. An analytical model for shale gas permeability. International journal of coal geology. 2015;146:188–197.
13. Wang S., Lukyanov A. A., Wu Y. S. Second-order gas slippage model for the Klinkenberg effect of multicomponent gas at finite Knudsen numbers up to 1. Fuel. 2019; 235: 1275–1286. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.113>
14. Okwananke A., Hassanpouryouzband A., Vashghani Farahani M., Yang J., Tohidi B., Chuvilin E., Istomin V., Bukhanov B. Methane recovery from gas hydrate-bearing sediments: an experimental study on the gas permeation characteristics under varying pressure. Journal of petroleum science and engineering. 2019;180: 435–444. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.05.060>
15. Parametric Technology Corporation. Mathcad Prime 6.0.0.0 [software]. 2019.
16. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Standartnye obraztsy. Obshchie i statisticheskie printsipy sertifikatsii (attestatsii). Moscow: Standartinform; 2016. (in Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Илья Петрович Аронов – младший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов (251) УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: AronovIP@uniim.ru

Егор Павлович Собина – д-р техн. наук, и. о. директора УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: 251@uniim.ru
ORCID: 0000-0001-8489-2437

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ilya P. Aronov – junior researcher laboratory for metrological support of nano industry, spectral analysis methods and reference materials UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology. 4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: AronovIP@uniim.ru

Egor P. Sobina – D. Sc. (Eng.), acting director of UNIIM – Affiliated branch of the D. I. Mendeleev. 4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: 251@uniim.ru
ORCID: 0000-0001-8489-2437

■ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ / REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32

УДК 539.217.5:620.11:53.089.68

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ГАЗОВЫХ КАЛОРИМЕТРОВ
И АНАЛИЗАТОРОВ ЧИСЛА ВОББЕ

© К. А. Мишина, Е. Н. Корчагина, Я. В. Казарцев

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: k. a.mishina@vniim.ru

Поступила в редакцию – 18 февраля 2021 г., после доработки – 15 апреля 2021 г.

Принята к публикации – 20 апреля 2021 г.

В статье рассматриваются вопросы метрологического обеспечения средств измерений – газовых калориметров и анализаторов числа Воббе. Цель проведенного исследования – разработка стандартных образцов газов с аттестованным значением низшей объемной энергии сгорания, прослеживаемым к государственному первичному эталону. Исходные чистые газы-кандидаты – водород, метан, этан и пропан, а также целевая неопределенность значения низшей объемной энергии сгорания – 0,3%, были выбраны на основе результатов анализа метрологических характеристик парка калориметрического оборудования. Аттестованное значение низшей объемной энергии сгорания прослеживается к государственному первичному эталону единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания ГЭТ 16. Аттестованное значение для выбранных газов и его неопределенность были оценены с применением эталонных калориметров-компараторов для сжигания высоко- и низкалорийных газов «УСВГ» и «УСНГ» из состава ГЭТ 16. Результаты, полученные в ходе экспериментальных исследований и характеристики стандартных образцов, подтвердили заявленные показатели точности. Продолжение исследований позволит в перспективе разработать стандартные образцы газовых смесей-имитаторов природного, попутного и других газов, а также включить число Воббе в список аттестуемых характеристик.

Ключевые слова: низшая объемная энергия сгорания, число Воббе, газовая калориметрия, теплофизические свойства, стандартный образец

Ссылка при цитировании:

Мишина К. А., Корчагина Е. Н., Казарцев Я. В. Метрологическое обеспечение газовых калориметров и анализаторов числа Воббе // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 19–32. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32.

For citation:

Mishina K. A., Korchagina E. N., Kazartsev Ya. V. Metrological Assurance of Gas Calorimeter and Wobbe Index Analyser. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(2): 19–32. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32 (In Russ.).

METROLOGICAL ASSURANCE OF GAS CALORIMETER AND WOBBE INDEX ANALYSER

© Karina A. Mishina, Elena N. Korchagina, Iaroslav V. Kazartsev

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

Received – 18 February, 2021. Revised – 15 April, 2021
Accepted for publication – 20 April, 2021

The paper describes research on metrological assurance of such measuring instruments as gas calorimeters and Wobbe index analysers. The purpose of the performed research is development of reference materials for gases with certified value of net volume-basis calorific value traceable to Russian state primary standard. Input set of candidate gases is hydrogen, methane, ethane and propane, as well as the target uncertainty of lower volumetric combustion energy value equal to 0,3 % – both were selected basing on results of metrological characteristics analysis of calorimetric equipment. The certified value of lower volumetric combustion energy is traceable to the State Primary Standard of combustion energy, specific combustion energy and volumetric combustion energy units GET 16. The certified value of selected gases and the uncertainty of this value were estimated with usage of comparing calorimeters for the combustion of high- and low-calorie gases «USVG» and «USNG» included in GET 16. Results obtained during investigational study and reference materials characterisation confirmed the stated accuracy. The continuance in prospect may allow development of reference materials for gas imitating mixtures of natural and casing-head gases as well as include Wobbe index in the list of certified characteristics.

Key words: lower volumetric combustion energy, Wobbe index, gas calorimetry, thermophysical properties, reference material

Используемые в статье сокращения:

ГЭТ 16 – Государственный первичный эталон единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания ГЭТ 16–2018
СО – стандартный образец
СИ – средство измерений

Abbreviations used in the article:

GET 16 – State Primary Measurement Standard for units of combustion energy, specific combustion energy and volumetric combustion energy GET 16–2018.
RM – Reference Material
CI – Means of Measurement

Введение

В настоящее время в связи с общемировым повышением внимания к экологическим проблемам значительно усилился интерес к вопросу эффективного использования источников энергии. В различных областях промышленности ставятся задачи наиболее полного использования традиционных видов газовых топлив, а также побочных продуктов производства и переработки, таких как коксовый и доменный газы, попутный нефтяной газ, метан газовых шахт и т. д. Масштабные исследования в области создания возобновляемых источников энергии позволили разработать способы, позволяющие извлекать низко- и высококалорийные горючие газы, включая биогаз, из отходов

сельскохозяйственной, бумажной и других видов промышленности. В настоящее время рост использования таких газовых топлив составляет в среднем 1,8 % в год и по прогнозу продолжится в основном за счет увеличения доли использования в странах со строгими экологическими нормами [1].

Перечисленные виды газа имеют существенные отличия от природного газа по энергии сгорания и компонентному составу. Состав и качество таких топлив подвержены колебаниям как в долгосрочном, так и в краткосрочном периоде [2]. Поэтому при использовании в качестве топлива особое внимание необходимо уделить вопросу взаимозаменяемости газов, чтобы избежать увеличения вредных выбросов и нанесения

ущерба оборудованию при сжигании, а также сохранить энергоэффективность производства.

Основная характеристика взаимозаменяемости газового топлива – число Воббе – отражает информацию о тепловой нагрузке в системе, поскольку газы с разным компонентным составом и энергией сгорания, но одинаковым числом Воббе имеют одинаковую тепловую мощность и могут применяться без замены горелочных устройств.

Число Воббе (высшее $W_{\text{высш}}$ или низшее $W_{\text{низш}}$) определяется как отношение энергии сгорания (высшей $H_{\text{высш}}$ или низшей $H_{\text{низш}}$) газа к квадратному корню его относительной плотности d по воздуху:

$$W_{\text{высш/низш}} = \frac{H_{\text{высш/низш}}}{\sqrt{d}}, \quad (1)$$

Относительная плотность газа по воздуху d может быть вычислена как отношение абсолютной плотности газа $\rho_{\text{г}}$ к плотности воздуха $\rho_{\text{возд}}$, которое при нормальных условиях (293,15 К, 101,325 кПа) составляет 1,204449 кг·м⁻³ [3].

Низшая теплота сгорания может быть вычислена в соответствии с ГОСТ 31369–2008 – расчетным методом определения энергии сгорания и других свойств газа на основе его компонентного состава (определяемого при помощи газового хроматографа) [3] либо определена экспериментально калориметрическими методами измерений, описанными в ISO 15971:2008 [4]. В сравнении с расчетом по ГОСТ 31369–2008 калориметрические методы измерений имеют ряд преимуществ при проведении анализа нетрадиционных видов газовых топлив: отсутствие ограничений по содержанию компонентов (например, этана и водорода), меньшую неопределенность и время отклика калориметра, а также экономичность и простоту обслуживания

калориметрических систем, включая процедуры их градуировки и калибровки [5].

На данный момент в промышленности применяются различные типы измерительного оборудования для определения энергии сгорания и числа Воббе, принципы работы которых основаны на калориметрических методах. Международные стандарты ISO 15971:2008 и OIML R140:2007 описывают классификацию и нормативные требования к точности такого оборудования (табл. 1 и 2).

Качество результатов, получаемых с применением такого оборудования, существенно зависит от правильности его градуировки и/или калибровки. В отсутствие стандартных образцов возможности для выполнения данных регламентных процедур значительно ограничены. В ISO 15971:2008 в качестве градуировочных/калибровочных стандартов предложены: чистый метан, газовые смеси со значением энергии сгорания (значение получено расчетным методом) и газы, аттестованные при помощи эталонных калориметров. Для оборудования, применяющегося в диапазоне, отличном от природного газа, первые два варианта не являются оптимальными. Предпочтительным является третий вариант, так как с его помощью может быть достигнута меньшая неопределенность измерений энергии сгорания, а также прямая прослеживаемость результатов измерений к первичному эталону.

В Европе различными аспектами исследований газа занимается GERG (European Gas Research Group – Европейская группа исследований газа, Бельгия), основанная в 1961 г. и на данный момент включающая 24 организации из 10 стран Европы.

Несколько лет назад с целью обеспечения прослеживаемости измерений в этой области в рамках GERG был осуществлен проект, направленный на разработку в PTB (Германия) и LNE (Франция) эталонных

Таблица 1. Максимально допустимые погрешности измерений в соответствии с ISO 15971:2008 [4]

Table 1. Maximum permissible measurement errors in accordance with ISO 15971:2008 [4]

Класс СИ	0	1	2	3
$H_{\text{высш}}$	± 0,1 %	± 0,1 МДж/м ³ (~ 0,25 %)	± 0,2 МДж/м ³ (~ 0,5 %)	± 0,5 МДж/м ³ (~ 1 %)

Таблица 2. Максимально допустимые погрешности измерений в соответствии с OIML R140:2007 [6]

Table 2. Maximum permissible measurement errors in accordance with OIML R140:2007 [6]

Класс точности	A	B	C
Энергосодержание	± 1,0 %	± 2,0 %	± 3,0 %
$H_{\text{высш}}$	± 0,5 %	± 1,0 %	± 1,0 %

газовых калориметров с неопределенностью измерений, не превышающей $\pm 0,05\%$ [7, 8]. Результаты, полученные с применением этих калориметров и калориметра «КАТЕТ» из состава ГЭТ 16–2018¹, позволили уточнить значение энергии сгорания метана в ISO 6976:2016 [9] и снизить неопределенность этого значения [10–12].

На данный момент большая часть исследований в области измерений энергии сгорания направлена на биогаз и другие газы из нетрадиционных источников [13–15]. Задачи получения достоверных и согласованных значений при измерениях с применением рабочих средств измерений (СИ) также являются актуальными. Активно исследуются вопросы измерений при использовании расчетного метода в газотранспортной сети и при смешении потоков [16], а также проводится сравнение различных методов и средств измерений энергии сгорания газов [5, 17, 18]. При этом следует отметить, что на текущий момент в других странах отсутствуют стандартные образцы объемной энергии сгорания, прослеживаемые к национальным эталонам.

В России до 2021 года метрологическое обеспечение средств измерений в области газовой калориметрии осуществлялось с применением рабочих эталонов, разработанных во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева² (г. С.-Петербург) и используемых для поверки и испытаний газовых калориметров в целях утверждения типа. Применяемые средства в полной мере не обеспечивали потребности промышленности в доступных градуировочных/калибровочных стандартах с аттестованным значением энергии сгорания, которые должны использоваться в ходе периодического регламентного обслуживания калориметрического оборудования.

Поэтому цель исследования заключалась в разработке набора стандартных образцов утвержденного типа (СО) низшей объемной энергии сгорания на основе чистых газов: водорода, метана, этана и пропана. Оцененная неопределенность аттестованного значения низшей объемной энергии сгорания для этого набора не должна превышать 0,3%.

¹ ГЭТ 16–2018 Государственный первичный эталон единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания // Фед. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397842> (дата обращения: 15.01.2021).

² Эталоны // ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/> (дата обращения: 15.01.2021).

Материалы и методы

При разработке СО, предназначенных для установления и контроля метрологических характеристик газовых калориметров и анализаторов числа Воббе были выбраны и исследованы 4 образца чистых газов: водорода, метана, этана и пропана. Требования к метрологическим характеристикам разрабатываемых СО, а также выбор исследуемых образцов и технических требований к ним был обусловлен результатами анализа метрологических характеристик рабочих средств измерений. Аттестованное значение низшей объемной энергии сгорания для исследуемых образцов и его неопределенность были вычислены исходя из экспериментальных данных, полученных прямым калориметрическим методом с применением калориметров-компараторов для сжигания высоко- и низкалорийных газов («УСВГ» и «УСНГ») из состава государственного первичного эталона единиц энергии сгорания ГЭТ 16–2018.

Отбор и подготовка исходного материала стандартного образца

Для создания стандартных образцов газов учитывалось, что их применение планируется для оценки метрологических характеристик калориметрического оборудования при поверке, калибровке и испытаниях в целях утверждения типа.

Основные метрологические характеристики газовых калориметров и комплексных анализаторов, предназначенных для измерений энергии сгорания и числа Воббе, прошедших процедуру испытаний в целях утверждения типа в РФ, представлены в табл. 3.

Анализ характеристик рабочих средств измерений показал, что наиболее распространены газовые калориметры и анализаторы числа Воббе с широким диапазоном измерений, класса точности 3 по ISO 15971:2008 (класс точности В по OIML R140:2007) с пределом допускаемой погрешности измерений $\pm 1,0\%$ и более.

Установленные метрологические и технические требования к разрабатываемым СО приведены в табл. 4, 5. Поскольку контроль метрологических характеристик калориметрического оборудования необходимо проводить в нескольких точках во всем диапазоне измерений, для обеспечения потребности в средствах метрологического обеспечения в качестве веществ-кандидатов были выбраны чистые газы с различными значениями низшей объемной энергии сгорания в диапазоне от 10 до 90 МДж/м³. Целевая неопределенность стандартных образцов с учетом требуемого соотношения показателей точностей средства поверки к поверяемому СИ «1:3» была установлена на уровне 0,3%.

Таблица 3. Основные метрологические характеристики газовых калориметров, эксплуатируемых в РФ
Table 3. The main metrological characteristics of gas calorimeters operated in the Russian Federation

Средство измерений	Измеряемая величина	Диапазон измерений	Пределы допускаемой погрешности измерений, %
9610, Cosa Xentaur Corporation	$W_{\text{низш/вышш}}, H_{\text{низш/вышш}}$	1–95 МДж/м ³	± 1,0*
	d	0,1–3,0	± 0,6
NKS, ООО Теплофизические приборы	$H_{\text{низш/вышш}}$	25–41 МДж/м ³	± 0,3
RBM 2000, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$W_{\text{низш/вышш}}, H_{\text{низш/вышш}}$	3–100 МДж/м ³	± 1,0*
		28–40 МДж/м ³	± 0,6*
	ρ	0–2 кг/м ³	± 1,0*
CWD2000, UNION Instruments GmbH	$H_{\text{низш}}$	2,5–50,0 МДж/м ³	± 1,0*
	$W_{\text{низш}}$	2,5–55,5 МДж/м ³	± 1,0*
CWD2005, UNION Instruments GmbH	$H_{\text{низш/вышш}}$	3,0–5,0 МДж/м ³	± 1,0*
		12,5–21,0 МДж/м ³	
WI, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$H_{\text{низш}}$	2,5–55,5 МДж/м ³	± 1,5*
	$W_{\text{низш}}$	2,5–56,0 МДж/м ³	± 1,0*
KSNG-05, ООО Теплофизические приборы	$H_{\text{низш}}$	25–50 МДж/м ³	± 0,5
		31,8–39,8 МДж/м ³	± 0,45
EMC500, RMG Messtechnik GmbH	$H_{\text{низш/вышш}}$	30,2–47,2 МДж/м ³	± 0,5
	ρ	0,65–1,3 кг/м ³	± 0,5
66, Reineke Mes-und Regeltechnik GmbH	$H_{\text{низш}}$	32–42 МДж/м ³	± 0,5*
WIM 9900, Horbe Instruments B. V.	$W_{\text{низш}}$	40–60 МДж/м ³	± 2,0
	d	0–2	± 0,2
WIM Compas	$W_{\text{низш/вышш}}$	0–90 МДж/м ³	± 1,0*
	$H_{\text{низш/вышш}}$		± 0,7*
	d	0,5–1,7	± 1,0*

* пределы допускаемой погрешности измерений, приведенной к верхнему пределу диапазона измерений

Выбор технических характеристик исходных материалов обусловлен необходимостью применения коммерчески доступных веществ.

Исследуемые образцы

При разработке стандартных образцов исследования проводились на образцах чистых газов, технические характеристики которых представлены в табл. 6.

При выпуске СО идентификация проводится путем проверки сопроводительной документации исходных веществ. Производитель исходных материалов (ООО «Мониторинг», г. С.-Петербург) гарантирует соответствие чистых газов требованиям, указанным в табл. 6, что отражено в паспортах исходных материалов. При разработке СО идентификация основного компонента

Таблица 4. Наименование аттестуемой характеристики, интервал допускаемых аттестованных значений и допускаемые значения расширенной неопределенности стандартного образца низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ)¹

Table 4. Name of certifying property. Interval of allowed certified values and permissible values of the extended uncertainty of the reference material for gas lower volumetric combustion energy (set NOES VNIIM)¹

Номер ГСО в наборе	Индекс СО в наборе	Интервал допускаемых аттестованных значений низшей объемной энергии сгорания, $H_{inf}^{25/20}$, МДж/м ³ *	Допускаемое значение относительной расширенной неопределенности (U)** при коэффициенте охвата k = 2, %
ГСО 11662–2020	НОЭС-ВНИИМ-Н2	от 10,030 до 10,260	0,3
ГСО 11663–2020	НОЭС-ВНИИМ-СН4	от 33,350 до 33,580	
ГСО 11664–2020	НОЭС-ВНИИМ-С2Н6	от 59,740 до 59,980	
ГСО 11665–2020	НОЭС-ВНИИМ-С3Н8	от 86,230 до 86,470	

Примечания:

* – верхний индекс (25/20) обозначает стандартные условия сгорания: температура 25 °С (298,15 К) и давление 101,325 кПа, и стандартные условия при приведении объема газа: температура 20 °С (293,15 К) и давление 101,325 кПа.

** – соответствует допускаемой относительной погрешности при доверительной вероятности (P=0,95).

¹ ГСО 11662–2020/ГСО 11665–2020 Стандартный образец низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ) // Фед. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384812> (дата обращения: 15.01.2021).

Таблица 5. Технические характеристики исходных материалов стандартного образца низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ)

Table 5. Technical characteristics of the input materials of the RM for the lower volume energy of combustion of gases (set NOES VNIIM)

Индекс СО в наборе	Исходное вещество	Нормативные документы, которым должны соответствовать исходные вещества
НОЭС-ВНИИМ-Н2	Водород (H ₂)	ТУ 2114-016-78538315-2008 ¹ или ГОСТ Р 51673–2000 ²
НОЭС-ВНИИМ-СН4	Метан (CH ₄)	ТУ 51-841–87 ³
НОЭС-ВНИИМ-С2Н6	Этан (C ₂ H ₆)	ТУ 6-09-2454-85
НОЭС-ВНИИМ-С3Н8	Пропан (C ₃ H ₈)	ТУ 51-882-90 ⁴

¹ ТУ 2114-016-78538315-2008 Водород особо чистый / ООО НПК Наука // НПК Наука [сайт]. URL: <https://nauca.ru/content/hydrogen/HydrogenSpecification2114-016-78538315-2008.pdf> (дата обращения: 15.01.2021)

² ГОСТ Р 51673–2000 Водород газообразный чистый. Технические условия. М.: Госстандарт России. 2000.

³ ТУ 51-841-87 Метан газообразный / ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт карбамида и продуктов органического синтеза» // Первый машиностроительный портал. Информационно-поисковая система [сайт]. URL: <http://www.1bm.ru/techdocs/kgs/tu/42/info/1351> (дата обращения: 15.01.2021).

⁴ ТУ 51-882-90 Пропан сжиженный // ФГУП «Стандартинформ» [сайт]. URL: <https://www.standards.ru/document/3394118.aspx> (дата обращения: 15.01.2021).

и примесей для метана и пропана была также произведена лабораторией научных исследований в области газоаналитических измерений ВНИИМ. Полученные результаты показали, что молярная доля основного компонента для исследуемых газов составила не менее 99,99 % мол., а количество каждой из определяемых примесей (CO , CO_2 , $\text{Ar}+\text{O}_2$, H_2 , He , N_2) не превышает 7 ppm.

Однородность и стабильность СО были оценены в соответствии с п. 7 и п. 8 ISO Guide 35:2017 с учетом положений, касающихся чистых веществ. В целом химические и физические свойства исследуемых чистых веществ позволяют предполагать высокую однородность и стабильность. По п. 7.1 ISO Guide 35:2017 было установлено, что необходимость в оценке межэкземплярной неоднородности отсутствует, так как каждому экземпляру СО присваивается свое аттестованное значение. Некоторая изменчивость от внутриэкземплярной

неоднородности неизбежно проявляется в стандартных отклонениях, определяемых при характеристизации и исследованиях стабильности, поэтому отдельно вклад от внутриэкземплярной неоднородности не оценивался, но был учтен в совокупности с другими вкладами. Кроме того, в инструкции по применению СО пользователю были даны рекомендации по хранению и использованию СО для обеспечения его гомогенности. Стабильность СО была оценена на основании данных, полученных в ходе предварительных исследований аналогичных исходных материалов по п. 8.2.3. Результаты исследований стабильности приведены в табл. 7.

Отклонения, полученные при исследованиях стабильности, не превышают 0,05 %, что составляет менее трети от целевой неопределенности низшей энергии сгорания СО (0,3 %) и позволяет признать вклад от не-стабильности в суммарную неопределенность пренебрежимо малым.

Таблица 6. Технические характеристики исследуемых образцов стандартного образца низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ)

Table 6. Technical characteristics of the RMs under study for the lower volume energy of combustion of gases (set NOES VNIIM)

Обозначение образца	Исходное вещество	Газовый баллон (материал, объем)	Молярная доля основного компонента, не менее, %
НОЭС-ВНИИМ-Н ₂	Водород (H_2)	Углеродистая сталь, 10 л	99,95
НОЭС-ВНИИМ-СН ₄	Метан (CH_4)	Алюминиевый сплав, 8 л	
НОЭС-ВНИИМ-С ₂ H ₆	Этан (C_2H_6)	Углеродистая сталь, 10 л	
НОЭС-ВНИИМ-С ₃ H ₈	Пропан (C_3H_8)	Алюминиевый сплав, 10 л	

Таблица 7. Результаты измерений объемной энергии сгорания исследуемых образцов водорода, метана, этана и пропана

Table 7. Measurement results of volumetric combustion energy of hydrogen, methane, ethane, propane samples under study

Образец (№ баллона)	Дата выполнения первой серии измерений	Среднее значение низшей объемной энергии сгорания в первой серии измерений $H_{inf,1}$, МДж/м ³	Дата выполнения второй серии измерений	Среднее значение низшей объемной энергии сгорания во второй серии измерений $H_{inf,2}$, МДж/м ³	Отклонение между средними значениями низшей объемной энергии сгорания в первой и второй сериях, $\Delta(H_{inf})$, МДж/м ³ (%)
Водород (1032)	01.11.2016	10,052	11.10.2019	10,051	0,001 (0,01)
Метан (27890)	22.05.2017	33,440	11.10.2019	33,425	0,015 (0,04)
Этан (15722)	01.11.2015	59,883	17.08.2017	59,874	0,009 (0,01)
Пропан (24960)	17.10.2019	86,410	15.02.2021	86,365	0,045 (0,05)

Метод определения аттестованного значения

Для определения аттестованного значения энергии сгорания исследуемых образцов применялись эталонные газовые калориметры-компараторы «УСВГ» и «УСНГ», включенные в состав ГЭТ 16–2018 в ходе его совершенствования, завершено в 2018 г. Расширенная неопределенность результатов измерений в диапазоне от 10 до 90 МДж/м³, полученных при помощи данных калориметров, оценена на уровне, не превышающем 0,3 %.

Эталонные газовые калориметры предназначены для передачи единицы объемной энергии сгорания газам и газовым смесям в диапазоне от 3 до 35 МДж/м³ (калориметр «УСНГ») и от 25 до 90 МДж/м³ (калориметр «УСВГ»). Калориметры реализуют прямой метод измерений ОТС, связанный градуировочной зависимостью с измеренным временем сгорания единичной порции газа.

Принцип действия калориметров показан на рис. 1. Сгорание газа осуществляется в горелке измерительной ячейки (1), расположенной внутри теплового блока (2). Подача газа из замкнутой емкости (3) по газовой линии (4) в измерительную ячейку осуществляется дозирующим устройством с регулируемой скоростью подачи. Регулирование скорости подачи газа осуществляется методом изменения частоты импульсов, подаваемых на шаговые двигатели (5), которые с помощью червячно-винтовых пар приводят в поступательные движения поршни в рабочих цилиндрах (6, 7). Регулирование частоты осуществляется ПИД-регулятором (8), поддерживающим нулевой сигнал на блоке дифференциальных модулей (9) таким образом, чтобы тепловая мощность, выделяющаяся в измерительной ячейке в результате горения исследуемого газа, была постоянна и равна мощности, выделяемой в сравнительной ячейке (10).

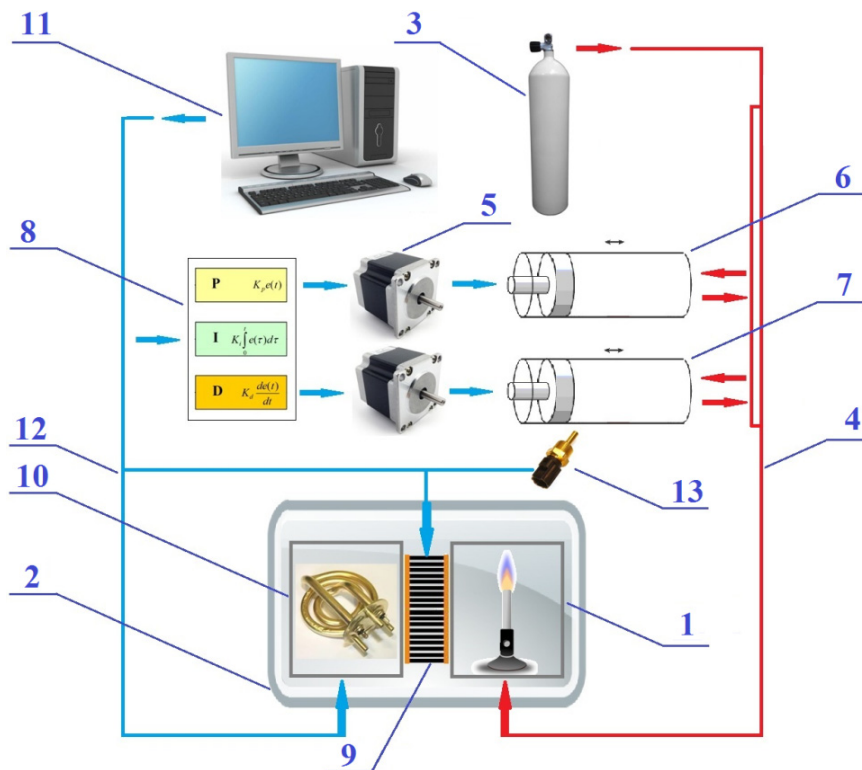


Рис. 1. Принцип действия эталонных газовых калориметров-компараторов «УСВГ» и «УСНГ», включенных в состав ГЭТ 16–2018

1 – горелка измерительной ячейки; 2 – тепловой блок; 3 – емкость; 4 – газовая линия; 5 – шаговые двигатели; 6, 7 – рабочие цилиндры; 8 – регулятор чистоты; 9 – дифференциальный модуль; 10 – сравнительная ячейка; 11 – персональный компьютер; 12 – система вспомогательных электронных блоков и электрических кабелей; 13 – датчики.

Fig. 1. The principle of operation of the reference gas calorimeters-comparators «USVG» and «USNG» included in the GET 16-2018
1 – burner of the measuring cell; 2 – heat block; 3 – capacity; 4 – gas line; 5 – stepper motors; 6, 7 – working cylinders; 8 – purity regulator; 9 – differential module; 10 – comparison cell; 11 – personal computer; 12 – system of auxiliary electronic units and electrical cables; 13 – sensors

В основу способа сравнения мощностей положен компенсационный метод, реализованный на базе дифференциальной тепловой схемы с диатермической связью через полупроводниковые преобразователи, являющиеся нуль-органами между ячейками (измерительной, в которой осуществляется процесс сжигания газа, и сравнительной, в которой расположен электрический нагреватель, выделяющий постоянную мощность).

Управление работой калориметров производится посредством персонального компьютера (11) промышленного исполнения с системой вспомогательных электронных блоков и электрических кабелей (12), образующих блоки управления, регулирования, питания и согласования.

Режим измерений калориметров непрерывно-циклический. Непрерывность обеспечивается поочередной работой двух поршневых насосов. Каждый цикл измерений связан с выдавливанием порции газа одним из насосов. Для приведения результатов измерений объемной теплоты сгорания (ОТС) к стандартным условиям в дозирующем устройстве имеется система датчиков (13), которые обеспечивают формирование сигналов, поступающих на обработку в систему управления и регулирования.

Статистические результаты были получены путём обработки массива измеренных данных (единичных значений низшей ОТС, выдаваемых калориметром в конце каждого измерительного цикла) с выделением данных по каждому из исследуемых газов из общего массива с результатами измерений.

Оценка неопределенности аттестованного значения

Поскольку входные величины являются независимыми, в соответствии с положениями ISO Guide 35:2017 суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения рассчитывалась по уравнению [19]:

$$u_{CRM} = \sqrt{(u_{char}^2 + u_{hom}^2 + u_{lis}^2)}, \quad (2)$$

где:

u_{char} – неопределенность сертифицируемого (аттестованного) значения, полученного для экземпляра (характеризация);

u_{hom} – неопределенность, связанная с неоднородностью материала в отдельной упаковке (однородность);

u_{lis} – неопределенность, связанная с нестабильностью материала (стабильность).

Поскольку объемная энергия сгорания – аддитивная величина и напрямую зависит от компонентного состава газа, однородность и стабильность СО

была подтверждена положительными результатами экспериментальных исследований стабильности СО компонентного состава (эталонных сравнения), для изготовления которых применялись аналогичные исходные материалы. Составляющие неоднородности и нестабильности были оценены как пренебрежимо малые и исключены из оценки суммарной неопределенности.

Неопределенность характеристики была оценена в соответствии с бюджетом неопределенности калориметров «УСВГ» и «УСНГ»:

$$u_{char} = u_c(H), \quad (3)$$

$$u_c(H) = \sqrt{u_b(H)^2 + u_a(H)^2}, \quad (4)$$

где:

$u_b(H)$ – относительная стандартная неопределенность по типу В измерений объемной энергии сгорания газа;

$u_a(H)$ – относительная стандартная неопределенность по типу А измерений объемной энергии сгорания газа, вычисляемая по формуле:

$$u_A(H) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (H_i - \bar{H})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

где:

H_i – значение i -го результата измерений низшей энергии сгорания, МДж/м³;

$\bar{H}$ – среднее значение измерений низшей энергии сгорания, МДж/м³;

n – количество единичных результатов измерений.

Неопределенность $u_b(H)$ при передаче единицы энергии сгорания с применением калориметров «УСВГ» и «УСНГ» была установлена ранее в ходе их исследований в рамках совершенствования ГЭТ 16–2018 и в диапазоне от 10 до 90 МДж/м³ не превышает $8 \cdot 10^{-4}$.

Расширенная неопределенность вычислялась по формуле:

$$U_{CRM} = k \cdot u_{CRM}, \quad (6)$$

где коэффициент охвата $k = 2$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Результаты и обсуждение

В ходе экспериментальных исследований для четырех исследуемых образцов было получено аттестованное значение низшей объемной энергии сгорания, прослеживаемое к государственному первичному эталону,

и оценена его неопределенность. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 7.

На рис. 2–5 представлены результаты измерений низшей объемной энергии сгорания исследуемых образцов. С целью получения достаточного количества исходных данных для определения искомой величины и оценки бюджета неопределенности измерений сжигание каждого образца проводилось в течение 24 часов.

Стабильность и отсутствие дрейфа энергии сгорания исследуемых образцов дополнительно свидетельствуют о правильности выбора исходных веществ с целью разработки на их основе метрологических средств для поверки, калибровки и испытаний газового калориметрического оборудования, применяемого в промышленности.

Дополнительные характеристики стандартных образцов – относительная плотность и число Воббе в дальнейшем могут быть вычислены по уравнениям состояния, приведенным в стандартах ГСССД³ [20–22].

Заключение

В настоящей статье мы рассмотрели возможность разработки стандартных образцов утвержденного типа низшей объемной энергии сгорания на основе чистых газов: водорода, метана, этана и пропана. В опоре на проведенные исследования был разработан и аттестован стандартный образец утвержденного типа низшей объемной энергии сгорания газов (набор НОЭС ВНИИМ) ГСО 11662–2020/ГСО 11665–2020. Набор стандартных образцов предназначен для установления и контроля

³ ГСССД – Государственная служба стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов.

метрологических характеристик газовых калориметров и анализаторов числа Воббе. Для исследуемых образцов чистых газов были установлены следующие аттестованные значения низшей объемной энергии сгорания: водород ($10,053 \pm 0,018$) МДж/м³, метан ($33,431 \pm 0,054$) МДж/м³, этан ($59,870 \pm 0,158$) МДж/м³, пропан ($86,365 \pm 0,230$) МДж/м³. Аттестованные значения были получены прямым калориметрическим методом, прослеживаются к государственному первичному эталону ГЭТ 16 и удовлетворяют требованиям к метрологическим характеристикам, приведенным в описании типа стандартного образца и табл. 4. В перспективе применяемый метод позволит расширить метрологическое обеспечение данной области измерений путем расширения номенклатуры стандартных образцов газовых смесей – имитаторов горючих газов. В ходе анализа также была отмечена потребность в стандартных образцах числа Воббе, для разработки которых необходимы дальнейшие исследования, в частности, выбор метода для установления значения относительной плотности газов.

Благодарность

Авторы выражают благодарность сотрудникам лаборатории научных исследований в области газоаналитических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» – Колобовой Анне Викторовне и Уваровой Наталье Витальевне за консультации и помощь в подготовке документации в ходе утверждения стандартного образца.

Вклад соавторов

Корчагина Е. Н.: общее руководство проведением исследований, редакция текста статьи.

Таблица 8. Результаты измерений объемной энергии сгорания исследуемых образцов водорода, метана, этана и пропана

Table 8. Results of measurements of the volumetric combustion energy of the studied samples of hydrogen, methane, ethane and propane

Образец (калориметр)	Измеренное значение низшей объемной энергии сгорания $H_{inf,1}$, МДж/м ³	СКО результата измерений, S_r , МДж/м ³ (за 24 ч, n – количество единичных результатов измерений)	Стандартная неопределенность характеристики, u_{char} , МДж/м ³	Относительная расширенная неопределенность U_{crm} при коэффициенте охвата $k = 2$, МДж/м ³ (%)
водород («УСНГ»)	10,053	0,004 ($n = 523$)	0,009	0,018 (0,18)
метан («УСВГ»)	33,431	0,005 ($n = 210$)	0,027	0,054 (0,16)
этан («УСВГ»)	59,870	0,010 ($n = 108$)	0,079	0,158 (0,26)
пропан («УСВГ»)	86,365	0,022 ($n = 77$)	0,115	0,230 (0,27)

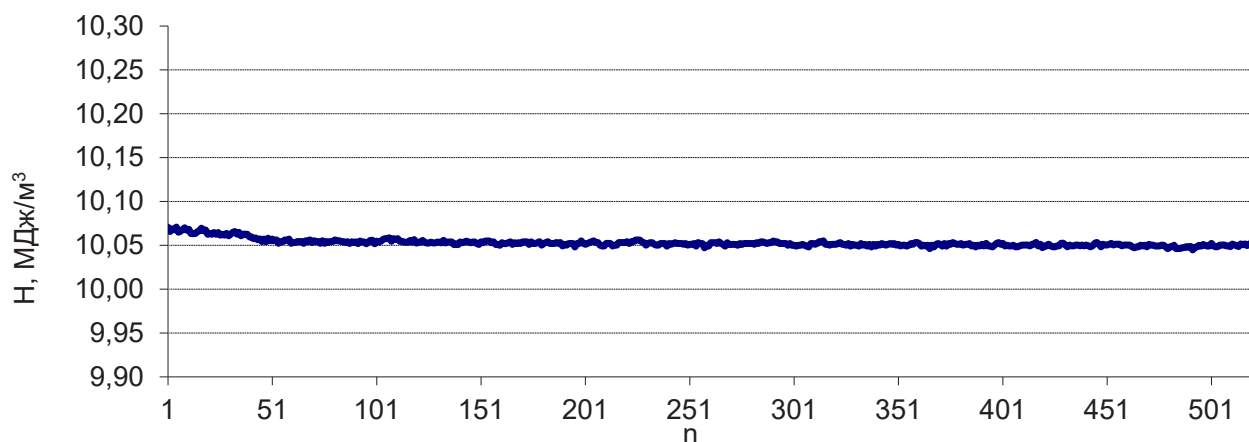


Рис. 2. Измерение низшей энергии сгорания при характеристике образца водорода (калориметр-компаратор «УСНГ»)

Fig. 2. Measurement of the lower combustion energy during the characterization of hydrogen sample (calorimeter-comparator «USNG»)

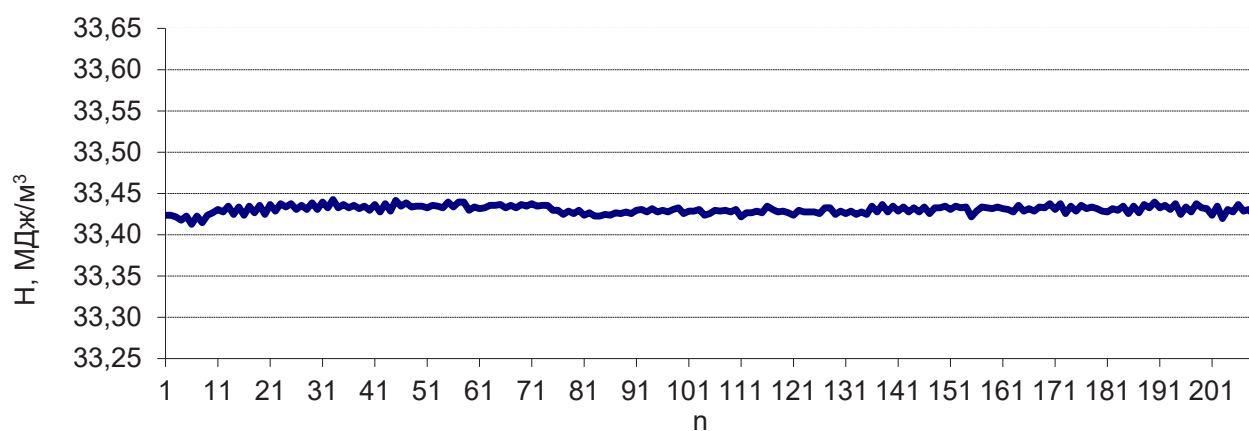


Рис. 3. Измерение низшей энергии сгорания при характеристике образца метана (калориметр-компаратор «УСВГ»)

Fig. 3. Measurement of the lower combustion energy during the characterization of methane sample (calorimeter-comparator «USVG»)

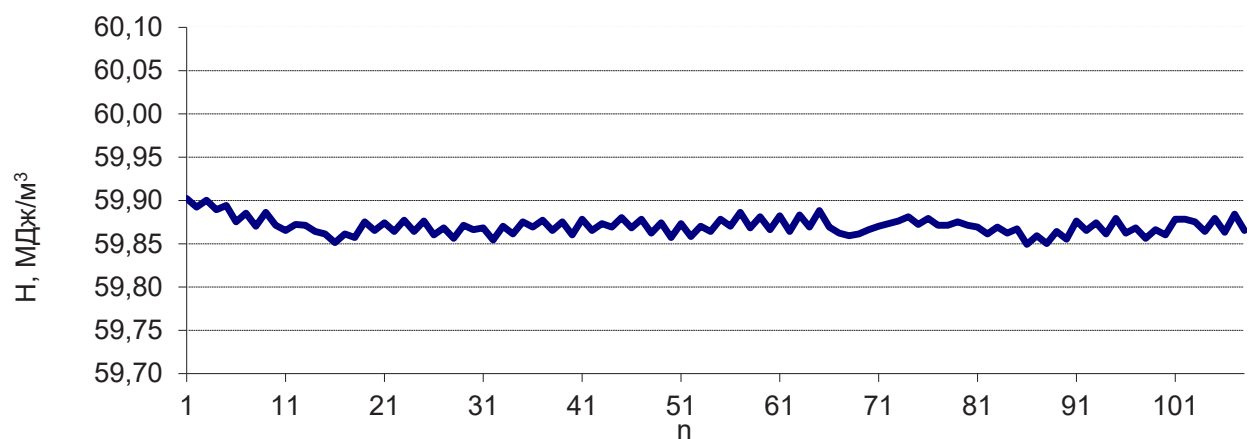


Рис. 4. Измерение низшей энергии сгорания при характеристике образца этана (калориметр-компаратор «УСВГ»)

Fig. 4. Measurement of the lower combustion energy during the characterization of ethane sample (calorimeter-comparator «USVG»)

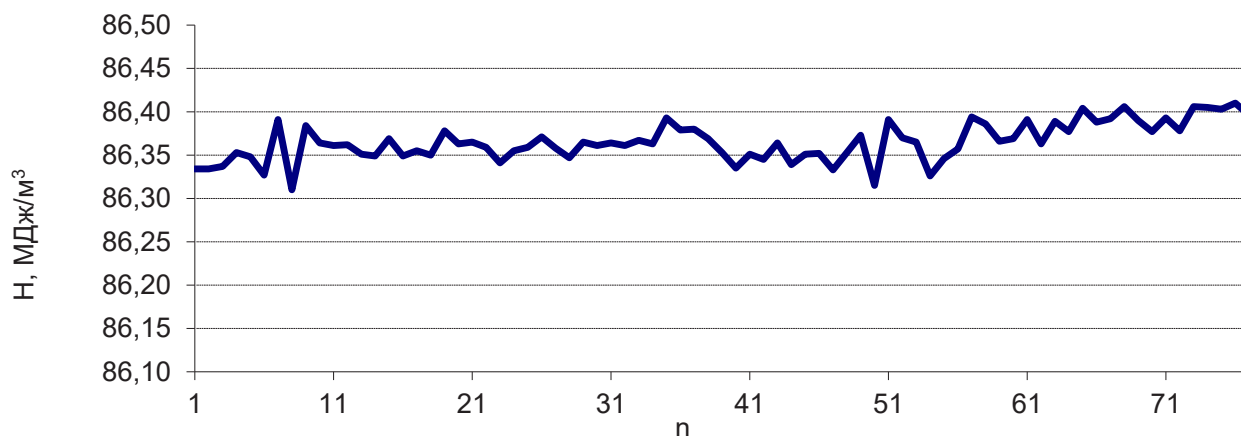


Рис. 5. Измерение низшей энергии сгорания при характеристике образца пропана (калориметр-компаратор «УСБГ»)

Fig. 5. Measurement of the lower combustion energy during the characterization of propane sample (calorimeter-comparator «USVG»)

Мишина К. А.: анализ литературных данных, об-суждение, анализ и обработка экспериментальных данных, подготовка первоначального варианта текста статьи.

Казарцев Я. В.: получение и анализ эксперименталь-ных данных, доработка текста статьи.

Конфликт интересов

Материал статьи подготовлен на основе докла-да, представленного на IV Международной научной

конференции «Стандартные образцы в измерени-ях и технологиях» (С.-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). Статья допущена к публикации после доработки мате-риалов тезисов доклада, оформления статьи и прове-дения процедуры рецензирования.

Переводная версия статьи на английском языке пла-нируется к публикации в книге Medvedevskikh S., Sobina E., Kremleva O., Okrepilov M. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020. Switzerland: Springer, Cham.

ЛИТЕРАТУРА

1. Global gas report 2018 / The Boston Consulting group // Snam [website]. URL: http://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/gas_naturale/global-gas-report/global_gas_report_2018.pdf (дата обращения 23.10.2020).
2. Malek L., Hultheberg C. Measuring and ensuring the gas quality of the Swedish gas grid. Energiforsk, 2016. 38 p. URL: [https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/measuring-and-ensuring-the-gas-quality-of-the-swedish-gas-grid\(e8249698-1599-444f-992f-d6fb19a63b48\).html](https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/measuring-and-ensuring-the-gas-quality-of-the-swedish-gas-grid(e8249698-1599-444f-992f-d6fb19a63b48).html) (дата обращения 23.10.2020).
3. ГОСТ 31369–2008 Газ природный. Вычисление теплоты сгорания, плотности, относительной плотности и числа Воббе на ос-нове компонентного состава. М: Стандартинформ. 2009. 54 с.
4. ISO 15971:2008 Natural gas – Measurement of properties – Calorific value and Wobbe index // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/44867.html> (дата обращения 23.10.2020).
5. Dörr H., Koturbash T., Kutechero V. Review of impacts of gas qualities with regard to quality determination and energy metering of natural gas. Measurement Science and Technology. 2019. Vol. 30. № 4. 022001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aaef4>
6. OIML R140: 2007 (E) Measuring systems for gaseous fuel // OIML [website]. URL: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r140-e07.pdf (дата обращения 23.10.2020).
7. Measurement of gas calorific value: a new frontier to be reached with an optimised reference gas calorimeter / C. Villiermaux [et al.] // 23rd World Gas Conference, Amsterdam 2006. URL: <http://members.igu.org/html/wgc2006/pdf/paper/add12646.pdf> (дата обращения 23.10.2020).
8. GERG project: development and setup of a new combustion reference calorimeter for natural gases / M. Jaeschke [et al.] // International journal of thermophysics. 2007. Vol. 28. Pp. 220–244. <https://doi.org/10.1007/s10765-007-0167-1>
9. ISO 6976:2016 Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/55842.html> (дата обращения 07.07.2019).
10. Traceable measurement and uncertainty analysis of the gross calorific value of methane determined by isoperibolic calorimetry / F. Haloua [et al.] // Metrologia. 2015. Vol. 52. № 6. Pp. 741–755. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/52/6/741>.

11. Rauch J., Haloua F. Measurements of the calorific value of methane with the new GERG reference calorimeters. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1065. № 20. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/20/202007>
12. Alexandrov Yu. I., Chunovkina A. G., Korchagina E. N. Revised value of the heat of combustion for high purity methane. *Proceedings conference and exhibition on natural gas quality*. Loughboroug, 26–28 November 2002. NPL, 2002, p. 7
13. First experimental comparison of calorific value measurements of real biogas with reference and field calorimeters subjected to different standard methods / F. J. Perez-Sanz [et al.] // *International journal of thermal sciences*. 2019. Vol. 135. Pp. 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2018.06.034>
14. Kacur J., Kostur K. Indirect measurement of syngas calorific value. *Proceedings of the 2015 16th international Carpathian control conference (ICCC)*. Szilvasvarad, Hungary, 27–30 May 2015. 229–234 pp. <https://doi.org/10.1109/CarpathianCC.2015.7145079>
15. Rauch J., Haloua F. Calorific value of biomethane: Comparative measurements using reference gas calorimeters value. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1065. № 20. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/20/202007>
16. Tsochatzidis N. A., Karantanis E. Assessment of calorific value at a gas transmission network. *Journal of natural gas science and engineering*. 2012. № 9. Pp. 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.05.009>
17. Comparison of traceable methods for determining the calorific value of non-conventional fuel gases / F. Haloua [et al.] // *International journal of thermal sciences*. 2016. Vol. 100. Pp. 438–447. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2015.10.020>
18. Ulbig P., Hoburg D. Determination of the calorific value of natural gas by different methods. *Thermochimica acta*. 2002. Vol. 382. № 1–2. Pp. 37–35. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00732-8](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00732-8)
19. ISO Guide 35:2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/60281.html>
20. ГСССД 195–01 Метан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91...700 К и давлениях 0,1...100 МПа. М.: Стандартинформ. 2008. 31 с.
21. ГСССД 196–01 Таблицы стандартных справочных данных. Этан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 91...625 К и давлениях 0,1...70 МПа. М.: Стандартинформ. 2008. 36 с.
22. ГСССД 197–01 Таблицы стандартных справочных данных. Пропан жидкий и газообразный. Термодинамические свойства, коэффициенты динамической вязкости и теплопроводности при температурах 86...700 К и давлениях 0,1...100 МПа. М.: Стандартинформ. 2008. 38 с.

REFERENCES

1. Global gas report 2018. Available at: http://www.snam.it/export/sites/snam-rp/repository/file/gas_naturale/global-gas-report/global_gas_report_2018.pdf [accessed 23.10.2020].
2. Malek L., Hulteborg C. Measuring and ensuring the gas quality of the Swedish gas grid. *Energiforsk*; 2016, 38 p. Available at: [https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/measuring-and-ensuring-the-gas-quality-of-the-swedish-gas-grid\(e8249698-1599-444f-992f-d6fb19a63b48\).html](https://portal.research.lu.se/portal/en/publications/measuring-and-ensuring-the-gas-quality-of-the-swedish-gas-grid(e8249698-1599-444f-992f-d6fb19a63b48).html) [accessed 07.07.2019].
3. GOST 31369–2008 Gaz prirodnyj. Vychislenie teploty sgoraniya, plotnosti, otnositel'noj plotnosti i chisla Vobbe na osnove komponentnogo sostava. Moscow: Standartinform; 2009, 54 p. (In Russ.).
4. ISO 15971:2008 Natural gas – Measurement of properties – Calorific value and Wobbe index. Available at: <https://www.iso.org/standard/44867.html> [accessed 23.10.2020].
5. Dörr H., Koturbash T., Kutechero V. Review of impacts of gas qualities with regard to quality determination and energy metering of natural gas. *Measurement Science and Technology*. 2019;30(4): 022001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/aaef4>
6. OIML R140: 2007 (E) Measuring systems for gaseous fuel. Available at: https://www.oiml.org/en/files/pdf_r/r140-e07.pdf [accessed 23.10.2020].
7. Villiermaux C., Zarea M., Haloua F., Hay B., Filtz J.-R. Measurement of gas calorific value: a new frontier to be reached with an optimised reference gas calorimeter. In: 23rd World gas conference. Amsterdam, 2006. Available at: <http://members.igu.org/html/wgc2006/pdf/paper/add12646.pdf> [accessed 23.10.2020].
8. Jaeschke, M., Schmücker, A., Pramann, A., Ulbig P. GERG project: development and setup of a new combustion reference calorimeter for natural gases. *International journal of thermophysics*. 2007;28:220–244. <https://doi.org/10.1007/s10765-007-0167-1>
9. ISO 6976:2016 Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe indices from composition. Available at: <https://www.iso.org/ru/standard/55842.html> [accessed 23.10.2020].
10. Haloua F., Foulon E., Allard A., Hay B., Filtaz J.-R. Traceable measurement and uncertainty analysis of the gross calorific value of methane determined by isoperibolic Calorimetry. *Metrologia*. 2015;52(6):741–755. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/52/6/741>
11. Rauch J., Haloua F. Measurements of the Calorific Value of Methane with the New GERG Reference Calorimeters. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018;1065(20). <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/20/202007>
12. Alexandrov Yu.I., Chunovkina A. G., Korchagina E. N. Revised value of the heat of combustion for high purity methane. In: *Proceedings conference and exhibition on natural gas quality*. Loughboroug, UK, 26–28 November. NPL, 2002, p.7.

■ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ / REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47

УДК 006.9:(543+53.089.6+581.192)

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ – ИНСТРУМЕНТ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ХИМИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ В ГЕОХИМИИ, ЭКОЛОГИИ, СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ И ФАРМАКОЛОГИИ

© И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова

ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук
(ИГХ СО РАН), г. Иркутск, Россия

ORCID: 0000-0001-6315-083X, e-mail: vasira@igc.irk.ru

ORCID: 0000-0002-6444-612X, e-mail: shev@igc.irk.ru

Поступила в редакцию – 13 апреля 2021 г., после доработки – 12 мая 2021 г.

Принята к публикации – 30 мая 2021 г.

В целях сохранения окружающей среды и её безопасности для населения нужна достоверная информация о химическом составе растений и разнообразной продукции из них. В связи с увеличением объемов трансграничной торговли растёт спрос на прослеживаемые результаты определения содержаний химических элементов в растениях, а не только белков, жиров, углеводов, пестицидов, влаги, витаминов и т. п., которые могут повлиять на качество жизни человека. Получение надежных измерений элементного состава сельскохозяйственных и дикорастущих растений, разнообразной продукции на их основе является актуальной, но сложной аналитической задачей. Стандартные образцы (СО) – общепризнанный инструмент обеспечения единства химических измерений – предназначены для аттестации (валидации) существующих и новых методов (методик) химического анализа, сертификационных исследований при разработке стандартных образцов и квалификационного тестирования лабораторий. В статье перечислены авторитетные производители референтных растительных материалов, в которых аттестованы содержания химических элементов. Оценено соотношение сертифицированных, референтных образцов растительной матрицы и образцов для контроля качества. Приведена классификация сертифицированных стандартных образцов на основании типа растительного материала, применяемого по их пищевому назначению. Показан вклад разных стран в разработку растительных СО. Возможность выбора растений для разработки новых СО обсуждается с двух точек зрения, а именно: системы пищевых составов (AOAC INTERNATIONAL) и парадигмы создания отпечатка пальца «Референтных растений» (B. Markert). На основании обобщения исследований, посвященных разработке и применению матричных стандартных образцов растительных материалов, составлен список наиболее важных требований к референтным материалам, обеспечивающим надежность и сопоставимость результатов химического анализа в сферах биологии, геохимии, экологии, сельского хозяйства, медицины, а также в междисциплинарных исследованиях.

Ссылка при цитировании:

Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 33–47. DOI:10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47

For citation:

Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Plant-matrix reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements in geochemistry, ecology, agriculture and pharmacology. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(2): 33–47. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47 (In Russ.).

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47

© Irina E. Vasil'eva, Elena V. Shabanova

A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences
(IGC SB RAS), Irkutsk, Russia

ORCID: 0000-0001-6315-083X, e-mail: vasira@iqc.irk.ru

ORCID: 0000-0002-6444-612X, e-mail: shev@igc.irk.ru

Received – 13 April, 2021. Revised – 12 May, 2021.

Accepted for publication – 30 May, 2021.

The population needs reliable information on the chemical composition of plants and products made from them in order to preserve the environment and its safety. With the increase in cross-border trade, there is a growing demand for traceable results of determining the content of chemical elements in plants and not only proteins, fats, carbohydrates, pesticides, moisture, vitamins, etc., which can affect the quality of human life. An urgent but difficult analytical task is to obtain reliable measurements of the elemental composition of agricultural and wild plants and various products made from them. Reference materials (RMs) are a widely recognized tool for ensuring the uniformity of chemical measurements. They are designed for certification (validation) of existing and new methods (techniques) of chemical analysis, certification studies in the development of reference materials, and professional testing of laboratories. The article lists the reputable manufacturers of plant RMs in which the content of chemical elements is certified. The ratio of certified, reference, and quality control samples of plant-matrix has been assessed. The classification of certified reference materials according to the type of plant material used for their food application is provided. The contribution of different countries to the development of plant CRMs is shown. The selection of plants for the development of new RMs is discussed from two points of view, namely food composition databases (AOAC INTERNATIONAL) and the 'Reference Plant' chemical fingerprinting (B. Markert). Based on the consolidation of studies devoted to the development and appliance of plant-matrix reference materials, a list of the most important requirements has been compiled for reference materials that ensure the reliability and comparability of the results of chemical analysis in the fields of biology, geochemistry, ecology, agriculture, medicine, and interdisciplinary research.

Key words: ensuring the uniformity of measurements, plant-matrix certified reference materials, elemental plant composition, requirements for plant-matrix CRMs

Принятые сокращения

КК – образцы для контроля качества

ЛРС – лекарственное растительное сырье

CO – стандартный образец

ССО – сертифицированный стандартный образец

ПДК – предельно допустимые концентрации

PM – референтный материал

ХЭ – химические элементы

Abbreviations used in the article

QC – samples for quality control

MPRM – medicinal plant raw materials

RM – reference material

CRM – certified reference material

MPC – maximum permissible concentration

RM – reference material

CE – chemical elements

Введение

Растительный мир – часть биосферы Земли, одна из основных групп многоклеточных организмов, которые появились на Земле более 3 млрд лет назад. Растения содержат практически все химические элементы Периодической системы Д. И. Менделеева. В настоящее время насчитывается около 320 тыс. видов растений [1]. Живое вещество растений (более 90 %) состоит в основном из органических соединений (белки, углеводы и жиры) и воды. Вода составляет 70–95 % в большинстве вегетативных органов растений и 5–15 % в семенах. Органоминеральные и минеральные компоненты составляют малую долю живого вещества. Органические соединения во времени нестабильны, т. к. могут разлагаться под действием влаги, света, микроорганизмов (брожение, гниение). Сухое вещество растений содержит 90–95 % органических соединений и 5–10 % минеральных солей и элементоорганических соединений, включающих до 92 химических элементов (ХЭ). Растения способны контролировать свой химический состав благодаря биологической избирательности в отношении химических элементов. Для оценки роли каждого химического элемента в жизни растений необходимо определять его валовое содержание и локальные формы присутствия, участвующие в процессах переноса, метаболизма и накопления.

Человек традиционно использует растения для питания, лечения болезней, обеспечения одежды и техническими тканями; в строительстве жилья; с целью получения энергии и т. д. Хозяйственная деятельность человека меняет растительный мир Земли. Результаты химического анализа растений используют для изучения биологического разнообразия растений, описания экологического состояния территорий, оценки качества продуктов питания, лекарственного растительного сырья (ЛРС), а также безопасных для здоровья человека, животных и птицы препаратов на его основе. Получение надежных и сопоставимых измерений элементного состава сельскохозяйственных и дикорастущих растений, продуктов питания, лекарственных, косметических и гигиенических препаратов на растительной основе не только оказывается актуальной аналитической задачей, но также становится важнейшим фактором сохранения безопасной для жизни человека окружающей среды.

В зависимости от задач исследовательских проектов или исходя из производственных требований для анализа растений используют разные одно- и многоэлементные аналитические методы (методики) определения валовых и локальных концентраций ХЭ в отдельных органах и даже клетках растений без изменения

агрегатного состояния проб или перевода пробы растений в раствор. До 1970-х гг. аналитические лаборатории готовили и использовали собственные моно- и мультиэлементные растворы для калибровки и поверки широко используемых в химическом анализе титриметрических, колориметрических и спектрофотометрических методик и приборов. С увеличением объема аналитических работ было обнаружено значительное влияние вариаций макросостава многокомпонентных растворов на результаты определения микроэлементов. В 1964 г. для согласования определений микроэлементов в растениях профессор Г. Боуэн (Н. J. M. Bowen) из Сельскохозяйственного института (Англия) вырастил капусту Marrow Stem Kale (*Brassica oleracea*) и из её листьев приготовил первый матричный растительный стандартный образец [2]. Образец стал популярным в аналитических лабораториях, и по результатам межлабораторных сравнений в нём были аттестованы содержания 60 химических элементов. Появилась возможность использовать стандартный образец (СО) для контроля вариантов разложения проб растительной матрицы, градуировки методик, учета матричных эффектов и спектральных наложений. В настоящее время матричные растительные сертифицированные стандартные образцы (ССО), референтные материалы (РМ) и образцы для контроля качества (КК) анализа, согласно ФЗ-102 [3] и ISO 17025–2019 [4], являются общепризнанным инструментом обеспечения единства химических измерений. Они предназначены для аттестации (валидации) существующих и новых методов (методик) химического анализа, сертификационных исследований при разработке стандартных образцов (т. е. при оценке средних содержаний аналитов и их неопределенности) и квалификационного (профессионального) тестирования лабораторий [5, 6, 7, 8].

Настоящее обсуждение сосредоточено только на матричных растительных СО, в сертификатах которых указаны аттестованные содержания индивидуальных ХЭ. Число (количество), качество и информационная доступность матричных стандартных образцов растительных материалов разных производителей обсуждаются с точки зрения единства химических измерений в геохимических, экологических, сельскохозяйственных и медико-биологических проектах [9]. Целью данной статьи явились демонстрация обзорных материалов по разработке и применению растительных СО [9] и попытка обобщить требования и критерии, предъявляемые к стандартным образцам растительного происхождения, используемым в геоэкологических исследованиях, сельском хозяйстве и фармацевтике.

Материалы и методы

Авторы собрали 270 публикаций, включая международные и российские нормативные документы, в которых рассматриваются проблемы разработки и применения матричных стандартных образцов растительных материалов за период с 1960-х годов по настоящее время [9]. Информация о разработанных СО позаимствована с сайтов производителей стандартных образцов, национальных и международных каталогов и электронных баз, таких как ФГИС «Аршин», COMAR, «GeoRem»¹. Кроме этого, поиск СО растительных материалов для [9] был выполнен на сайтах ведущих производителей СО².

¹ ФГИС «Аршин» – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений РОССТАНДАРТа (Россия). Режим доступа: <http://fundmetrology.ru>

COMAR – международная база данных по аттестованным стандартным образцам (BAM, Германия). Режим доступа: <http://www.comar.bam.de>

GeoRem – Geological and environmental reference materials (Max Planck Institute for Chemistry, Германия). Режим доступа: <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>

² NIST – National Institute of Standards and Technology, ранее NBS – National Bureau of Standards, USA. Режим доступа: <https://www.nist.gov>

NRC – National Research Council, Canada. Режим доступа: <https://nrc.canada.ca/en>

JRC – Joint Research Centre, Directorate-General of the European Commission (EC)

IAEA – International Atomic Energy Agency. Режим доступа: <https://www.iaea.org>

BAM – Federal Institute for Materials Research and Testing, Germany. Режим доступа: <https://www.bam.de/Navigation/DE/Home/home.html>

WEPAL-IPE – CII – Comité Inter-Instituts of the University of Wageningen (Netherlands) for the International Plant-Analytical Exchange (IPE). Режим доступа: <https://www.wepal.nl>

INCT – Nuclear Chemistry and Technology Institute, Poland. Режим доступа: https://www.euronuclear.org/dt_team/poland

БелГИМ – Белорусский государственный институт метрологии – Национальный метрологический институт Республики Беларусь. Режим доступа: <http://belgim.by>

ФГБНУ «ВНИИ агрохимии» – Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии имени Д. Н. Прянишникова, ранее ЦИНАО – Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства, г. Москва, Россия. Режим доступа: <https://www.vniia-pr.ru>

ФГУП «ВНИИМ им Д. И. Менделеева» – «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. С. Петербург, Россия. Режим доступа: <https://www.vniim.ru/index.html>

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», Екатеринбург, Россия. Режим доступа: <https://uniim.ru>

ИГХ СО РАН – Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия. Режим доступа: <http://www.igc.irk.ru/ru>

Эколан – ООО Научно-производственный и аналитический центр «Эколан», г. Москва, Россия. Режим доступа: <http://www.ecolan.com.ru>

Сертификаты растительных образцов перечисленных производителей содержат аттестованные, рекомендуемые и информационные содержания химических элементов и/или их изотопов. Содержания до 35–80 аттестованных и рекомендованных элементов представлены в сертификатах некоторых ССО (NIST, NRC, BCR, INCT, БелГИМ, УНИИМ, ИГХ СО РАН и др.) и РМ для контроля качества (WEPAL-IPE).

В публикациях об анализе разнообразных аналитических объектов: растения и их органы (корнеплоды, стебли, кора, листья, цветы, плоды, сок), пищевые и медицинские продукты на их основе (зерно, крупа, мука, чай, кофе, какао, кулинарные приправы, соки, растительные и эфирные масла, настойки, экстракты, витамины, биологически активные добавки – БАДы – и т. д.) рассмотрены практически все существующие аналитические методы [9]. Хотя для каждой отрасли знаний (агрохимия, ботаника, биохимия, биогеохимия, экология, фармакология и др.) традиционные наборы (комплексы) используемых методов анализа отличаются друг от друга существенно. Это объясняется тем, что, во-первых, списки определяемых элементов варьируют и, во-вторых, ни один из существующих аналитических методов не позволяет одновременно собрать полную информацию даже о валовых содержаниях как макро-, так и микроэлементов.

В зависимости от задач исследовательских проектов или производственных требований для анализа растений используют все существующие в настоящее время аналитические методы: химические, физико-химические и физические; прямые и косвенные; с/без изменения агрегатного состояния проб; одно- и многоэлементные; валовые и локальные и т. д. Эволюция методов анализа растений осуществляется за счет оптимизации и совершенствования: способов полного или частичного (группового) переведения растительных проб в раствор; групповых (индивидуальных) способов концентрирования и разделения ХЭ; применения

IGGE and NIM – Institute of Geophysical and Geochemical Exploration and National Metrology Institute, China. Режим доступа: <https://en.nim.ac.cn>

NIES and NMIJ – National Institute for Environmental Studies and National Metrology Institute, Japan. Режим доступа: <https://www.nies.go.jp/index-e.html>

KRISS – Korea Research Institute of Standards and Science. Режим доступа: <https://www.kriss.re.kr/eng/main/main.html>

INMETRO National Institute of Metrology, Standardization and Industrial Quality, Brasília. Режим доступа: <http://www.inmetro.gov.br>

ANARL – Australian National Analytical Reference Laboratory. Режим доступа: <https://www.nata.com.au/about-nata>

и другие производители сертифицированных стандартных образцов.

сорбции / экстракции ХЭ новыми органическими реагентами, соединениями или их смесями; разработки нового аналитического оборудования; автоматизации, компьютеризации получения и математизации обработки измеренных данных. В сочетании с совершенствованием метрологического обеспечения аналитических исследований это приводит к унификации и экспрессности анализа при улучшении пределов обнаружения и повышении точности результатов.

Для рутинного производственного контроля желательно, чтобы методики анализа были простыми и экспрессными, имели пределы обнаружения ниже контролируемого уровня аналита. При определении токсичных элементов особенно важно, чтобы методика анализа имела предел обнаружения или нижнюю границу определяемого содержания в 2–10 раз ниже ПДК или допустимых суточных экспозиций.

Верификация методик анализа предусматривает анализ соответствующих матричных СО, чтобы оценить влияние особенностей растительных объектов на отбор и приготовление однородного вещества, химическую подготовку и измерение.

Результаты и обсуждения

Несмотря на широкое видовое разнообразие растений [1], общий список многоэлементных стандартных образцов для обеспечения правильности и прослеживаемости результатов определения широкого круга элементов разными аналитическими методами оказался весьма скромным и составил около 1000 образцов [9]. В список обсуждаемых СО (рис. 1) вошли сертифицированные СО (ССО), референтные материалы (СО или РМ) и образцы для контроля качества (КК). Список включил также первые разработанные СО растений, вещество которых в настоящее время практически закончилось, и СО, срок годности которых истек (рис. 1). Наибольшее количество разработанных стандартных образцов находится в группе референтных материалов при минимальном числе образцов для контроля качества. Очевидно, РМ пользуются максимальным спросом. В этой группе доля СО с истекшим сроком годности существенно меньше, чем в группе сертифицированных СО, хотя группы ССО и РМ по количеству отличаются незначительно. Основной причиной ограниченного срока годности СО является нестабильность органической матрицы во времени.

Обычно вещество референтных материалов приготовлено в виде порошков, таблеток или гранул, а также водных или спиртовых экстрактов и масел. Обсуждаемые СО были разделены на группы

по типу растительного материала и их пищевому назначению (рис. 2). Стандартные образцы из перечисленных групп используют при аналитическом контроле в лабораториях сельскохозяйственного, агрохимического, пищевого и фармацевтического профиля и при выполнении исследовательских проектов (геоэкологический мониторинг, сохранение ботанического разнообразия, изучение питания растений и др.). Разделение СО по видам растений и потребительским качествам (рис. 2) свидетельствует о высокой пищевой значимости сельскохозяйственных зерновых культур для населения всех стран мира. Четыре СО растительных материалов (отмечены звездочками в соответствующих группах на рис. 2) разработаны в ИГХ СО РАН: ССО состава листа берёзы ЛБ-1³, ССО состава травосмеси Тр-1⁴, ССО состава элодеи канадской ЭК-1⁵, РМ состава хвои сосны ХСС-1 (*Pinus Sylvestris*) [10]. Применение этих многоэлементных СО нацелено на повышение достоверности аналитических данных при проведении геоэкологического мониторинга. Каждый СО является индикатором загрязнения природных наземных и водных экосистем. Выбор материала СО основан на таких видовых особенностях растений, как способность быстрого изменения элементного состава при загрязнении окружающей среды; широкий ареал произрастания; возможность отбора биомассы для приготовления достаточного количества СО. В четырёх образцах СО аттестованы (рекомендованы) содержания 41(22), 38(25), 34(30) и 28(12) ХЭ соответственно. Метрологические характеристики (средние значения и их погрешности) установлены способом межлабораторной аттестации по результатам более 25 аналитических лабораторий.

³ ГСО 8923–2007 Стандартный образец состава листа берёзы (ЛБ-1) // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391262>

COOMET CRM 0067–2008-RU CRM for composition of birch *Birch leaf* (LB-1) // COOMET [сайт]. URL: http://www.coomet.org/en/doc/i2_2008.pdf

⁴ ГСО 8922–2007 Стандартный образец состава травосмеси (Тр-1) // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391263>

COOMET CRM 0066–2008-RU CRM for composition of mixture *Mixture of meadow herbs* (TR-1) // COOMET [сайт]. URL: http://www.coomet.org/en/doc/i2_2008.pdf

⁵ ГСО 8921–2007 Стандартный образец состава элодеи канадской (ЭК-1) // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391264>

COOMET CRM 0065–2009-RU CRM for composition of *Canadian pond weed* (EK-1) // COOMET [сайт]. URL: http://www.coomet.org/en/doc/i2_2008.pdf

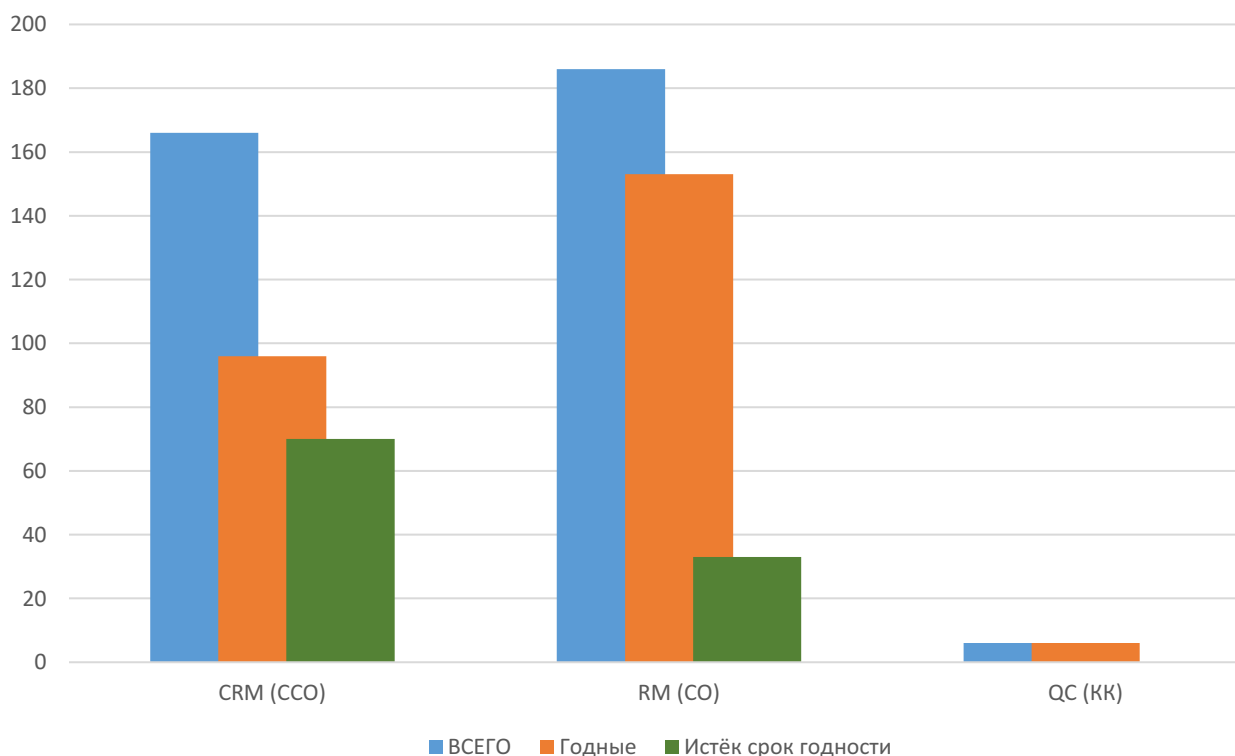


Рис. 1. Число стандартных образцов растительных материалов по типу аттестации (информация по открытым данным на 01.03.2020) [9]

Fig. 1. The number of standard plant reference materials by type of certification (according to open source data, as of 01.03.2020) [9]



Рис. 2. Классификация стандартных образцов по типу растительного материала (информация по открытым данным на 01.03.2020). Принадлежность четырёх матричных СО растений из коллекции стандартных образцов ИГХ СО РАН к указанным типам отмечена звездочками

Fig. 2. Classification of reference materials by the type of plant material (according to open source data, as of 03.01.2020). The belonging of four plant-matrix RMs from the CRM collection of the IGC SB RAS to the indicated types is marked with asterisks).

10–13 методов, основанных на разных физических и химических принципах, были применены на практике. Сертифицированные стандартные образцы, имеющие установленную метрологическую прослеживаемость, использовались для контроля точности результатов.

Диаграмма на рис. 3 из [9] демонстрирует долю СО растений, разработанных в разных странах, и указывает на высокую важность проблемы продовольственной безопасности пищевых и лекарственных продуктов практически во всем мире. Каждая страна в соответствии с географическим положением, климатическими и национально-культурными особенностями имеет свой список приоритетных традиционно возделываемых сельскохозяйственных культур и пищевых продуктов из них, ЛРС и препаратов на его основе. Трансграничная

торговля способствует распространению продуктов питания и специй из дикорастущих или культивируемых растений-эндемиков, таких как разные сорта чая, кофе, какао-бобов (Колумбия, Кения, Сенегал, Бразилия), риса и сои (Япония, Корея, Китай), фруктов – бананы, яблоки, мандарины (Эквадор, Аргентина, Марокко и др.), ЛРС, лекарств, БАДов (Индия, Тибет, Китай) и т. д. Качество и безопасность пищевых продуктов и лекарственных препаратов зависят от накопленного в них количества микроэлементов и соединений, вредных для здоровья человека, и обеспечиваются прослеживаемостью результатов к одним и тем же СО при выполнении аналитического контроля.

Международная ассоциация официальных сельскохозяйственных химиков (AOAC INTERNATIONAL)

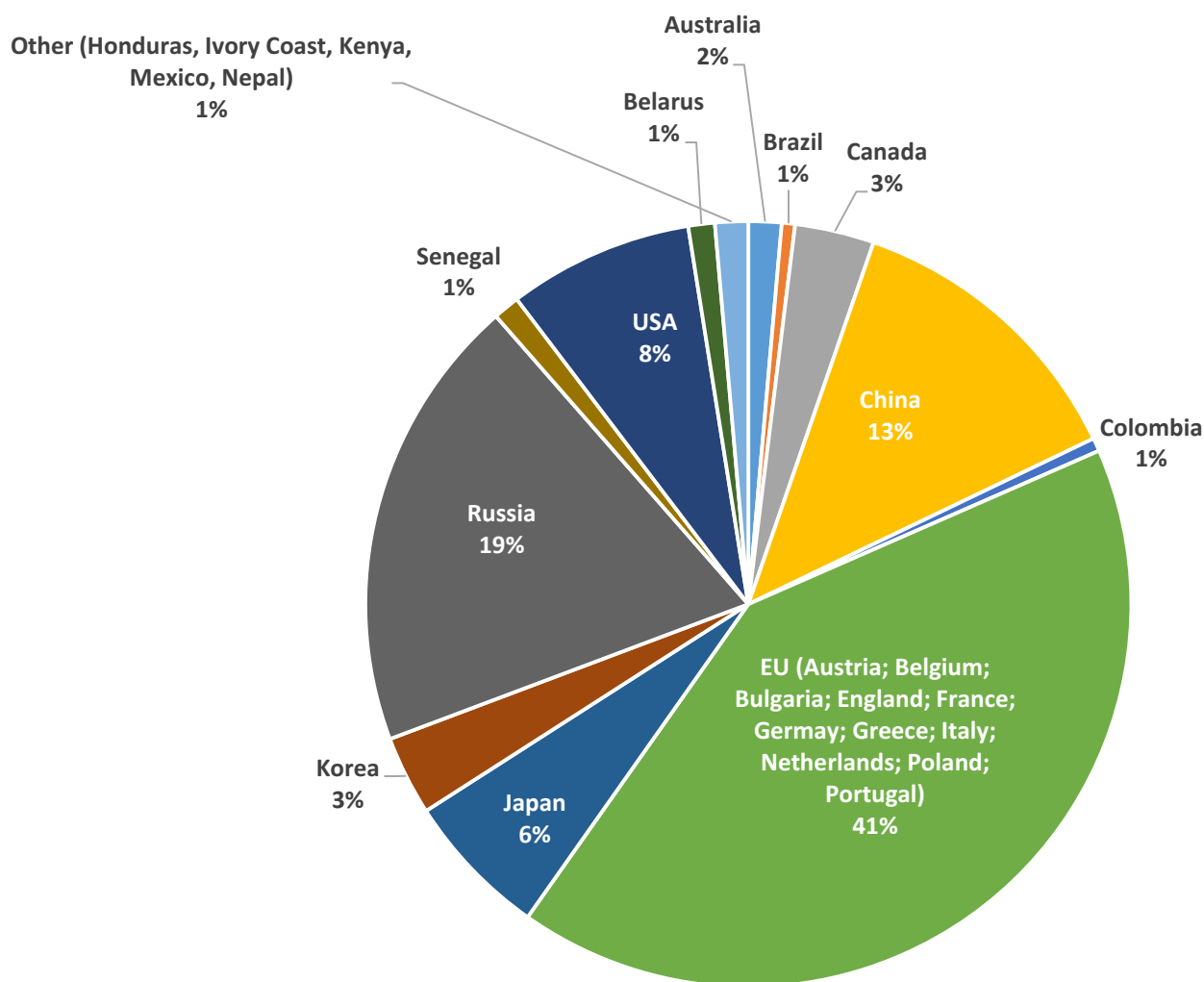


Рис. 3. Число стандартных образцов растительных материалов, разработанных производителями разных стран, по данным открытых источников на 01.03.2020 [9].

Fig. 3. The number of plant reference materials developed by manufacturers from different countries, according to open sources, as of 01.03.2020 [9].

использует организационную систему пищевых составов, которая позволяет на единой основе сопоставить различные продукты питания, исследуя их состав разными аналитическими методами (методиками) [11]. Система представляет треугольник пищевых композиций, соответствующих 100 %-ному содержанию белков, углеводов и жиров, а вершины девяти треугольников-секторов – долям содержаний этих пищевых основ. С начала 2000-х эта стратегия используется для разработки любых референтных материалов, представляющих пищевую ценность: продукты растительного и животного происхождения, детское и диетическое питание, биологические активные добавки (БАД) и т. д. В обзоре [12] подробно рассмотрена эволюция стандартных образцов и аналитических методов для определения содержания органических питательных веществ в пищевых продуктах и добавках. К сожалению, применить плоскую модель пищевой органической матрицы, чтобы отразить такую особенность СО, как число аттестованных, рекомендованных и информационных содержаний для 10–50 химических элементов (так называемых «минералов»), не представляется возможным.

В. Markert [13] предложил оригинальный подход к характеристике растений на основе элементного состава – создание отпечатка пальца «Референтного растения». Его последователи развивают это направление, используя хеометрику для описания связей элементного и компонентного составов биологических видов растений [14, 15, 16]. Несмотря на огромное число публикаций, посвященных составам химическим элементов и элементоорганических соединений в разных видах растений и их органах, хеометрические способы обработки, обеспечивающие значительный прогресс в систематизации такой информации, пока не найдены.

Из этого следует, что в настоящее время теоретически невозможно указать виды растений (или их органов), которые следует рекомендовать для приготовления в качестве матричных растительных стандартных образцов, и список химических элементов, которые необходимо аттестовать в них. Тем не менее, изучение изменений состояния окружающей среды не теряет своей актуальности, т. к. наблюдается металлизация биосферы [17, 18]. Водные и наземные растения являются индикаторами, которые указывают на элементы-загрязнители и степень загрязненности ареала распространения при экологическом мониторинге и биоремедиации почв загрязненных территорий [19, 20, 21].

Геохимические и экологические проекты и программы фокусируются на картировании распределений химических элементов в пространстве и времени. Для

таких проектов выполняют определение от 30 до 90 биофильных и токсичных элементов в широких диапазонах концентраций в большом числе образцов растений разных видов. Чтобы сравнительное исследование характеризовало экосистему достаточно полно и надежно, необходимо собрать много видов разных растений, характерных для изучаемых территорий, следуя одному и тому же протоколу отбора и аналитического исследования проб, используя одно и то же (схожее или близкое по аналитическим возможностям) оборудование. Для оценки качества результатов химического анализа в партии анализируемых проб включают зашифрованные СО растений. Если перечисленные условия не выполняются, нельзя гарантировать надежность аналитических данных, установить достоверно фоновые концентрации ХЭ в разных растениях, правильно оценить уровень загрязнений и риски для населения [22].

Несмотря на широкое использование в медицине и косметологии лекарственных растений, механизмы их фитотерапевтического действия на человека и животных изучены недостаточно [23, 24]. Медико-биологические проекты посвящены установлению медико-гигиенических нормативов как предельно допустимых концентраций (ПДК) токсичных элементов в воде, пищевых, лекарственных, косметических продуктах и средствах гигиены, так и их допустимого безопасного количества при суточном приеме с лекарственными препаратами. Хотя растительные лекарственные и косметические препараты давно используются в лечебной практике, данных о содержании химических элементов в различных растениях и их органах немного. В целях безопасности их применения также необходима постоянная оценка качества ЛРС и лекарственных препаратов на их основе (отваров, настоек, порошков и таблеток, БАД).

Традиционный подход к изучению химического состава растений связан с такими агрохимическими задачами [25, 26], как повышение продуктивности сельскохозяйственных культур; влияние минерального питания на рост и развитие растений эссенциальных и токсичных элементов; получение продукции с определенным содержанием органических и минеральных веществ. Поэтому определение химического состава растений осуществляют в целях оценки безопасности продуктов питания, дикорастущего и культивируемого растительного лекарственного сырья и продуктов из него; оценивания качества продуктов растениеводства (премиксы – белки, жиры, углеводы, зольные (минеральные) элементы и вода); достижения баланса белков, углеводов,

жиров, витаминов, БАВ и микроэлементов в рационах питания человека, домашних животных и птицы, контроля правильности использования удобрений и пестицидов, оценки обеспеченности микроэлементами земель сельскохозяйственного назначения. Загрязнение окружающей среды отрицательно влияет на продуктивность дикорастущих и сельскохозяйственных растений, а также на питательную ценность продуктов пищевой цепочки.

Характерной особенностью традиционного подхода к изучению химического состава растений при использовании разных аналитических методов является обсуждение и интерпретация результатов определения только небольшого числа биофильных и/или токсичных химических элементов. Достоверность аналитических данных подтверждают применением ССО и РМ, метода добавок или сравнением результатов, полученных несколькими методами анализа.

Для определения содержаний ХЭ используют одно- и многоэлементные аналитические методики, учитывающие особенности растительных объектов при их отборе и пробоподготовке, например, диапазон определяемого элемента в исследуемой органической матрице. Для характеристики, оценивания однородности и стабильности вещества растительных СО применяют прямые методы (РФА, ИНАА, АЭС с возбуждением в дуговом и/или лазерном разряде и т. д.) [27, 28, 29] и методы, для которых необходимо переведение растительных проб в раствор (гравиметрия, титриметрия, потенциометрия, флуориметрия, спектрофотометрия, ААС с пламенным или электротермическим атомизатором, пламенная АЭС и АЭС-ИСП, МС-ИСП и т. д.) [21, 24].

Трудности прямых многоэлементных методик анализа связаны с тем, что для градуировки необходимо большое число матричных СО, в которых аттестован широкий список аналитов. Не всегда удаётся подобрать такие наборы СО и РМ. Приготовление растворов проб растительной матрицы тоже имеет ряд трудностей: разная растворимость органических и элементоорганических соединений в минеральных и органических кислотах; необходимость разделения макро- и микроэлементов; группового или индивидуального концентрирования аналитов [30]. При этом, с одной стороны, список одновременно определяемых элементов сокращается, что упрощает аналитическую задачу и не требует использования растительных матричных СО разнообразного состава, т. к. нередко стандартные растворы достаточно использовать для градуировки. С другой стороны, время выполнения анализа растёт из-за увеличения числа применяемых аналитических процедур

и числа методов (методик) измерения для характеристики продукта.

Отдельные части растений анализируют при решении агрохимических проблем, в пищевой промышленности, при производстве фармацевтических и косметических препаратов. Качество и безопасность оценивают для корнеплодов (картофель, морковь, цикорий, корневище женьшеня и т. д.), листьев (капуста, салат, шпинат, чай, эвкалипт, лавровый лист и т. д.), стеблей, стеблей с листьями, коры деревьев (лён, кукуруза, рапс, корица и т. д.), цветов (розы, тюльпаны и др.), семян (зерновые культуры, подсолнечник, бобовые, кофе и т. д.) и плодов (яблоки, персики, финики, клубника и др.). Кормовые культуры для животных и птицы, лекарственное и кулинарное растительное сырьё нередко используют без разделения на корни, стебли, листья, цветы и плоды. На химический анализ растительное вещество поступает в живом и высушенном твердом состоянии разной влажности (корнеплоды, фрукты, ягоды, зерно, листья, жмых или сухие порошки, таблетки, гранулы), а также в виде жидкости (сок, вино, растительные и эфирные масла, водные вытяжки и спиртовые экстракты). Образцы растений поступают на анализ в естественном (живом) виде, после высушивания на воздухе, сублимации или лиофилизации. Обезвоженные растения обычно измельчают до порошка с размером частиц 0,15 мм или меньше. Поэтому материал кандидатов в СО отбирают и готовят аналогичным образом.

Многие лаборатории способны самостоятельно выполнить трудоемкие процедуры подготовки вещества матричных растительных СО, а также определить содержания большого числа элементов и оценить бюджет их неопределенности. Однако для большинства лабораторий экономически более выгодно использовать общепризнанные коммерческие ССО и РМ для обеспечения единства выполняемых измерений в соответствии с ISO 17025–2019 [5, 6, 7, 12]. В настоящее время производители накопили большой опыт для каждого из этапов разработки матричных растительных СО и выработали целый ряд методических рекомендаций: отбор, приготовление и гомогенизация материала, исследование однородности распределения элементов и соединений; оценка наименьшей представительной массы; изучение стабильности, условий хранения и установление срока годности вещества; выбор методов анализа, способов обработки и представления аналитических результатов; алгоритмы оценивания аттестуемых характеристик, метрологической прослеживаемости и согласованности новых и ранее разработанных СО. Эти рекомендации

вошли в современные нормативные документы [31, 32, 33] и используются при производстве референтных материалов растительного происхождения.

Тем не менее, приходится признать, что в существующих ССО и РМ разнообразие комбинаций свойств и уровня содержания аналита, состава и свойств вещества матрицы не всегда позволяет аналитикам использовать их в полной мере из-за несоответствия анализируемым пробам. В условиях роста спроса на прослеживаемые и надежные результаты, которые могут повлиять на качество жизни и трансграничную торговлю, не снижается актуальность аттестации в растениях органических и неорганических загрязнителей. Международные и национальные нормативные документы законодательно регулируют уровни безопасного содержания токсичных элементов. Всемирная организация здравоохранения [34] установила ПДК трёх токсичных элементов в лекарственном растительном сырье: Cd – 0,3, As – 1,0 и Pb – 10 мг/кг. Требования к безопасности ЛРС и препаратов на его основе, принятые в Российской Федерации [35, 36, 37], указывают, что ПДК четырех химических элементов, так называемых «тяжелых металлов» и мышьяка, не должны превышать (мг/кг): Pb – 6,0, Cd – 1,0, Hg – 0,1 и As – 0,5. С 2018 года Фармакопейная Конвенция США (USP) и с мая 2019 года Европейский союз ввели новые требования к 24 элементам-примесям в ЛРС и рекомендовали аналитические методики их определения в сырье, фармацевтических продуктах и пищевых добавках: Cd, Pb, As, Hg, Co, V, Ni, Ti, Au, Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Se, Ag, Pt, Li, Sb, Ba, Mo, Cu, Sn и Cr [38, 39, 40]. В связи с этим требуются разработка новых и доаттестация существующих матричных растительных СО материалов, которые необходимы для валидации и оценки неопределенности существующих и новых методов анализа. Успешное применение СО обеспечивает контроль качества результатов, проведение сертификационных исследований и квалификационных тестов.

На основании обобщения международных и российских нормативных документов, публикаций, а также собственных экспериментальных исследований по разработке и применению СО составлен список наиболее важных требований к процедурам приготовления, характеристики и аттестации материала новых матричных растительных СО:

- 1) вещество должно быть приготовлено таким образом, чтобы длительное его хранение не приводило к деградации (разложению) органических соединений;
- 2) приготовленный материал должен быть однородной смесью;

3) аттестация должна проводиться по результатам как минимум двух аналитических методов с учетом их прослеживаемости к единицам системы СИ;

4) аттестация должна проводиться в с учетом согласованности национальных коллекций разных стран;

5) количество материала СО должно быть достаточным и доступным для длительного использования различными аналитическими методами;

6) список аттестуемых элементов должен формироваться с учетом степени их токсичности, если СО будут применены для оценки безопасности сельскохозяйственных продуктов, лекарственного растительного сырья, фармацевтических и косметических препаратов.

Последнее требование находит отражение в фармакопеях разных стран и перманентно эволюционирует в связи с развитием инструментальных методов химического анализа.

Заключение

За последние несколько десятилетий значение референтных материалов в химической метрологии увеличилось, так как качество стало критическим вопросом в различных областях жизни. Во всём мире спрос на прослеживаемые и надежные результаты растёт, и проблема получения прослеживаемых и надёжных аналитических результатов продолжает оставаться актуальной.

Стандартные образцы растительных материалов в соответствии с требованиями к ISO 17025–2019 являются инструментом обеспечения единства химических измерений в геохимии, экологии, сельском хозяйстве и фармакологии.

Существует большой список общепризнанных коммерческих матричных ССО и РМ, для которых метрологические характеристики ХЭ прописаны в сертификатах. Производственные лаборатории используют их в повседневной аналитической работе. Тем не менее, существующее разнообразие матричных растительных РМ недостаточно по числу типов и числу аттестованных химических элементов для контроля качества аналитических процедур и результатов методов химического анализа, применяемых в производственных сферах и научных исследованиях.

Примерно 30–40 % публикаций об элементных составах растений не содержат информацию по оценке достоверности аналитических данных. Это наиболее характерно для российских статей по элементному и компонентному составу конкретных видов растений, хотя в настоящее время аккредитовано большинство выполняющих анализы коммерческих и исследовательских

лабораторий, и в них регулярно выполняются процедуры обеспечения и контроля качества с использованием СО выполняют. Кроме этого, приходится признать, что разнообразие комбинаций «ХЭ / уровень содержания / состав и свойства растительной матрицы» существующих ССО и РМ не всегда позволяет аналитикам использовать стандартные образцы, которые в полной мере соответствуют составу и свойствам анализируемых проб.

Авторы сделали попытку обобщить требования и критерии к стандартным образцам растительного происхождения. На основании литературных данных и собственных экспериментальных исследований составлен список наиболее важных требований к разрабатываемым матричным растительным СО, нацеленных на получение надежных результатов разными методами химического анализа для обеспечения безопасности продуктов питания, лекарственных препаратов и окружающей среды в целом.

Благодарности

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проектам IX.127.1.4. «Эколого-геохимические преобразования экосистем Восточной

Сибири под воздействием природных и техногенных факторов» № 0350-2019-0005 и № 0284-2021-0005 «Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле».

Вклад соавторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на IV Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (С. Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). Материал статьи допущен к публикации после доработки материалов тезисов доклада, оформления статьи и проведения процедуры рецензирования.

Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Medvedevskikh S., Sobina E., Kremlva O., Okrepilov M. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020. Switzerland: Springer, Cham.

ЛИТЕРАТУРА

- 2010.1. IUCN red list of threatened species: summary statistics // International union for conservation of nature and natural resources. URL: <https://www.iucnredlist.org>
- Katz S. A. Bowen's Kale: A brief review dedicated to the late Professor Humphry John Moule Bowen, 1929–2001. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. 2002. Vol. 251. № 1. Pp. 3–5. <https://doi.org/10.1023/A:1015021823497>
- Об обеспечении единства измерений: Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря 2019 г. № 496-ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря.
- ГОСТ ISO/IEC17025–2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий (Переиздание). Издание официальное. М.: Стандартинформ, 2020. 25 с.
- Linsinger T. P. J., Emons H. The role of reference materials in chemical metrology. *CHIMIA International journal for chemistry*. 2009. Vol. 63. № 10. Pp. 629–631. <https://doi.org/10.2533/chimia.2009.629>
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72. № 2. С. 129–146. <https://doi.org/10.7868/S0044450217020141>
- Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – focus on food, water, soil, and sediment matrices / I. R. B. Olivares [et al.] // *TrAC Trends in analytical chemistry*. 2018. № 100. Pp. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
- Hulme N., Hammond J. Is your spectrophotometer still «pharma compliant»? A review of the new European pharmacopoeia 10th edition // *SPECTROSCOPY EUROPE*. 2020. Vol. 32. № 1. Pp. 14–20. URL: <https://www.spectroscopyeurope.com/article/your-spectrophotometer-still-pharma-compliant-review-new-european-pharmacopoeia-10th>
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76. № 2. С. 99–123. <https://doi.org/10.31857/S0044450221020146>
- Каталог стандартных образцов состава природных и техногенных сред // ИГХ СО РАН [сайт]. URL: http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/CATALOGUE_OF_CRMs_IGC_SB_RAS_-2017.pdf
- Wolf W. R., Andrews K. W. A system for defining reference materials applicable to all food matrices // *Fresenius journal of analytical chemistry*. 1995. Vol. 352. № 1–2. Pp. 73–76. <https://doi.org/10.1007/BF00322300>
- Wise S. A., Phillips M. M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements – a critical review. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2019. Vol. 411. № 1. Pp. 97–127. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1473-0>
- Markert B. Establishing of «Reference Plant» for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting // *Water, air, soil pollut.* 1992. Vol. 64. № 3–4. Pp. 533–538. <https://doi.org/10.1007/BF00483363>

14. Owen J. D., Kirton S. B., Evans S. J., Stair J. L. Elemental fingerprinting of *Hypericum perforatum* (St John's Wort) herb and preparations using ICP-OES and chemometrics // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2016. Vol. 125. № 5. Pp. 15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.054>.
15. A chemometrics as a powerful tool in the elucidation of the role of metals in the biosynthesis of volatile organic compounds in Hungarian thyme samples / J. Arsenijević [et al.] // *Plant physiology and biochemistry*. 2013. Vol. 71. № 10. Pp. 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.08.002>
16. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA) / G. Habte [et al.] // *Food chemistry*. 2016. Vol. 212(Dec 1). Pp. 512–520. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.178>
17. Jurkin D., Zgorelec Z., Rinkovec J. Concentrations of Pt, Pd and Rh in soil and vegetation: A review. // *Journal of central European agriculture*. 2019. Vol. 20. № 2. Pp. 686–699. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/20.2.2199>
18. Nagajyoti P. C., Lee K. D., Sreekanth T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review // *Environmental chemistry letters*. 2010. Vol. 8. № 3. Pp. 199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
19. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000-km² area in Northern Europe / C. Reimann [et al.] // *Science of the Total Environment*. 2001. Vol. 278. № 1–3. Pp. 87–112. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00890-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00890-1)
20. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies / M. Nečemer [et al.] // *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*. 2008. Vol. 63. № 11. Pp. 1240–1247. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.006>
21. Kroukamp E. M., Wondimu T., Forbes P. B. C. Metals and metalloids speciation in plants: overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements // *Trends in analytical chemistry*. 2016. Vol. 77. Pp. 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.007>
22. Eggen O. A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: deja vu all over again // *Science of the total environment*. 2019. Vol. 670. Pp.138–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.185>
23. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review / A. Khan [et al.] // *Environmental science and pollution research*. 2015. Vol. 22. № 18. Pp. 13772–13799. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>
24. Understanding element composition of medicinal plants used in herbalism – a case study by analytical atomic spectrometry / P. Pohl [et al.] // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2018. Vol. 159. Pp. 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.06.017>
25. Principles of plant nutrition. 5th ed. / Eds. K. Mengel [et al.]. Dordrecht: Springer Netherlands; 2001. 849 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-1009-2>
26. Plant analysis procedures. 2nd ed. / Eds. E. E. J. M. Temminghoff [et al.]. Dordrecht: Springer Netherlands; 2004. 179 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2976-9>
27. Greenberg R. R., Bode P., Fernandes E. A. N. Neutron activation analysis: a primary method of measurement // *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*. 2011. Vol. 66. № 3–4. Pp. 193–241. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>
28. Vanhoof C., Bacon J. R., Ellis A. T., Fittschen U. E. A., Vincze L. 2019 atomic spectrometry update – A review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications // *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2019. Vol. 34. № 9. Pp. 1750–1767. <https://doi.org/10.1039/C9JA90042J>
29. Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010–2019). Part II. Crop plants and their food derivatives / G. S. Senesi // *Trends in Analytical Chemistry*. 2019. Vol. 118. Pp. 453–469. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.052>
30. Цизин Г. И., Статкус М. А., Золотов Ю. А. Сорбционное и экстракционное концентрирование микрокомпонентов в проточных системах анализа // *Журнал аналитической химии*. 2015. Т. 70. № 11. С. 1123. <https://doi.org/10.7868/S00444550215110171>
31. ISO Guide 33:2015 Reference materials. Good practice in using reference materials. Geneva: BSI. 2015. URL: <https://www.iso.org/standard/46212.html>
32. ISO/IEC Guide 98–3:2008 Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). Geneva: BSI. 2008. URL: <https://www.iso.org/standard/50461.html>.
33. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартиформ. 2016. 6 с.
34. World Health Organization. National policy on traditional medicine and regulation of herbal medicines: Report of a WHO global survey. Geneva, 2005. URL: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/43229/9241593237.pdf?sequence=1>
35. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIII издание: Материал опубликован 06 ноября 2015. Обновлён 24 ноября 2015 // Министерство здравоохранения РФ [сайт]. URL: <https://www.rosminzdrav.ru/poleznye-resursy/gosudarstvennaya-farmakopeya-rossiyskoy-federatsii-xiii-izdaniya>
36. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. М: 2018 // Министерство здравоохранения РФ [сайт]. URL: <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>
37. О введении в действие санитарных правил: пост. Главного государственного санитарного врача РФ от 14 ноября 2001 г. № 36 (в ред. от 6 июля 2011 г.) // Портал ГАРАНТ.РУ [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/4178234/>

38. Elemental Impurities – Limits: First Supplement of USP 40-NF35, Official December 1, 2017 // United States Pharmacopeia. General Chapter. URL: <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/232–40–35–1s.pdf>
39. Elemental Impurities – Procedures. Chemical Tests: Second Supplement to USP 38–NF 33 // United States Pharmacopeia. General Chapter. URL: <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/c233.pdf>
40. ICH International Council for Harmonisation of Technical Requirement for Pharmaceuticals for Human Use, Harmonised Guideline, Guideline for Elemental Impurities Q3D (R1) (Final version Adopted on 22 March 2019). URL: https://www.ema.europa.eu/e/documents/scintific-guideline/international-conference-harmonisation-technical-requirements-registration-pharmaceuticals-human-use_en-32.pdf^m

REFERENCES

1. 2010.1. IUCN red list of threatened species: summary statistics. In: International union for conservation of nature and natural resources. Available at <https://www.iucnredlist.org>.
2. Katz S. A. Bowen's Kale: A brief review dedicated to the late Professor Humphry John Moule Bowen, 1929–2001. *Journal of radio-analytical and nuclear chemistry*. 2002;251(1):3–5. <https://doi.org/10.1023/A:1015021823497>.
3. Federal law «On ensuring the uniformity of measurements» No. FZ-102 of 26.06.2008. (In Russ.). Available at http://fundmetrology.ru/depository/01_npa/102-fz_2015.pdf.
4. GOST ISO/IEC17025–2019 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Moscow: Standartinform Publ.; 2020. 13 p. (In Russ.).
5. Linsinger T. P. J., Emons H. The role of reference materials in chemical metrology. *CHIMIA International journal for chemistry*. 2009;63(10):629–631. <https://doi.org/10.2533/chimia.2009.629>
6. Vasil'eva, I. E., Shabanova, E. V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions. *Journal of analytical chemistry*. 2017;72(2):99–118. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>
7. Olivares I. R. B., Souza G. B., Nogueira A. R. A., Toledo G. T. K., Marcki D. C. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – Focus on food, water, soil, and sediment matrices. *TrAC Trends in analytical chemistry*. 2018;100:53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
8. Hulme N., Hammond J. Is your spectrophotometer still «pharma compliant»? A review of the new European pharmacopoeia 10th edition. *SPECTROSCOPYEUROPE*. 2020;32(1):14–20. Available from: <https://www.spectroscopyeurope.com/article/your-spectrophotometer-still-»pharma-compliant«-review-new-european-pharmacopoeia-10th>
9. Vasil'eva, I. E., Shabanova, E. V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements. *Journal of analytical chemistry*. 2021;76(2):137–155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>
10. Catalogue of certified reference materials of natural and man-made media compositions from A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS. Available at: http://www.igc.irk.ru/images/Innovation/Standarts-obr/CATALOGUE_OF_CRMs_IGC_SB_RAS_-2017.pdf
11. Wolf W. R., Andrews K. W. A system for defining reference materials applicable to all food matrices Fresenius. *Journal of analytical chemistry*. 1995;352(1–2):73–6. <https://doi.org/10.1007/BF00322300>
12. Wise S. A., Phillips M. M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements – a critical review. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2019;411(1):97–127. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1473-0>
13. Markert B. Establishing of «Reference Plant» for inorganic characterization of different plant species by chemical fingerprinting. *Water, Air, Soil Pollut.* 1992;64(3–4):533–538. <https://doi.org/10.1007/BF00483363>
14. Owen J. D., Kirton S. B., Evans S. J., Stair J. L. Elemental fingerprinting of *Hypericum perforatum* (St John's Wort) herb and preparations using ICP-OES and chemometrics. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2016;125(5):15–21. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2016.02.054>
15. Arsenijević J., Marković J., Šoštarić I., Ražić S. A chemometrics as a powerful tool in the elucidation of the role of metals in the biosynthesis of volatile organic compounds in Hungarian thyme samples. *Plant physiology and biochemistry*. 2013;71(10):298–306. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2013.08.002>
16. Habte G., Hwang I. M., Kim J. S., Hong J. H., Hong Y. S., Choi J. Y. et al. Elemental profiling and geographical differentiation of Ethiopian coffee samples through inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES), ICP mass spectrometry (ICP-MS) and direct mercury analyzer (DMA). *Food chemistry*. 2016;212(Dec 1):512–520. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.178>
17. Jurkin D., Zgorelec Z., Rinkovec J. Concentrations of Pt, Pd and Rh in soil and vegetation: A review. *Journal of central European agriculture*. 2019;20(2):686–699. <https://doi.org/10.5513/JCEA01/20.2.2199>
18. Nagajyoti P. C., Lee K. D., Sreekanth T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental chemistry letters*. 2010;8(3):199–216. <https://doi.org/10.1007/s10311-010-0297-8>
19. Reimann C., Koller F., Frengstad B., Kashulina G., Niskavaara H., Englmaier P. Comparison of the element composition in several plant species and their substrate from a 1500000-km2 area in Northern Europe. *Science of the Total Environment*. 2001;278(1–3):87–112. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00890-1](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00890-1)
20. Nečemer M., Kump P., Ščančar J., Jačimović R., Simčič J., Pelicon P., Budnar M., Jeran Z., Pongrac P., Regvar M., Vogel-Mikuš K. Application of X-ray fluorescence analytical techniques in phytoremediation and plant biology studies. *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*. 2008;63(11):1240–1247. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2008.07.006>
21. Kroukamp E. M., Wondimu T., Forbes P. B. C. Metals and metalloids speciation in plants: Overview, instrumentation, approaches and commonly assessed elements. *Trends in analytical chemistry*. 2016;77:87–99. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.10.007>

22. Eggen O. A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: deja vu all over again. *Science of the total environment*. 2019;670:138–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.185>
23. Khan A., Khan S., Khan M. A., Qamar Z., Waqas M. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review. *Environmental science and pollution research*. 2015;22(18):13772–13799. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4881-0>
24. Pohl P., Bielawska-Pohl A., Dzimitrowicz A., Greda K., Jamroz P., Lesniewicz A. et al. Understanding element composition of medicinal plants used in herbalism – A case study by analytical atomic spectrometry. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. 2018;159:262–271. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2018.06.017>
25. Mengel K., Kirkby E. A., Kosegarten H., Appel T. *Principles of Plant Nutrition*. 5th ed. Dordrecht: Springer Netherlands; 2001. 849 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-010-1009-2>
26. Temminghoff E. E. J. M., Houba V. J. G. *Plant Analysis Procedures*. 2nd Ed. Dordrecht: Springer Netherlands; 2004. 179 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2976-9>
27. Greenberg R. R., Bode P., Fernandes E. A. N. Neutron activation analysis: A primary method of measurement. *Spectrochimica acta part B: atomic spectroscopy*. 2011;66(3–4):193–241. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2010.12.011>
28. Vanhoof C., Bacon J. R., Ellis A. T., Fittschen U. E. A., Vincze L. 2019 atomic spectrometry update – a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its special applications. *Journal of analytical atomic spectrometry*. 2019;34(9):1750–1767. <https://doi.org/10.1039/C9JA90042J>
29. Senesi G. S., Cabral J., Menegatti C. R., Marangoni B., Nicolodelli G. Recent advances and future trends in LIBS applications to agricultural materials and their food derivatives: An overview of developments in the last decade (2010–2019). Part II. Crop plants and their food derivatives. *Trends in Analytical Chemistry*. 2019;118:453–469. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.05.052>
30. Tsizin G. I., Statkus M. A., Zolotov Yu. A. Adsorption and extraction preconcentration of trace components in flow analytical systems. *Journal of analytical chemistry*. 2015;70(11):1289–1306. <https://doi.org/10.1134/S1061934815110167>
31. ISO Guide 33:2015. Reference materials. Good practice in using reference materials. Geneva; BSI: 2015. Available at <https://www.iso.org/standard/46212.html>
32. ISO/IEC Guide 98–3:2008. Uncertainty of measurement – Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM:1995). Geneva; ISO: 2008. Available at: <https://www.iso.org/standard/50461.html>
33. ISO Guide 35–2015 Reference materials – General and statistical principles of certification. Moscow; Standartinform: 2016. (In Russ.).
34. World Health Organization. National policy on traditional medicine and regulation of herbal medicines: Report of a WHO global survey. Geneva, 2005.
35. State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XIII edn. Moscow, 2016. Available at: <https://www.rosminzdrav.ru/poleznye-resursy/gosudarstvennaya-farmakopeya-rossiyskoy-federatsii-xiii-izdaniya>
36. State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XIV edn. Moscow, 2018. Available at: <http://www.femb.ru/femb/pharmacopea.php>
37. Resolution of the chief state sanitary doctor of the Russian Federation «On the introduction of sanitary rules» dated November 14, 2001 No 36 (as amended on July 6, 2011). SanPiN 2.3.2.1078–01. Hygienic requirements for food safety and nutritional value. Available at: <https://base.garant.ru/4178234/>
38. United States Pharmacopeia. General Chapter <232> Elemental Impurities – Limits: First Supplement of USP 40-NF35, Official December 1, 2017. Available at: <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/232-40-35-1s.pdf>
39. United States Pharmacopeia. General Chapter <233> Elemental Impurities – Procedures / Chemical Tests: Second Supplement to USP 38–NF 33. Available at: <https://www.usp.org/sites/default/files/usp/document/our-work/chemical-medicines/key-issues/c233.pdf>
40. ICH International Council for Harmonisation of Technical Requirement for Pharmaceuticals for Human Use, Harmonised Guideline, Guideline for Elemental Impurities Q3D (R1) (Final Version Adopted on 22 March 2019). Available at: https://www.ema.europa.eu/e/documents/scintific-guideline/international-conference-harmonisation-technical-requirements-registration-pharmaceuticals-human-use_en-32.pdf^m

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильева Ирина Евгеньевна – д-р техн. наук, главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).
 Российская Федерация, 664033,
 г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А
 e-mail: vasira@igc.irk.ru
 Researcher ID: E-7873–2013
 ORCID: orcid.org/0000-0001-6315-083X

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina E. Vasil'eva – D. Sc. (Eng.), Chief researcher, group of atomic emission analysis methods and reference materials in A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS).
 1A Favorsky str., Irkutsk,
 664033, Russian Federation
 e-mail: vasira@igc.irk.ru
 Researcher ID: E-7873–2013
 ORCID: orcid.org/0000-0001-6315-083X

Шабанова Елена Владимировна – д-р физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, руководитель группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН).

Российская Федерация, 664033,
г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А
Researcher ID: E-4333–2013
ORCID: orcid.org/0000-0002-6444-612X
E-mail: shev@igc.irk.ru

Elena V. Shabanova – D. Sc. (Phys. and Mat.), Senior researcher, Head of the group of atomic emission analysis methods and reference materials in A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS).

1A Favorsky str., Irkutsk,
664033, Russian Federation
Researcher ID: E-4333–2013
ORCID: orcid.org/0000-0002-6444-612X
E-mail: shev@igc.irk.ru

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЙ СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ ДЛЯ МЕТОДОВ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ: РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ

© А. А. Стахеев, Т. П. Столбоушкина

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений»
(ФГУП «ВНИИФТРИ»), Московская обл., п. Менделеево, Россия
E-mail: mera@vniiftri.ru

Поступила в редакцию – 25 февраля 2021 г., после доработки – 23 мая 2021 г.
Принята к публикации – 20 июня 2021 г.

Для метрологического обеспечения высокоточных методов масс-спектрометрии и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой большое значение играет процесс установления градуировочной зависимости выходного сигнала спектрометров от содержания измеряемых элементов. В настоящей статье авторами представлены результаты работ по установлению аттестованных значений стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов, предназначенных для методов с индуктивно связанной плазмой (ИСП-СО Multi 1).

Стандартный образец (СО) представляет собой раствор с аттестованными значениями массовой доли металлов: бария, кадмия, кобальта, лития, свинца и цинка, упакованный во флаконы из полиэтилена высокого давления вместимостью 4, 8, 15, 30, 60 или 125 см³. Установление аттестованного значения массовой доли металлов в растворе выполнено по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления; данное значение подтверждено на Государственном первичном эталоне единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018. Интервал допускаемых аттестованных значений массовой доли металлов в ИСП-СО составляет (900–1100) мг/кг.

Для исследования материала СО авторами начата работа по испытанию СО на долговременную стабильность и установлению срока годности СО. Предполагается, что расширенная неопределенность измерений аттестованного значения массовой доли металлов в растворе многоэлементного ИСП-СО Multi 1 не будет превышать 0,5 %. ИСП-СО Multi 1 позволит обеспечить метрологическую прослеживаемость результатов измерений в неорганическом анализе методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС от Государственного первичного эталона ГЭТ 217-2018 и позволит применять в рутинном анализе одно из основных преимуществ этих методов – возможность быстро и одновременно измерить несколько элементов в образцах.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, водный раствор, стандартный образец, анализ воды, неорганический компонент

Ссылка при цитировании:

Стахеев А. А., Столбоушкина Т. П. Многоэлементный стандартный образец для методов с индуктивно связанной плазмой: разработка и испытания // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 49–57. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-49-57

For citation:

Stakheev A. A., Stolboushkina T. P. Development and testing of a multi-element ICP standard. *Measurement standards. Reference materials.* 2021;17(2):49–57. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-49-57 (In Russ.).

DEVELOPMENT AND TESTING OF A MULTI-ELEMENT ICP STANDARD

© Aleksey A. Stakheev, Tatiana P. Stolboushkina

The Federal State Unitary Enterprise «Russian metrological institute of technical physics and radio engineering» (VNIIFTRI), Moscow region, Mendeleevo, Russia
e-mail: mera@vniiftri.ru

Received – 25 February, 2021. Revised – 23 May, 2021.

Accepted for publication – 20 June, 2021.

Determination of the calibration dependence of spectrometers' output signal on the content of the measured elements is of great importance for the metrological assurance of the high-precision inductively coupled plasma (ICP) mass spectrometry and optical emission spectrometry methods. This paper presents the results of a study on establishing the certified values of reference material of composition of multi-element solution of metals intended for inductively coupled plasma methods (ICP-CRM solution Multi 1).

The reference material (RM) is a solution with certified values of the mass fraction of metals: barium, cadmium, cobalt, lithium, lead, and zinc. The solution was packed in high-density polyethylene bottles with the capacity of 4, 8, 15, 30, 60 and 125 cm³. The certified value of the mass fraction of metals in the solution was established by the calculation and experimental procedure and confirmed by the GET 217-2018 State Primary Standard of Unit of Mass Fraction and Unit of Mass (Molar) Concentration of Inorganic Components in Aqueous Solutions Based on Gravimetric and Spectral Methods. The permissible certified values of the mass fraction of metals in the developed ICP-CRM are shown to range from 900 mg/kg to 1100 mg/kg. The authors have embarked on the study of the reference material by testing RMs for long-term stability and determination of the RMs' expiration date. It is assumed that the expanded uncertainty of measurements of the certified value of the mass fraction of metals in the solution of the multi-element ICP-CRM solution Multi 1 will not exceed 0.5 %. The ICP-CRM solution Multi 1 can be used for ensuring the metrological traceability of measurements in inorganic analysis using ICP-MS and ICP-OES to the GET 217-2018. The developed solution will also allow one of the main advantages of these methods to be applied in routine analysis, namely the ability to quickly and simultaneously measure several elements in samples.

Key words: inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma optical emission spectrometry, aqueous solution, reference material, water analysis, inorganic component

Введение

Контроль качества производимой продукции и состояния объектов окружающей среды важен как для отдельно взятого предприятия, так и для государства в целом. С целью анализа химического состава веществ и материалов можно использовать различные методы аналитической химии. В зависимости от количества элементов, которые необходимо измерить, и количества образцов, которые необходимо проанализировать, специалист выбирает наиболее подходящий метод для поставленных целей.

Методы оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) соответствуют требованиям производительности

многих лабораторий и являются одними из самых распространённых экспрессных, высокочувствительных методов качественного и количественного анализа элементов в различных материалах и веществах. С каждым годом данные методы охватывают все большее количество областей науки и промышленности. Они востребованы в пищевой промышленности – для контроля содержания различных компонентов в продуктах питания и напитках [1–3]; в области охраны окружающей среды – для анализа содержания металлов в различных объектах окружающей среды [4–6]; в криминалистике – для проведения анализа микроэлементов и токсичных элементов в биосубстратах (волосы, ногти, эпителий, кровь, моча, мышцы и др.) [7–9] и многих других областях [10–12].

Для проведения измерений методами ИСП-ОЭС и ИСП-МС необходимо установление градуировочной зависимости выходного сигнала спектрометров от содержания измеряемых элементов. Такая градуировка целесообразна только в том случае, когда применяются надежные стандартные образцы (СО). Стандартные образцы утвержденного типа (ГСО) позволяют обеспечить метрологическую прослеживаемость измерений во всех лабораториях страны [13–14]. Градуировку спектрометров с индуктивно связанной плазмой осуществляют путем применения СО утвержденного типа, которые представляют собой растворы с аттестованным значением массовой доли или массовой концентрации того или иного элемента периодической системы им. Д. И. Менделеева.

Одно из основных преимуществ методов ИСП-МС и ИСП-ОЭС – возможность быстро и одновременно измерить большое количество элементов в образцах, что осуществимо только при использовании многоэлементных стандартных образцов, поскольку их применение в разы упрощает и ускоряет процесс приготовления серии рабочих и градуировочных растворов.

Перед авторами стояла задача разработать стандартный образец состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1. Такой СО позволил бы проводить градуировку и измерения нескольких элементов одновременно и обеспечивал бы прослеживаемость к Государственному первичному эталону единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектральных методов ГЭТ 217-2018 [15].

Материалы и методы

Для разработки стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов необходимо нормировать следующие характеристики: значение аттестуемой характеристики СО; погрешность и/или неопределенность аттестованного значения СО; срок годности экземпляра СО.

Значения аттестуемой характеристики СО нормировали путем установления интервала, в котором должны находиться аттестованное значение любого экземпляра СО данного типа. Массовая доля металлов в разрабатываемом ИСП-СО должна быть в интервале от 900 мг/кг до 1100 мг/кг включительно, массовая концентрация металла должна быть в интервале от 900 мг/дм³ до 1100 мг/дм³ включительно.

При экспериментальных исследованиях технологии изготовления был проведен анализ возможных процедур приготовления СО и способов установления

аттестованного значения СО, в ходе которых аттестацию СО было решено проводить по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления, поскольку гравиметрическое приготовление СО из высокочистых исходных материалов-носителей является наиболее точным методом воспроизведения и передачи единиц концентрации металлов в растворе. Аттестация по процедуре приготовления – это аттестация СО, основанная на использовании известных или специально исследованных характеристик и количественных соотношений исходных компонентов, применяемых для приготовления СО путем их смешивания, с получением расчетных значений метрологических характеристик СО.

Материалом СО является раствор металлов или их соединений в разбавленной азотной кислоте. Массовая доля основного компонента в исходных материалах и растворителе установлена на ГЭТ 217-2018. Изготовление СО реализовано на оборудовании ФГУП «ВНИИФТРИ» (п. Менделеево). При проведении предварительных экспериментов в качестве исходного материала для приготовления раствора с аттестованным значением массовой доли цинка, кобальта и кадмия сделан выбор в пользу чистых металлов, для лития, бария и свинца – в пользу солей металлов. Подобрана подходящая тара – бутылки различного объема (30 см³, 60 см³ и 125 см³) из затемненного полиэтилена высокой плотности, которые ранее испытывались при разработке одноэлементных стандартных образцов [16]. В качестве растворителя выбран слабоконцентрированный раствор азотной кислоты (5 % по объему), который, в соответствии с методикой приготовления, обеспечит полное растворение исходного материала и стабильность СО. Большое внимание было уделено подбору и предварительной очистке специальной полимерной посуды – как лабораторной, так и предназначенной для дальнейшего использования в качестве тары СО.

Для оценки чистоты исходных материалов был выбран подход «100 % минус сумма примесей» [17]. Так, из 100 % были вычтены все найденные примесные элементы, а элементы, концентрации которых были ниже предела обнаружения, были учтены путем вычитания из 100 % половины предела их обнаружения. Таким образом, массовую долю основного компонента (ω) рассчитывали по формуле:

$$\omega = 100\% - \sum_i w_i - \sum_j \frac{LOD_j}{2}, \quad (1)$$

где w_i – массовая доля обнаруженных примесных элементов, %;

LOD_j – предел обнаружения необнаруженных примесных элементов.

Примесный состав растворителя после этапа очистки оценивали на эталонном комплексе аналитической аппаратуры ГЭТ 217-2018.

Массовая доля компонента в растворе СО определялась по формулам [18]:

$$\overline{A_{m_i}} = \sum_{j=1}^N w_j \cdot a_{m_{ij}}, \quad (2)$$

$$w_j = \frac{m_j}{\sum_{j=1}^N m_j}, \quad (3)$$

где $\overline{A_{m_i}}$ – средневзвешенная оценка содержания i -го компонента в смеси;

$a_{m_{ij}}$ – содержание i -го компонента в j -й составляющей в смеси;

w_j – весовые коэффициенты;

m_j – масса j -й составляющей смеси.

Общая схема технологии изготовления стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1 приведена на рис. 1 из материалов-носителей, массовая доля компонентов в которых предварительно установлена по схеме «100 % минус Σ примесей» на ГЭТ 217-2018.

Прослеживаемость аттестованных значений СО к единице величины реализовывали посредством установления значения аттестуемых характеристик в исходных материалах (материале-носителе и растворителе) на ГЭТ 217-2018.

Результаты и обсуждения

Разрабатываемый СО состава раствора массовой доли металлов ИСП-СО Multi 1 представляет собой раствор, расфасованный во флаконы вместимостью 30 см³, 60 см³ и 125 см³ (рис. 2).

Для подтверждения аттестованных значений массовой доли металлов в разрабатываемом СО



Рис. 1. Общая схема технологии изготовления стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1

Fig. 1. Scheme of multi-element ICP Multi 1 Standard solution manufacturing technology



Рис. 2. Стандартный образец состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1

Fig. 2. Multi-element ICP Multi 1 Standard solution

дополнительно проведены измерения на ГЭТ 217-2018. Результаты измерений массовой доли металлов в материале СО, полученные по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления (РЭПП), согласуются с результатами измерений, проведенных на ГЭТ 217-2018 в рамках их неопределенностей, а также с результатами компаративных измерений изготовленных СО с СО других производителей [19]. В качестве аттестованного значения принято значение, рассчитанное по РЭПП.

Неопределенность измерений аттестованного значения массовой доли компонента в растворе рассчитывали в соответствии с [20]. Составляющие неопределенности измерений для гравиметрического приготовления раствора массовой доли компонента представлены на рис. 3 в виде диаграммы «причина-следствие».

Результаты оценивания неопределенности от способа определения аттестованного значения стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов по РЭПП приведены в табл. 1.

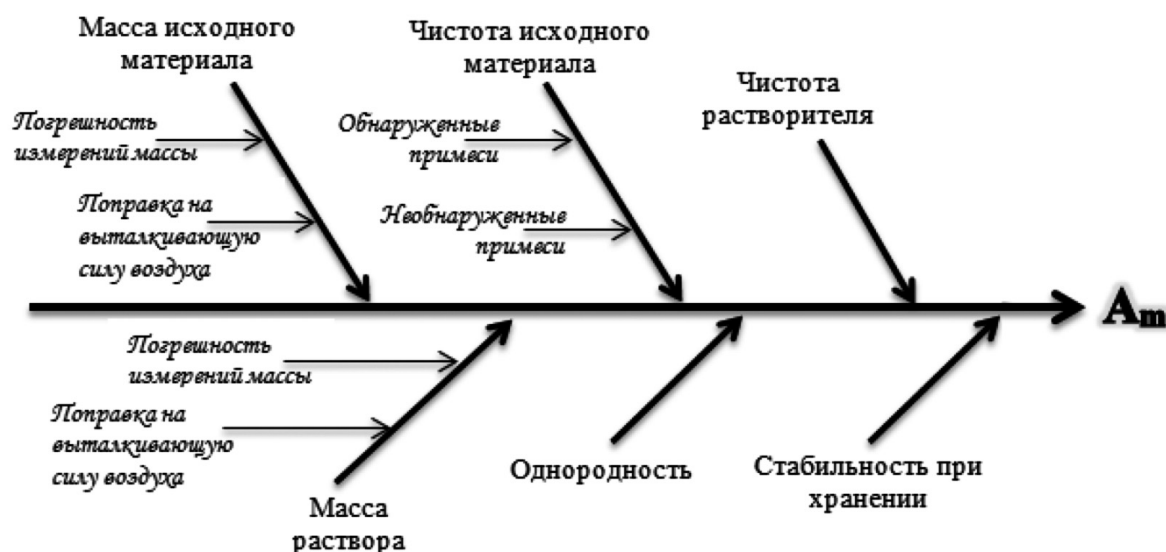


Рис. 3. Диаграмма «причина-следствие» для составляющих неопределенности аттестованного значения СО

Fig. 3. Cause-and-effect diagram for the uncertainty components of RM certified value

Таблица 1. Неопределенность от способа определения аттестованного значения стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов по результатам РЭПП

Table 1. Uncertainty due to the method for determining the certified value of the reference material of composition of multi-element solution of metals based on the results of the calculation and experimental procedure

Элемент	A_m , мг/кг	Стандартная неопределенность от способа аттестации, мг/кг	Относительная стандартная неопределенность от способа аттестации, %
Ba	1000,05	1,44	0,145
Cd	999,98	1,75	0,175
Co	999,99	1,45	0,145
Li	999,98	1,59	0,160
Pb	1000,01	1,20	0,120
Zn	1000,00	1,55	0,155

Помимо неопределенности от способа установления аттестованного значения, неопределенность аттестованного значения включает в себя неопределенность от нестабильности и неопределенность от неоднородности. Для исследования материала СО и оценки характеристик стабильности и однородности материала СО требуются дополнительные экспериментальные исследования, которые запланированы авторами в дальнейшем.

На данном этапе особое внимание было уделено подбору упаковки для хранения стандартных образцов.

При условии, что в предварительных экспериментах были выбраны подходящие материалы упаковки и стабильный состав СО, массовая доля элемента в растворе является функцией времени и может изменяться из-за возможных потерь при испарении уже во время хранения СО после вскрытия упаковки. В связи с этим параллельно с испытаниями на долговременную стабильность планируется проводить дополнительные исследования на стабильность аттестованного значения СО при хранении СО после вскрытия упаковки. Авторы предполагают, что в случае положительных результатов

Таблица 2. Бюджет неопределенности гравиметрического приготовления стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов на примере кобальта

Table 2. Uncertainty budget for gravimetric preparation of reference material of the composition of a multi-element solution of metals on the example of cobalt

Источник	Значение	Единица величины	Стандартная неопределенность	Вклад
Масса навески материала-носителя бария	12,9343	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе бария	$32,80 \cdot 10^{-6}$	%	$9,18 \cdot 10^{-6}$	$130 \cdot 10^{-6}$
Масса навески материала-носителя кадмия	9,0016	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе кадмия	$11,50 \cdot 10^{-6}$	%	$4,45 \cdot 10^{-6}$	$44 \cdot 10^{-6}$
Масса навески материала-носителя кобальта	9,0013	г	$289 \cdot 10^{-6}$	0,032
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе кобальта	99,998	%	0,145	1.4
Масса навески материала-носителя лития	95,5431	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе лития	$36,4 \cdot 10^{-6}$	%	$10,5 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Масса навески материала-носителя свинца	14,3881	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе свинца	$408,0 \cdot 10^{-6}$	%	$60,6 \cdot 10^{-6}$	$970 \cdot 10^{-6}$
Масса навески материала-носителя цинка	9,0532	г	$289 \cdot 10^{-6}$	$32 \cdot 10^{-6}$
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в исходном материале-носителе цинка	$66,0 \cdot 10^{-6}$	%	$762 \cdot 10^{-9}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
Масса растворителя	8851,6	г	0,577	0,064
Массовая доля аттестуемого компонента (кобальта) в растворителе	$2,1 \cdot 10^{-6}$	%	$115 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля кобальта в стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов	999,99	мг/г		
Суммарная стандартная неопределенность	1,45	мг/г		

испытаний на долговременную стабильность расширенная неопределенность измерений аттестованного значения массовой доли металлов в водном растворе СО не будет превышать 0,5 %.

Заключение

В настоящей статье мы рассмотрели возможность разработки стандартного образца состава мультиэлементного раствора металлов ИСП – СО Multi 1, который позволяет обеспечить метрологическую

прослеживаемость результатов измерений в неорганическом анализе методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС от ГЭТ 217-2018 и применять в рутинном анализе одно из основных преимуществ данных методов – возможность быстро и одновременно измерить несколько элементов в образцах.

Благодарности

Все измерения проводили с использованием оборудования ФГУП «ВНИИФТРИ».

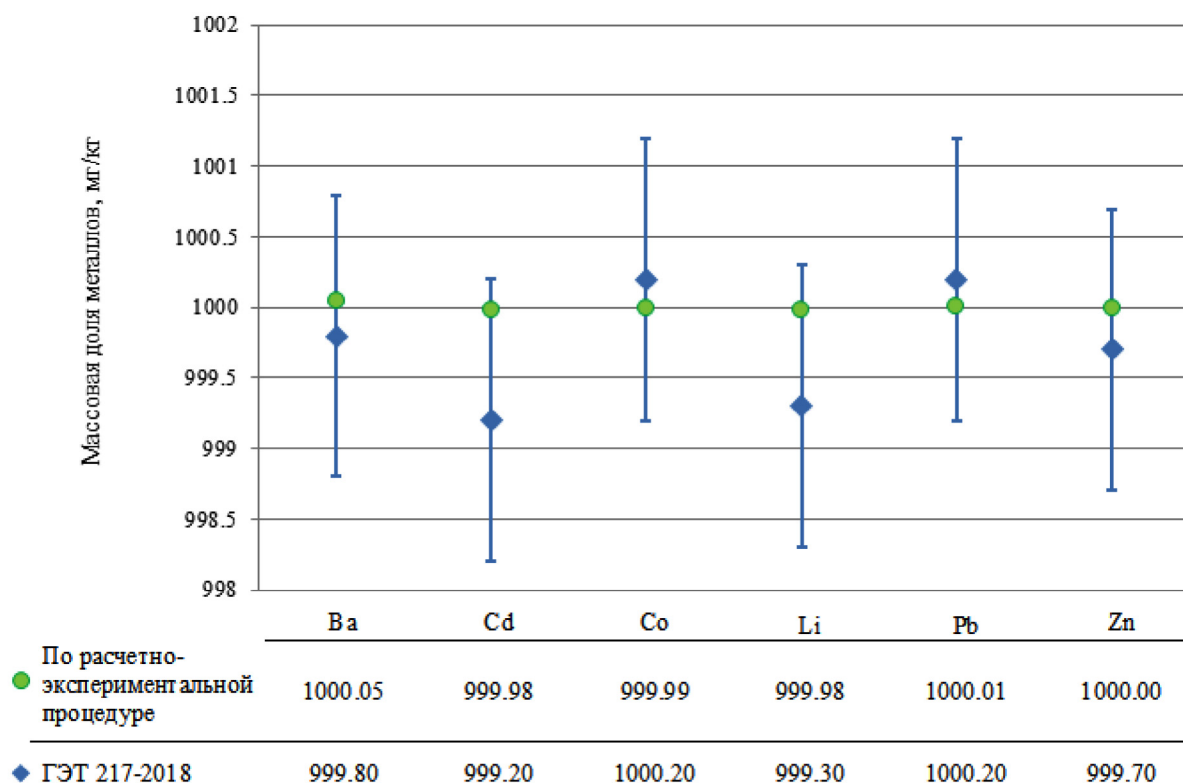


Рис. 4. Результаты по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления и результаты измерений на ГЭТ 217-2018

Fig. 4. The results of the calculation and experimental procedure and the results of measurements using GET 217-2018

Вклад соавторов

Стахеев А. А.: концепция исследования, определение замысла статьи, анализ и доработка текста.

Столбоушкина Т. П.: проведение экспериментов, получение экспериментальных данных, разработка методики приготовления и измерений, сбор литературных данных.

Конфликт интересов

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на IV Международной научной

конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (С.-Петербург, 1–3 декабря 2020 г.). Статья допущена к публикации после доработки тезисов доклада, оформления статьи и проведения процедуры рецензирования.

Переводная версия статьи на английском языке планируется к публикации в книге Medvedevskikh S., Sobina E., Kremleva O., Okrepilov M. (eds.). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2020. Switzerland: Springer, Cham.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tokaloğlu Ş., Dokan F. K., Köprü S. ICP-MS multi-element analysis for determining the origin by multivariate analysis of red pepper flakes from three different regions of Turkey // LWT – Food science and technology. 2019. Vol. 103. P. 301–307. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.01.015>
2. Nguyen-Quang T., Do-Hoang G., Truong-Ngoc M. Multielement analysis of pakchoi (*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis*) by ICP-MS and their classification according to different small geographical origins // Journal of analytical methods in chemistry. 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/8860852>
3. Can we discover truffle's true identity? / S. H. Gregorčič [et al.] // Molecules. 2020. Vol. 25, no. 9. P. 2217. <https://doi.org/10.3390/molecules25092217>
4. Sader J. A., Ryan S. Advances in ICP-MS technology and the application of multi-element geochemistry to exploration // Geochemistry: exploration, environment, analysis. 2020. Vol. 20. no. 2. P. 167–175. <https://doi.org/10.1144/geochem2019-049>

5. Environmental stressors, complex interactions and marine benthic communities' responses / C. Carrier-Belleau [et al.] // Scientific reports. 2021. Vol. 11. no. 1. P. 4194. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83533-1>
6. Lead speciation, bioaccessibility and source attribution in Missouri's Big River watershed / M. Noerpel [et al.] // Applied geochemistry: journal of the international association of geochemistry and cosmo chemistry. 2020;123. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104757>
7. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues / G. Vanini [et al.] // Microchemical journal. 2015. Vol. 120. P. 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.003>
8. Galay E. P., Dorogin R. V., Temerdashev A. Z. Quantification of cobalt and nickel in urine using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy // Heliyon. 2021. Vol. 7. no. 1. e06046. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06046>
9. Wilk A., Romanowski M., Wiszniewska B. Analysis of cadmium, mercury, and lead concentrations in erythrocytes of renal transplant Recipients from Northwestern Poland // Biology. 2021. Vol. 10. no. 1. P. 62. <https://doi.org/10.3390/biology10010062>
10. Kreitals N. M., Watling R. J. Multi-element analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy for provenancing of animals at the continental scale // Forensic science international : synergy. 2014. no. 244. P. 116–121. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.08.016>
11. Multielement profiling analysis of geochemical and environmental samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / H. Haraguchi [et al.] // Conference Proceedings. 10th Anniversary. IMTC/94. Advanced Technologies in I & M. 1994 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference (Cat. No.94CH3424–9). Hamamatsu, Japan. 1994. P. 1–6. <https://doi.org/10.1109/IMTC.1994.351792>
12. Michalak I., Chojnacka K. Multielemental analysis of macroalgae from the Baltic sea by ICP-OES to monitor environmental pollution and assess their potential uses // International journal of environmental analytical chemistry. 2009. Vol. 89, no. 8–12. P. 583–596. <https://doi.org/10.1080/03067310802627213>
13. Metrological traceability of measurement results in chemistry: concepts and implementation (IUPAC Technical Report) / De Bièvre P. [et al.] // Pure and applied chemistry. 2011. Vol. 83, no. 10. P. 1873–1935. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-07-09-39>
14. Об обеспечении единства измерений: Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 18 июня 2008 г. (в редакции от 27 декабря 2019 г. № 496-ФЗ) // Рос. газета. 2019. 31 декабря.
15. ГЭТ 217-2018 Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации неорганических компонентов в водных растворах на основе гравиметрического и спектрального методов // Фед. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397906>
16. Стахеев А. А., Столбоушкина Т. П. Разработка и испытания ИСП-стандартного образца состава раствора массовой доли свинца // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 4. С. 25–31. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-4-25-31>.
17. МИ 3560–2016 Рекомендация. ГСИ. Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2016.
18. Migal P. V., Medvedevskikh S. V., Firsanov V. A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material // Reference Materials in Measurement and Technology / Medvedevskikh S., Kremleva O., Vasil'eva I., Sobina E. (eds). Springer, Cham. 2020, pp. 175–185. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32534-3_17
19. Разработка и испытания стандартного образца массовой доли никеля (II) в растворе / П. В. Мигаль [и др.] // Стандартные образцы. 2013. № 3. С. 39–44.
20. JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). Joint Committee for Guides in Metrology.

REFERENCES

1. Tokaloğlu Ş., Dokan F. K., Köprü S. ICP-MS multi-element analysis for determining the origin by multivariate analysis of red pepper flakes from three different regions of Turkey. LWT – Food Science and Technology. 2019;103:301–307. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2019.01.015>
2. Nguyen-Quang T., Do-Hoang G., Truong-Ngoc M. Multielement analysis of pakchoi (*Brassica rapa* L. ssp. *chinensis*) by ICP-MS and their classification according to different small geographical origins. Journal of analytical methods in chemistry. 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/8860852>
3. Gregorčič S. H., Strojnik L., Potočnik D., Vogel-Mikuš K., Jagodic M., Camin F. Can we discover truffle's true identity? Molecules. 2020;25(9):2217. <https://doi.org/10.3390/molecules25092217>
4. Sader J. A., Ryan S. Advances in ICP-MS technology and the application of multi-element geochemistry to exploration. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2020;20(2):167–175. <https://doi.org/10.1144/geochem2019-049>
5. Carrier-Belleau C., Drolet D., McKindsey C. W., Archambault P. Environmental stressors, complex interactions and marine benthic communities' responses. Scientific Reports. 2021 Feb;11(1):4194. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-83533-1>
6. Noerpel M., Pribil M., Rutherford D. et al. Lead speciation, bioaccessibility and source attribution in Missouri's Big River watershed. Applied Geochemistry: Journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry. 2020;123. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104757>

7. Vanini G., Souza M. O., Carneiro M. T. W. D., Filgueiras P. R., Bruns R. E., Romão W. Multivariate optimisation of ICP OES instrumental parameters for Pb/Ba/Sb measurement in gunshot residues. *Microchemical journal*. 2015;120:58–63. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.01.003>
8. Galay E. P., Dorogin R. V., Temerdashev A. Z. Quantification of cobalt and nickel in urine using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Heliyon*. 2021;7(1): e06046. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06046>
9. Wilk A., Romanowski M., Wiszniewska B. Analysis of cadmium, mercury, and lead concentrations in erythrocytes of renal transplant Recipients from Northwestern Poland. *Biology*. 2021;10(1):62. <https://doi.org/10.3390/biology10010062>
10. Kreitals N. M., Watling R. J. Multi-element analysis using inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy for provenancing of animals at the continental scale. *Forensic Science International: Synergy*. 2014;(244):116–121. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2014.08.016>
11. Haraguchi H. et al. Multielement profiling analysis of geochemical and environmental samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). In: Conference Proceedings. 10th Anniversary. IMTC/94. Advanced Technologies in I & M. 1994 IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference (Cat. No.94CH3424–9). Hamamatsu, Japan, 1994, pp. 1–6. <https://doi.org/10.1109/IMTC.1994.351792>
12. Michalak I., Chojnacka K. Multielemental analysis of macroalgae from the Baltic sea by ICP-OES to monitor environmental pollution and assess their potential uses. *International journal of environmental analytical chemistry*. 2009;89(8–12):583–596. <https://doi.org/10.1080/03067310802627213>
13. De Bièvre P., Dybkaer R., Fajgelj A., Hibbert D. B. Metrological traceability of measurement results in chemistry: concepts and implementation (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*. 2011;83(10):1873–1935. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-07-09-39>
14. Federal Law «On ensuring the uniformity of measurements» No. FZ-102 of 26.06.2008. (In Russ.). Available at http://fundmetrology.ru/depository/01_npa/102-fz_2015.pdf.
15. GET 217-2018 National primary standard for the units of mass fraction and mass (molar) concentration of inorganic components in aqueous solutions based on gravimetric and spectral methods. Available at: The Federal information fund for ensuring the uniformity of measurements <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397906>. (In Russ.).
16. Stakheev A. A., Stolboushkina T. P. Developing and testing a certified reference material of the lead mass fraction in solutions for measurements using inductively coupled plasma methods. *Reference Materials*. 2019;15(4):25–31. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-4-25-31>
17. MI 3560–2016 Recommendation. GSE. Estimation of uncertainty in measurements of the mass fraction of the main component in inorganic substances. Ekaterinburg, IINIM, 2016.
18. Migal P. V., Medvedevskikh S. V., Firsanov V. A. A method for estimating the certified value uncertainty of a multicomponent reference material. In: Medvedevskikh S., Kremleva O., Vasil'eva I., Sobina E. (eds). *Reference Materials in Measurement and Technology*. Springer, Cham. 2020, pp. 175–185. https://doi.org/10.1007/978-3-030-32534-3_17
19. Migal P. V., Gorbunova E. M., Sobina E. P., Tabatchikova T. N. Development and testing of a reference material of nickel (II) mass fraction in solution. *Reference materials*. 2013;(3):39–44. (In Russ.).
20. JCGM 100:2008. Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM). Joint Committee for Guides in Metrology.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Стахеев Алексей Анатольевич – начальник лаборатории ФГУП «ВНИИФТРИ».

Российская Федерация, Московская область, Солнечно-горский район, р. п. Менделеево, промзона ВНИИФТРИ.
e-mail: stakheev@vniiftri.ru

Столбоушкина Татьяна Павловна – инженер лаборатории ФГУП «ВНИИФТРИ».

Российская Федерация, Московская область, Солнечно-горский район, р. п. Менделеево, промзона ВНИИФТРИ.
e-mail: stolboushkina@vniiftri.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexey A. Stakheev – Head of the Laboratory of the Federal State Unitary Enterprise «Russian Metrological Institute of Technical Physics and Radio Engineering».

Moscow region, Mendeleevo,
Russian Federation
e-mail: stakheev@vniiftri.ru

Tatyana P. Stolboushkina – Engineer of the Laboratory of the Federal State Unitary Enterprise «Russian Metrological Institute of Technical Physics and Radio Engineering».

Moscow region, Mendeleevo,
Russian Federation
e-mail: stolboushkina@vniiftri.ru

■ 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. Kamenskikh@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.).

REFERENCE STANDARDS-COPIES OF MASS UNIT: CALIBRATION 2020 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. Kamenskikh@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 μ g 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 Федерации¹, стоит Государственный первичный эталон единицы массы

¹См.: «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, подписавших 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

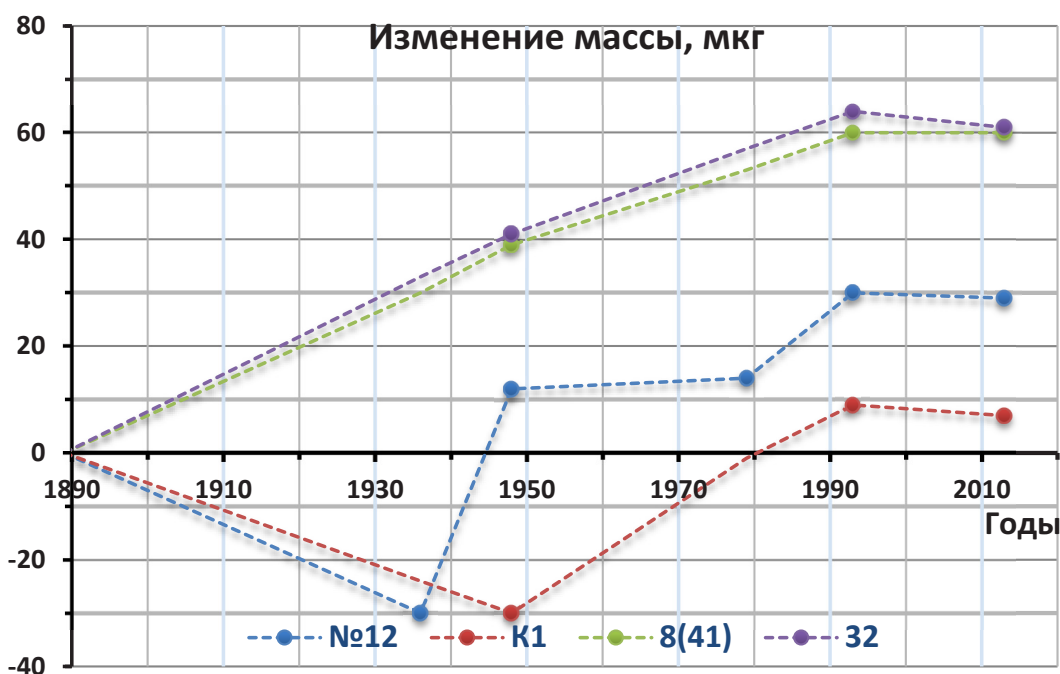


Рис. 1. Результаты проведенных сличений массы официальных копий МПК, обозначенных K1, 8(41), 32, и НПК № 12 с МПК

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 массы² останутся прежними. Требования к гилям, 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

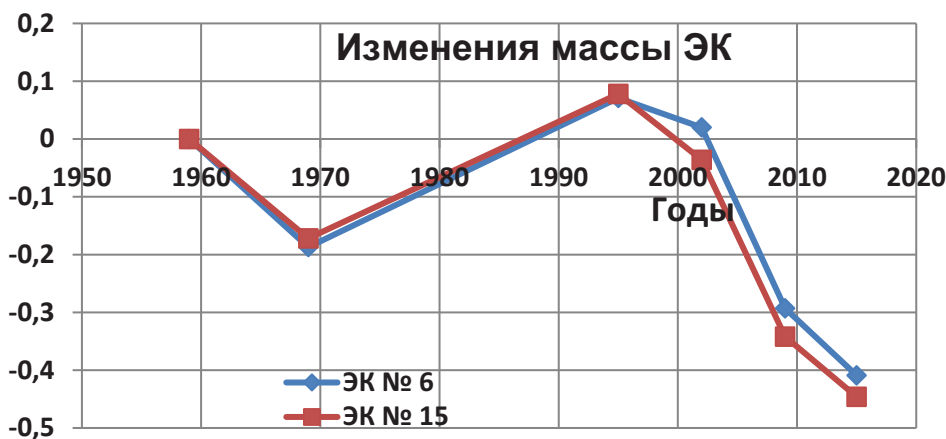


Рис. 2. Данные результатов калибровок гирь – эталонов-копий № 6 и № 15, входивших в состав Государственного первичного эталона единицы массы – килограмма ГЭТ 3–2020

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, см ³	Поверхность, см ²	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 $17,3 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$).			

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 проводилась 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 $\Delta I_v = 1,07413$ 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

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

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;

$\Delta m_v = 1,07597$ мг – разность массы артефактов плавучести по результатам градуировки;

ΔV – разность объемов артефактов плавучести.

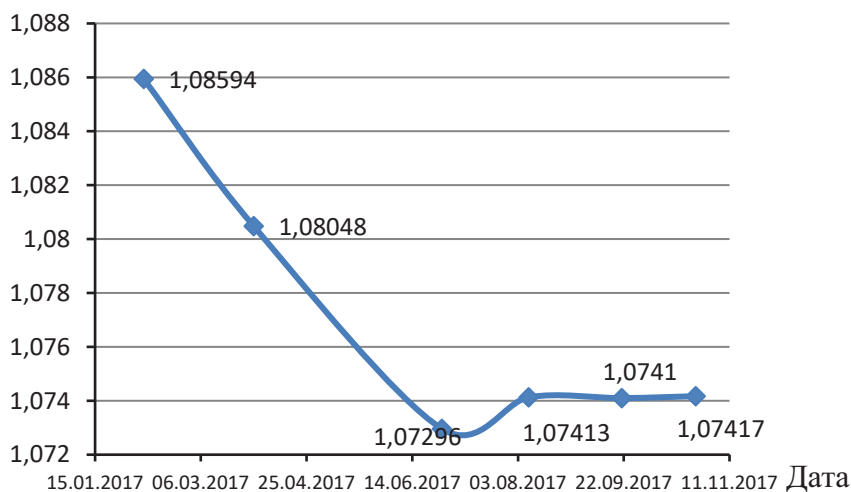


Рис. 4. Разность массы артефактов плавучести в вакууме за период с января по ноябрь 2020 г.

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

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

где ζ – удельная сорбция – масса сорбированного вещества на 1 см² 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 ССЛ 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

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

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 «АВВА»), 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, уравнивающей 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, см ³	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	№ 11А	№ 11В	№ 11С	№ 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

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

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

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

$m(1xj)$ – вектор k искоемых 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

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

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:

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

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

$$\sigma_0^2 = \frac{1}{\sum \left(\frac{1}{s_i^2} \right)}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (7)$$

который получается из условия нормировки

$$\sum w_{ii} = 1, \quad i = 1, \dots, n, \quad (8)$$

Подставляя в (5) взвешенные величины

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

получаем систему взвешенных нормальных уравнений в виде

$$A^{*T} \cdot A^* \cdot m = A^{*T} \cdot \Delta m^*. \quad (10)$$

Она имеет единственное решение в виде оценки значений массы гирь

$$\langle m \rangle = (A^{*T} \cdot A^*)^{-1} \cdot A^{*T} \cdot \Delta m^*, \quad (11)$$

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]

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

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

f – число степеней свободы,

$$f = (\sum n_i) - k, \quad (13)$$

Вектор оценок взвешенных остатков получают из

$$\langle v^* \rangle = \Delta m^* - \langle \Delta m^* \rangle, \quad (14)$$

$$\langle \Delta m^* \rangle = A^* \cdot \langle m \rangle. \quad (15)$$

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 требованиямновой 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, см ³	Суммарная неопределенность, см ³
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/см ³
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	$u_z(V)$	$\sqrt{2} \cdot u(V)$	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	$\sqrt{\Delta V_{BA}^2 u^2(\rho_a) + \rho_a^2 u^2(V)}$	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 $6 \cdot 10^{-9}$ кг до $6 \cdot 10^{-10}$ 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

- 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>
- Завельский Ф. С. Масса и ее измерения. М.: Атомиздат, 1974. 238 с.
- 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>
- Смирнова Н. А. Эталоны единицы массы и точное взвешивание. Обзорная информация. М.: Изд-во стандартов, 1980. Вып. 2. 60 с.
- Снегов В. В. Государственный эталон единицы массы ГЭТ 3–2008 // Мир измерений. 2010. № 9. С. 42–47.
- 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 mass standards 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). Available 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

ИНФОРМАЦИЯ. НОВОСТИ. СОБЫТИЯ / INFORMATION. NEWS. EVENTS

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-73-81

УДК 006.91:006.062

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ СТАНДАРТОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОМПЕТЕНЦИЙ СОВРЕМЕННОГО СПЕЦИАЛИСТА-МЕТРОЛОГА

© А. В. Мосичкина, М. В. Окрепилов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.v.mosichkina@vniim.ru

Поступила в редакцию – 25 мая 2021 г.

Принята к публикации – 20 июня 2021 г.

В данной статье рассматриваются вопросы применения профессиональных стандартов при формировании компетенций обучающихся в области метрологии. Проведен анализ нормативных документов, характеризующих деятельность специалистов по метрологии. Обозначен ряд проблем, которые выявляются при разработке федеральных государственных образовательных стандартов и основных профессиональных образовательных программ на основе профессиональных стандартов. Рассмотрена возможность выделения метрологии из области «Сквозные виды профессиональной деятельности в промышленности» в отдельную самостоятельную область. Предложена структура построения системы профессиональных стандартов, включающая «рамочный» нормативный документ, в котором зафиксированы базовые, необходимые для всей области метрологии пути достижения квалификации соответствующего уровня, широта полномочий и ответственность. В такую структуру входят разработанные с учетом особенностей различных областей экономической деятельности профессиональные стандарты для метрологов, осуществляющих трудовые функции в этих областях.

Ключевые слова: федеральный государственный образовательный стандарт, профессиональный стандарт, квалификация, метрология

Ссылка при цитировании:

Мосичкина А. В., Окрепилов М. В. Применение профессиональных стандартов при формировании компетенций современного специалиста-метролога // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 2. С. 73–81. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-73-81

For citation:

Mosichkina A. V., Okrepilov M. V. Application of professional standards in forming the competencies of a modern metrologist. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(2):73–81. DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-2-73-81 (In Russ.).

APPLICATION OF PROFESSIONAL STANDARDS IN FORMING THE COMPETENCIES OF A MODERN METROLOGIST

© Anna V. Mosichkina, Mikhail V. Okrepilov

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

Received – 25 May, 2021.

Accepted for publication – 20 June, 2021

This article discusses the application of professional standards in the formation of students' competencies in metrology. The analysis of normative documents describing the work of metrology specialists has been carried out. A number of problems that arise during the development of federal state educational standards and basic professional education programs based on professional standards are identified. The possibility of metrology separation from the field of «Cross-cutting types of professional activity in the industry» into a separate and independent area is considered. The construction structure of professional standards' system is proposed. It includes a policy framework, where the necessary ways to get an appropriate level of qualification, the extent of competence and responsibility, and professional standards for metrologists working in various fields of economic activity and the entire field of metrology are enshrined.

Key words: federal state educational standard, professional standard, qualifications, metrology

Введение

Современное развитие промышленных технологий обусловило появление новых и совершенствование уже имеющихся трудовых функций профессий, требующих специфических знаний и умений, в том числе в области метрологии.

Для понимания требований, предъявляемых к специалистам по метрологии необходимо комплексно рассмотреть характеристики деятельности специалистов по метрологии, описываемые в различных нормативных документах, а также желаемые компетенции потенциальных работников, которые хочет видеть работодатель.

Профессиональная деятельность работников в области метрологии достаточно широка и включает в себя производственно-технологическую, организационно-управленческую, научно-исследовательскую и проектную деятельность. Метрологи различных организаций выполняют трудовые функции, связанные с поверкой, калибровкой, испытаниями в целях утверждения типа средств измерений, аттестацией методик измерений и испытательного оборудования, осуществлением научно-методического сопровождения деятельности в области обеспечения единства измерений, выполнением работ по разработке, обновлению, совершенствованию

и содержанию эталонов единиц величин, проведении международных ключевых сличений эталонов единиц величин.

В первую очередь компетенции специалистов формируются образовательными организациями. Согласно федеральному государственному образовательному стандарту высшего образования¹, у выпускников должны быть сформированы профессиональные компетенции, соответствующие видам профессиональной деятельности. Совокупность данных видов профессиональной деятельности способствует достижению готовности будущих бакалавров, магистров или специалистов к осуществлению профессиональной деятельности.

В федеральных государственных образовательных стандартах (ФГОС), основных профессиональных образовательных программах (ОПОП) формирование перечня профессиональных компетенций происходит с учетом профессиональных стандартов по профилю подготовки [1].

Приказом Минтруда России «Об утверждении уровней квалификации в целях разработки проектов

¹ Федеральный государственный образовательный стандарт высшего образования: утв. приказом Министерства образования и науки РФ от 9 февраля 2016 г. № 92.

профессиональных стандартов» введено девять квалификационных уровней, которые должны применяться при разработке профессиональных стандартов для описания трудовых функций, требований к образованию и обучению работников [2]. В соответствии с п. 1.3 указанного Приказа уровни квалификации «определяют требования к умениям, знаниям, уровню квалификации в зависимости от полномочий и ответственности работника».

Одной из проблем применения профессиональных стандартов при разработке ФГОС является вопрос согласованности рынка труда и компетенций выпускников программ высшего образования. Актуальной задачей при этом является подбор соответствующих компетенций из утвержденных профессиональных стандартов.

Объект исследования

Объектом исследования является анализ нормативных документов, характеризующих компетенции метрологов, а также разработка системы профессиональных стандартов для деятельности специалистов в области метрологии.

Обсуждение

Национальная система уровней квалификаций создана по аналогии с европейской рамкой квалификаций и учитывает уже существующий многолетний опыт других стран в вопросе профессиональных квалификаций. Российская рамка квалификаций выделяет 9 уровней квалификации в профессиональных стандартах. Градация уровней квалификации в профессиональных стандартах – это один из главных показателей. Рамка построена с учетом компетенций, необходимых для работы в конкретной должности. В соответствии с полномочиями и ответственностью сотрудника определяется, какие знания и умения необходимы ему для осуществления своих обязанностей. Согласно утвержденному документу, единые требования к квалификации работников, установленные уровнями квалификации, могут быть расширены и уточнены с учетом специфики различных видов профессиональной деятельности.

Необходимо отметить, что при формировании требований ФГОС (и, соответственно, образовательных программ) и профессиональных стандартов наблюдается разный подход к характеристике профиля деятельности. ФГОС формирует основу, которая позволяет выпускнику иметь различные варианты для трудоустройства, в стандарте содержатся общекультурные и профессиональные компетенции; а знания и умения, которые необходимы работнику согласно

профессиональным стандартам для выполнения определенного набора трудовых функций, имеют более узкую направленность.

Статьи, рассматривающие разработку ФГОС в разных областях профессиональной деятельности, критически описывают и указывают на ряд проблем, которые выявляются при применении профессиональных стандартов. Среди них стоят проблемы формирования перечня профессиональных компетенций выпускников и гармонизации рынка труда и компетенций выпускников программ высшего образования [3, 4].

Результаты

В соответствии с Методическими рекомендациями по разработке основных профессиональных образовательных программ и дополнительных профессиональных программ с учетом соответствующих профессиональных стандартов для формирования основной профессиональной образовательной программы может быть применен вариант использования нескольких профессиональных стандартов, каждый из которых отражает специфику деятельности работника.

26 мая 2021 года подписан федеральный закон №144-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об образовании в Российской Федерации», согласно которому меняется подход к формированию стандартов профессионального образования [5]. С 1 сентября 2021 года ФГОС будут разрабатывать не только по профессиям, специальностям и направлениям подготовки, но и по их укрупненным группам, по областям профессиональной деятельности. Программы высшего образования могут включать в себя компетенции, отнесенные к одной или нескольким специальностям и направлениям подготовки или к их укрупненным группам, а также к области (областям) и виду (видам) профессиональной деятельности, в т. ч. с учетом возможности одновременного получения обучающимися нескольких квалификаций. Аналогичные изменения вносятся относительно разработки примерных программ среднего профессионального образования. Закон устанавливает срок актуализации основных профессиональных образовательных программ – не позднее 1 сентября 2022 г.

В результате принятых нововведений появляется больше степеней свободы при разработке ФГОС и образовательных программ. Окажется возможным сопряжение среднего профессионального и высшего образования. Студент при желании сможет получить помимо высшего образования профессию в рамках среднего профессионального образования. Впоследствии можно надеяться на то, что обученные по таким программам

выпускники будут иметь достаточные практические навыки для выполнения трудовых функций согласно профессиональным стандартам, на основе которых и выстраиваются ФГОС.

При разработке и реализации образовательной программы организация ориентируется на конкретные виды профессиональной деятельности, к которым готовится выпускник. Он должен быть готов решать профессиональные задачи производственно-технологической, организационно-управленческой, научно-исследовательской, проектно-конструкторской деятельности. На настоящий момент можно выделить следующие профессиональные стандарты, с учетом которых целесообразно разрабатывать основную профессиональную образовательную программу и которые имеют отношение к профессиональной деятельности выпускника программ бакалавриата по направлению подготовки 27.03.01 «Стандартизация и метрология»:

40.012 «Специалист по метрологии»;

40.062 «Специалист по качеству продукции»;

40.010 «Специалист по техническому контролю качества продукции»;

40.011 «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским разработкам»;

40.008 «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами»;

40.108 «Специалист по неразрушающему контролю» [6–12].

ФГОС по направлению «Стандартизация и метрология» содержит в себе такой вид профессиональной деятельности выпускников, как научно-исследовательская деятельность. Разработанные профессиональные стандарты 40.011 «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским разработкам» (или 40.008 «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами») описывают деятельность научных работников, отнесенных к широкому списку видов экономической деятельности. Целесообразно было бы включать функции по научной деятельности в список трудовых функций профильного профессионального стандарта «Специалист по метрологии». В противном случае при выборе кадровой службой предприятия профессионального стандарта, которому должен соответствовать работник, получится, что он выполняет функционал из двух профессиональных стандартов. В этом случае работник осуществляет совмещение работ и должен соответствовать требованиям, установленным в обоих профессиональных стандартах.

К тому же перечисленные стандарты разработаны достаточно давно и требуют актуализации.

Аналогично обстоит дело с профессиональным стандартом 40.012 «Специалист по метрологии», который был утвержден в 2017 году. В 2020 году документ был актуализирован и на данный момент проходит процедуру утверждения в Министерстве труда и социальной защиты РФ. Работу по актуализации профессионального стандарта проводили ведущие специалисты и руководители ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» совместно с другими организациями, подведомственными Росстандарту и организациями высшего образования. Сейчас проект включает в себя уровни квалификации с 4 по 8 согласно уровням квалификаций, утвержденным Приказом Минтруда 148н от 12 апреля 2013 г. Документ достаточно универсальный, позволяет учесть требования, предъявляемые к персоналу различных метрологических организаций, занимающихся в том числе поверкой, калибровкой, испытаниями в целях утверждения типа средств измерений, аттестацией методик измерений и испытательного оборудования. Актуализированный профессиональный стандарт среди прочих содержит и трудовые функции, отвечающие за деятельность метрологов, отвечающих за состояние эталонной базы, средств измерительной техники, разработку, производство и изготовление стандартных образцов. Восьмой уровень квалификации в профессиональный стандарт введен для описания деятельности директора научно-исследовательского института, заведующего научно-исследовательским отделом, главного метролога – специалистов высокого уровня квалификации, которые определяют стратегию, управляют процессами и деятельностью с принятием решения на уровне крупных организаций и несут ответственность за результаты деятельности крупных организаций и даже целой отрасли. К этой же категории специалистов по уровню ответственности относятся и ученые-хранители государственных эталонов.

Помимо документа 40.012 «Специалист по метрологии» профессиональные стандарты, содержащие в себе описание трудовых функций метрологов, разработаны уже для нескольких видов профессиональной деятельности. Это «Специалист по метрологии в nanoиндустрии» и «Инженер по метрологии в области метрологического обеспечения разработки, производства и испытаний нанотехнологической продукции» [13–14].

Также утверждены профессиональные стандарты, описывающие деятельность работников, эксплуатирующих средства измерений и при этом занимающихся метрологическим обеспечением этого вида работ.

Но наблюдается некоторая несогласованность между положениями документов: профессиональные стандарты разных видов деятельности включают схожие трудовые функции и иногда содержат противоречивые требования. К примеру, при рассмотрении профессиональных стандартов 40.012 «Специалист по метрологии», «Специалист по метрологии в наноиндустрии», «Инженер по метрологии в области метрологического обеспечения разработки, производства и испытаний нанотехнологической продукции» наблюдается различный подход к формированию требований

к специалистам. В таблице 1 рассмотрим для наглядности трудовую функцию, касающуюся поверки (калибровки) средств измерений. Схожие трудовые функции отнесены к разным уровням квалификации, установлены разные требования к образованию и опыту работы.

Профессиональный стандарт «Специалист по метрологии» на данный момент является документом, описывающим основные трудовые функции работников этой области и устанавливающим необходимые требования к их опыту и квалификации. Несмотря на существенную проделанную работу по усовершенствованию

Таблица 1. Сравнение требований к специалистам согласно профессиональным стандартам разных видов деятельности

Table 1. Comparison of requirements for specialists according to professional standards of different types of activities

Анализируемый предмет	Профессиональный стандарт «Специалист по метрологии»	Профессиональный стандарт «Специалист по метрологии в наноиндустрии»	Профессиональный стандарт «Инженер по метрологии в области метрологического обеспечения разработки, производства и испытаний нанотехнологической продукции»
Трудовая функция	Поверка (калибровка) сложных средств измерений	Поверка и калибровка средств измерений, применяемых для контроля характеристик инновационной продукции наноиндустрии	Поверка (самостоятельно при условии соответствующей аккредитации или во внешних аккредитованных организациях) и калибровке средств измерений, применяемых на предприятии
Уровень квалификации	5 уровень квалификации	5 уровень квалификации	7 уровень квалификации
Требования к образованию и обучению	Среднее профессиональное образование – программы подготовки специалистов среднего звена или высшее образование – бакалавриат	Среднее профессиональное образование – программы подготовки специалистов среднего звена	Высшее образование – программы магистратуры, специалитета
Требования к опыту практической работы	Не менее трех лет техником-метрологом при наличии среднего профессионального образования. Без требований к опыту практической работы при наличии высшего образования – бакалавриат.	Без требований к опыту практической работы	Инженер по метрологии I категории: стаж работы в должности по метрологии не менее трех лет. Инженер по метрологии II категории: стаж работы в должности по метрологии или других инженерно-технических должностях, замещаемых специалистами с высшим профессиональным образованием, не менее трех лет. Инженер по метрологии: без предъявления требований к стажу работ.
Возможности наименований должностей, профессий	Инженер-метролог II категории. Метролог II категории.	Техник-метролог. Техник по метрологии.	Инженер-метролог I категории. Инженер-метролог II категории. Инженер по метрологии.

стандарта, актуальным вопросом является дальнейшая структуризация трудовых функций специалистов, осуществляющих деятельность в области метрологии, выделение наиболее емких по содержанию трудовых функций в отдельные профессиональные стандарты, осуществление детального раскрытия характеристик деятельности метрологов.

Если обратиться к содержанию «Стратегии обеспечения единства измерений до 2025 года» [15], можно отметить, что «Система обеспечения единства измерений» аналогична таким элементам инфраструктуры экономики, как, например, транспорт, электроэнергетика, связь, которые необходимы для производства промышленной продукции, товарообмена, а также при реализации таких государственных функций, как налогообложение, оборона и безопасность». Метрология в целом включает как практическую, так и научную деятельность, а значит, речь идет не просто о сквозном виде профессиональной деятельности в промышленности согласно Реестру профессиональных стандартов (перечню видов профессиональной деятельности), как это установлено в настоящее время [16]. «Метрологию и метрологическое обеспечение» рационально выделить в отдельную область профессиональной деятельности аналогично таким областям, как электроэнергетика (код 20) или транспорт (код 17). В этом случае речь должна идти о системе разработанных профессиональных стандартов в области метрологии и метрологического обеспечения.

Построение системы профессиональных стандартов для деятельности в области метрологии может иметь расширенную структуру: разрабатываются профессиональные стандарты для метрологов, работающих в разных областях экономической деятельности и с учетом особенностей этих областей. Проверка и калибровка средств измерений (СИ) медицинского назначения и СИ в области электрических измерений на больших частотах имеют значимые различия. Также работы, выполняемые организациями системы Росстандарта, имеют свои особенности. При этом в случае пересечения схожих трудовых функций необходимо согласование основных положений профессиональных стандартов, объединенных в одну область профессиональной деятельности, и требований к специалистам, которые в них будут заложены в эти стандарты.

Также обязательно сопоставление разрабатываемых профессиональных стандартов с Единым квалификационным справочником должностей руководителей, специалистов и служащих как с основой, которая применялась десятилетиями при разработке кадровых

документов. Для этого требуется наличие «рамочного» нормативного документа, в котором и будут зафиксированы базовые, необходимые для всей области метрологии пути достижения квалификации соответствующего уровня, широта полномочий и ответственность, в том числе рекомендуемые наименования должностей. Таким документом может послужить отраслевая рамка квалификаций – системное, структурированное по уровням, сформированное на основе профессиональных стандартов описание признаваемых в отрасли (области профессиональной деятельности) профессиональных квалификаций. Назначение отраслевых рамок – обеспечение сопоставимости квалификаций внутри страны и взаимное признание квалификаций между странами. Из сказанного выше следует, что рамка квалификаций описывает дескрипторы именно в одной области профессиональной деятельности.

Как было сказано выше, профессиональный стандарт «Специалист по метрологии» относится к области деятельности «Сквозные виды деятельности в промышленности». При этом профильным для него является Совет по профессиональным квалификациям в машиностроении. В отраслевой рамке квалификаций для машиностроения в настоящее время не содержится таких должностей как метролог, инженер-метролог, главный метролог. Туда включены должности, которые отражают, соответственно, специфику работы в области машиностроения. Таким образом, и с этой точки зрения будет рациональным выделение метрологии в отдельную отрасль (область профессиональной деятельности).

Заключение

Эффективность профессионального образования поддерживается взаимодействием систем образования, обучения, переподготовки и повышения квалификации, независимой оценки квалификации. Развитие системы квалификаций возможно только при полноценном функционировании этих систем. Разработка профессиональных стандартов отражается и на процедуре независимой оценки квалификации согласно 238 Федеральному закону [17]. На соответствие положениям профессиональных стандартов и происходит оценка. В случае разработки и утверждения узаконенных профессиональных стандартов будет, соответственно, упрощен процесс независимой оценки квалификации специалистов. Метрологи осуществляют свою деятельность в совершенно различных организациях: метрологических службах государственных корпораций и юридических лиц, научно-исследовательских институтах, государственных региональных

центрах метрологии. Трудовые функции при этом обширны и включают проведение аттестации эталонов единиц величин, методик (методов) измерений, поверку и калибровку средств измерений, метрологическую экспертизу технической документации и проектов нормативных правовых актов, проведение работ по обновлению эталонной базы и средств измерительной техники, разработку нормативных документов в области обеспечения единства измерений, осуществление научно-методического сопровождения деятельности в области обеспечения единства измерений, проведение работ в целях утверждения типа стандартных образцов и средств измерений, метрологический надзор за соблюдением правил и норм, содержащихся в нормативных документах по обеспечению единства измерений, состоянием и применением средств измерений, стандартных образцов, эталонов единиц величин, методик (методов) измерений, метрологическое обеспечение оценки соответствия продукции в процессе производства, выполнение работ при международных ключевых сличениях эталонов единиц величин. Ввиду того, что деятельность одного специалиста редко предполагает выполнение всех возможных трудовых функций профессионального стандарта 40.012, нет необходимости проводить оценку на соответствие всем положениям документа в ходе одной процедуры экзамена.

Работник может являться «узким» специалистом в конкретном виде работ, остальные перечисленные трудовые функции для такого работника не являются необходимыми. Поэтому рационально было бы выделить работы по поверке, калибровке, метрологическому надзору и т. д. в отдельные профессиональные стандарты и установить для них конкретный вид профессиональной деятельности.

Совокупность задач деятельности метрологов, отраженная в предлагаемых к разработке профессиональных стандартах для разных уровней квалификации в рамках одной выделенной области деятельности, будет полностью отражать трудовые функции специалистов по метрологии, обеспечивать полноценное развитие и, самое главное, позволит предъявлять согласованные требования к метрологам всех узких направлений этой области профессиональной деятельности.

Вклад соавторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Автор Окрепилов М. В. является членом редакционной коллегии журнала «Эталон. Стандартные образцы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Методические рекомендации по разработке основных профессиональных образовательных программ и дополнительных профессиональных программ с учетом соответствующих профессиональных стандартов: методические рекомендации Министерства образования и науки Российской Федерации от 22.01.2015 № ДЛ-1/05вн // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/70884816/>
2. Об утверждении уровней квалификации в целях разработки проектов профессиональных стандартов: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 12 апреля 2013 г. № 148н // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70266852/>
3. Плаксина Ю. Г., Сюскина Ю. Л. Модель формирования практико-ориентированных компетенций у бакалавров-инженеров // Вестник ЮУрГУ. Серия Образование. Педагогические науки. 2016. Т. 8. № 3. С. 93–99.
4. Мишин И. Н. Критическая оценка формирования перечня компетенций в ФГОС ВО 3++ // Высшее образование в России. 2018. № 4. С. 66–75.
5. О внесении изменений в Федеральный закон «Об образовании в Российской Федерации»: федер. закон от 26 мая 2021 года № 144-ФЗ: принят Гос. Думой 18 мая 2021 г.: Одобрен Советом Федерации 19 мая 2021 г. // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/400709597/>
6. Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования – бакалавриат по направлению подготовки 27.03.01 «Стандартизация и метрология»: приказ Министерства науки и высшего образования РФ от 07 августа 2020 г. № 901 (с изм. и доп.) // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/74530558/>
7. Об утверждении профессионального стандарта «Специалист по метрологии»: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 29 июня 2017 г. № 526н // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/71729406/>
8. Специалист по качеству продукции: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 31 октября 2014 года № 856н (с изменениями на 12 декабря 2016 года): Зарегистрировано в Минюсте РФ 26 ноября 2014 г. // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/70809820/>

9. Об утверждении профессионального стандарта «Специалист по техническому контролю качества продукции»: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 21 марта 2017 года № 292н // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/71648386/>
10. Об утверждении профессионального стандарта «Специалист по научно-исследовательским и опытно-конструкторским разработкам»: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 4 марта 2014 года № 121н (с изменениями на 12 декабря 2016 г.) // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/70620666/>
11. Об утверждении профессионального стандарта «Специалист по организации и управлению научно-исследовательскими и опытно-конструкторскими работами»: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 11 февраля 2014 года № 86н (с изменениями на 12 декабря 2016 г.) // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/70622628/>
12. Об утверждении профессионального стандарта «Специалист по неразрушающему контролю»: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 3 декабря 2015 г. № 976н // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/71299180/>
13. Об утверждении профессионального стандарта «Специалист по метрологии в nanoиндустрии»: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 8 сентября 2017 г. № 664н // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/71772240/>
14. Об утверждении профессионального стандарта «Инженер по метрологии в области метрологического обеспечения разработки, производства и испытаний нанотехнологической продукции»: приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 11 апреля 2014 г. № 239н // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70598640/>
15. Об утверждении Стратегии обеспечения единства измерений в Российской Федерации до 2025 г.; Распоряжение Правительства РФ от 19 апреля 2017 года N737-р // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71563952/>
16. О реестре профессиональных стандартов (перечне видов профессиональной деятельности): приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 29.09.2014 № 667н р // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/70807194/>
17. О независимой оценке квалификации: федер. закон от 03 июля 2016 г. № 238-ФЗ: принят Гос. Думой 22 июня 2016 г.: одобрен Советом Федерации 29 июня 2016 г. // Информационно-правовой портал Гарант.ру [сайт]. URL: <https://base.garant.ru/71433946/>

REFERENCE

1. Guidelines for the development of basic professional educational programs and additional professional programs, taking into account the relevant professional standards. Methodical recommendations of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation dated 22 January 2015 No DL-1 / 05vn. Available at: <https://base.garant.ru/70884816/> (in Russ.)
2. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 12 April 2013 No 148н «On the approval of qualification levels in order to develop draft professional standards». Available at: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70266852/> (in Russ.)
3. Plaksina Yu.G., Syuskina Yu. L. Model of the formation of practice-oriented competencies among bachelor-engineers. Bulletin of SUSU. Series. Education. Pedagogical Sciences. 2016;8(3):93–99. (in Russ.)
4. Mishin I. N. Critical assessment of the formation of the list of competencies in the Federal State Educational Standard of Higher Education 3 ++. Higher Education in Russia. 2018;(4):66–75. (in Russ.)
5. Federal law «On Amendments to the Federal Law» On Education in the Russian Federation» of 26 May 2021 No 144-FZ. Available at: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/400709597/> (in Russ.)
6. Order of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation «On approval of the federal state educational standard for higher education – bachelor's degree in the direction of training 27 March 2001 «Standardization and metrology» dated 07 August 2020 No 901. Available at: <https://base.garant.ru/74530558/> (in Russ.)
7. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 29 June 2017 No 526н «On the approval of the professional standard» Specialist in metrology». Available at: <https://base.garant.ru/71729406/> (in Russ.)
8. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 31 October 2014 No 856н «On approval of the professional standard» Product quality specialist «(as amended on 12 December 2016). Available at: <https://base.garant.ru/70809820/> (in Russ.)
9. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 21 March 2017 No 292н «On the approval of the professional standard» Specialist in technical control of product quality». Available at: <https://base.garant.ru/71648386/> (in Russ.)
10. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 4 March 2014 No 121н «On approval of the professional standard» Specialist in research and development «(as amended on 12 December 2016). Available at: <https://base.garant.ru/70620666/> (in Russ.)
11. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 11 February 2014 No 86н «On the approval of the professional standard» Specialist in the organization and management of research and development work «(as amended on 12 December 2016). Available at: <https://base.garant.ru/70622628/> (in Russ.)

12. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 3 December 2015 No. 976n «On the approval of the professional standard» Specialist in non-destructive testing». Available at: <https://base.garant.ru/71299180/> (in Russ.)
13. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 8 September 2017 No 664n «On the approval of the professional standard» Specialist in metrology in the nanoindustry». Available at: <https://base.garant.ru/71772240/> (in Russ.)
14. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 11 April 2014 No. 239n «On the approval of the professional standard» Metrology engineer in the field of metrological support for the development, production and testing of nanotechnological products». Available at: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/70598640/> (in Russ.)
15. Order of the Government of the Russian Federation of 19 April 2017 No 737-r «On approval of the Strategy for ensuring the uniformity of measurements in the Russian Federation until 2025»; Available at: <https://www.garant.ru/products/ipo/prime/doc/71563952/> (in Russ.)
16. Order of the Ministry of Labor and Social Protection of the Russian Federation of 29 September 2014 No 667n «On the register of professional standards (list of professional activities)». Available at: <https://base.garant.ru/70807194/> (in Russ.)
17. Federal Law of 03 July 2016 No 238-FZ «On the independent assessment of qualifications». Available at: <https://base.garant.ru/71433946/> (in Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мосичкина Анна Владимировна – начальник Центра оценки квалификации ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: a.v.mosichkina@vniim.ru

Окрепилов Михаил Владимирович – д-р техн. наук, доцент, заместитель генерального директора по качеству и образовательной деятельности ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: m.v.okrepilov@vniim.ru
ORCID: 0000-0001-9815-1795

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna V. Mosichkina – head of the center for qualification assessment of D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM). 19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russian Federation
e-mail: a.v.mosichkina@vniim.ru

Mikhail V. Okrepilov – D. Sc. (Eng.), associate professor, deputy director of quality and educational activity of D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM). 19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russian Federation
e-mail: m.v.okrepilov@vniim.ru
ORCID: 0000-0001-9815-1795

■ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СО ПРЕДСТАВЛЕННЫЙ В РАЗДЕЛЕ ФИФ

Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов предназначен для регистрации стандартных образцов, типы которых утверждены Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии, и представлен в разделе Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений «Утвержденные типы стандартных образцов».

Ведение Федерального информационного фонда, включая предоставление содержащихся в нем документов и сведений, организует Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии.

Ведение раздела Фонда по стандартным образцам состава и свойств веществ и материалов в соответствии с частью 9 статьи 21 Федерального закона от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» (далее – Федеральный закон № 102-ФЗ) осуществляет Государственная служба стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов.

Фонд создается с целью обеспечения потребности граждан, общества и государства в получении объективной и достоверной информации согласно части 1 статьи 20 Федерального закона № 102-ФЗ, используемой в целях защиты жизни и здоровья граждан, охраны окружающей среды, животного и растительного мира, обеспечения обороны и безопасности государства, в том числе экономической безопасности.

СВЕДЕНИЯ О НОВЫХ ТИПАХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

В. В. Суслова

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
e-mail: gosreestr_so@uniim.ru

В этом разделе продолжается публикация сведений о типах стандартных образцов, которые были утверждены Приказами Росстандарта на конец 2020 г. в соответствии с Административным регламентом, в который были внесены изменения согласно Приказу Росстандарта N 1404 от 17.08.2020 г. «О внесении изменений в Административный регламент по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений» (утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 ноября 2018 г. N 2346). Изменения внесены в целях реализации Федерального закона от 27 декабря 2019 г. N 496-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений».

Начиная с 01.01.2021 г. типы стандартных образцов утверждаются Приказами Росстандарта в соответствии с вступившим в силу Приказом Минпромторга России № 2905 от 28 августа 2020 г. «Об утверждении порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, внесения изменений в сведения о них, порядка выдачи сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, формы сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения».

В свободном доступе более подробные сведения об утвержденных типах СО также можно посмотреть в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений на сайте ФГИС Росстандарта – <https://fgis.gost.ru/> в разделе «Утвержденные типы стандартных образцов».

ГСО 11686–2021 СО ПЛОТНОСТИ ЖИДКОСТИ (СО ПЛЖ-ПА-5)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений плотности жидкости по ГОСТ Р 51069–97, ГОСТ 3900–85, ГОСТ Р 57037–2016, ГОСТ 33364–2015, ГОСТ ISO 3675–2014, ГОСТ Р ИСО 3675–2007, ГОСТ Р 57829–2017, ГОСТ 33276–2015, ГОСТ 18995.1–73, Р 50.2.075–2010, ГОСТ 32081–2013, ГОСТ 33453–2015, ASTM D5002, ISO 3838:2004, DIN 51757, DIN EN ISO 12185, ISO 12185:1996, DIN EN ISO 3675, ISO 3675:1998, ASTM D7777, ASTM D6822, ASTM D1298, ASTM D3505, ASTM D1217, ASTM D5931, ASTM D4052, ASTM D2111. СО может применяться: для поверки средств измерений при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах и методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; для калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках калибровки средств измерений.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленности.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: плотность, кг/м³

СО представляет собой раствор цинка хлористого (по ГОСТ 4529–78) в смеси воды дистиллированной (по ГОСТ 6709–72) и спирта изопропилового (по ГОСТ 9805–84), разлитый в стеклянную ампулу либо полимерный или стеклянный флакон, закрытый полиэтиленовой пробкой с плотно завинчивающейся крышкой, на которые наклеена этикетка, объем материала в ампуле не менее 5 см³, 10 см³, объем материала во флаконе не менее 5 см³, 10 см³, 25 см³, 50 см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³ и не менее 1000 см³.

ГСО 11687–2021 СО СОСТАВА ФИЛЕ МИНТАЯ СУБЛИМАЦИОННОЙ СУШКИ (РП-1 СО УНИИМ)

СО предназначен для поверки и калибровки средств измерений массовых долей азота, белка и влаги, аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовых долей азота, белка, влаги, жира в рыбе и пищевой рыбной продукции.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений, применяемых при определении состава рыбы и пищевой рыбной продукции; поверки средств

измерений массовой доли жира при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах и методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений массовой доли жира при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки; контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа при соответствии метрологических характеристик требованиям программ испытаний.

Область применения: рыбная промышленность, пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин, применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля влаги, азота, белка, жира, %

СО представляет собой филе минтая вареное измельченное сублимационной сушки в виде порошка, расфасованное в двойные герметичные полиэтиленовые или металлизированные пакеты с этикеткой; масса СО составляет от 30 г до 100 г в зависимости от требований заказчика.

ГСО 11688–2021 СО ОГНЕУПОРА МАГНЕЗИТОВОГО ТИПА П-89 (ИСО К6)

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений, контроля точности результатов измерений, установления и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении химического состава огнеупоров химическими и физико-химическими методами.

СО может применяться для поверки средств измерений при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах и методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; для калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик требованиям методик калибровки; для испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа.

Область применения: металлургия, машиностроение, металлообработка, горнодобывающая промышленность.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: массовая доля компонентов, %

СО представляет собой огнеупор магнезитового типа П-89 (ГОСТ 4689–94) в виде порошка крупностью

не более 0,063 мм (ГОСТ 2642.0–2014). Материал расфасован по (50–300) г в банки, на которые наклеены этикетки. Банки упакованы в коробки с этикетками.

ГСО 11689–2021 СО СТАЛИ НЕЛЕГИРОВАННОЙ ТИПА 05кп (1С1/2)

СО предназначен для измерения массовой доли углерода при аттестации стандартных образцов сталей методом сравнения в диапазоне (0,001–0,006) % инфракрасно-абсорбционным методом.

Область применения: металлургия, машиностроение, металлообработка.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: массовая доля углерода, %

СО представляет собой сталь нелегированную типа 05кп (ГОСТ 1050–2013) в виде неокисленной стружки толщиной не более 0,4 мм (ГОСТ 7565–81, ГОСТ Р ИСО 14284–2009). Материал расфасован по 200 г в банки, на которые наклеены этикетки. Банки упакованы в коробки с этикетками.

ГСО 11690–2021 СО ЧУГУНА ЛИТЕЙНОГО ТИПА ЛЗ (4Ч4/1)

СО предназначен для измерения массовой доли серы при аттестации стандартных образцов чугунов методом сравнения в диапазоне (0,002–0,02) % инфракрасно-абсорбционным методом.

Область применения: металлургия, машиностроение, металлообработка.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: массовая доля серы, %

СО представляет собой чугун литейный типа ЛЗ (ГОСТ 4832–95) в виде неокисленной стружки толщиной не более 0,4 мм (ГОСТ 7565–81, ГОСТ Р ИСО 14284–2009). Материал расфасован по 200 г в банки, на которые наклеены этикетки. Банки упакованы в коробки с этикетками.

ГСО 11691–2021 СО СОСТАВА ЭНАЛАПРИЛА МАЛЕАТА (НЦСО-Эналаприл)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции эналаприла малеата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит эналаприла малеат. СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики при соответствии метрологических характеристик

стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки.

Область применения: здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля эналаприла малеата, %

СО представляет собой субстанцию эналаприла малеата, порошок белого цвета (2RS)-1-[(2S)-2-[(1S)-3-Фенил-1(этоксикарбонил)пропил]амино]пропаноил]пирролидин-2-карбоновой кислоты (2Z)-бут-2-ендиоат (1:1), расфасованный по 200 мг во флаконы темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой, оформленной согласно требованиям ГОСТ Р 8.691-2010 и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 11692–2021 СО СОСТАВА БИСОПРОЛОЛА ФУМАРАТА (НЦСО-Бисопролол)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции бисопролола фумарата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит бисопролола фумарат. СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки.

Область применения: здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля бисопролола фумарата, %

СО представляет собой субстанцию бисопролола фумарата, порошок белого или почти белого цвета (2RS)-3-[(Пропан-2-ил)амино]-1-[4-[(1S)-2-[(пропан-2-ил)окси]этоксид]фенокси]пропан-2-ола (Е)-бутендиоат (2:1), расфасованный по 200 мг во флаконы темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой, оформленной согласно требованиям ГОСТ Р 8.691-2010 и помещается в полиэтиленовый пакет.

метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; поверки средств измерений состава алюминиевых сплавов.

Область применения: авиационная промышленность, цветная металлургия.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %

СО представляют собой цилиндры из алюминиевого сплава типа ВСДП-16, диаметром 40 мм, высотой 30 мм. Образцы имеют две рабочие плоскости, маркировка нанесена на образующие цилиндра. Образцы промаркированы следующим образом: первая строка: индекс СО; вторая строка: номер комплекта. Комплект состоит из пяти монолитных образцов. Комплект СО упакован в картонную коробку с этикеткой.

СВЕДЕНИЯ О СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ, В КОТОРЫЕ БЫЛИ ВНЕСЕНЫ ИЗМЕНЕНИЯ В ЧАСТИ СРОКА ДЕЙСТВИЯ УТВЕРЖДЕННОГО ТИПА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА

В. В. Суслова

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация
e-mail: gosreestr_so@vniim.ru

В соответствии с требованиями Приказа Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2905¹ (вступил в силу 01.01.2021 г.) решение о внесении изменений в сведения в части срока действия утвержденного типа стандартных образцов (далее – СО) принимает Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) на основании заявления правообладателя² утвержденного типа СО. К заявлению прилагается заключение по результатам рассмотрения конструкторской, технологической и (или) технической документации стандартного образца, подтверждающее, что изменения в конструкторскую, технологическую и (или) техническую документацию СО не вносились и сведения об утвержденном типе СО, содержащиеся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений, соответствуют технической документации СО. Заявление при внесении изменений в сведения в части срока действия утвержденного типа СО подается не менее, чем за 30 рабочих дней до окончания срока действия утвержденного типа стандартных образцов.

Решение о внесении изменений в сведения об утвержденном типе стандартных образцов принимается Росстандартом в форме приказа с продлением срока действия на последующие 5 лет с даты окончания действия утвержденного типа СО.

СО утвержденного типа, в сведения о которых внесены изменения в части срока действия СО в первой половине 2021 года, представлены в таблице.

¹ Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2905 «Об утверждении порядка проведения испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа, порядка утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений, внесения изменений в сведения о них, порядка выдачи сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, формы сертификатов об утверждении типа стандартных образцов или типа средств измерений, требований к знакам утверждения типа стандартных образцов или типа средств измерений и порядка их нанесения»

² Для СО серийного производства, тип которых утвержден до вступления в силу указанного приказа, заявление подает производитель/изготовитель СО. Для СО единичного производства, тип которых утвержден до вступления в силу вышеуказанного приказа, заявление подает юридическое лицо или индивидуальный предприниматель, осуществляющие разработку, ввоз на территорию Российской Федерации, продажу на территории Российской Федерации или использование СО данного.

Таблица 1. Перечень СО утвержденных типов, в сведения о которых были внесены изменения в части срока действия утвержденного типа СО

Регистрационный номер СО	Наименование СО	Производство СО	Действует до
<i>Приказ Росстандарта № 845 от 25.05.2021 г.</i>			
ГСО 1147-92П	СО состава стали легированной типа 12Х2Н4А (С19)	серийное	20.06.2026
ГСО 1379-91П	СО состава сплава на никелевой основе типа Н70МФВ (Н10)	серийное	20.06.2026
ГСО 1477-88П	СО состава стали легированной типа 55С2 (С15)	серийное	20.06.2026
ГСО 1479-91П	СО состава сплава на никелевой основе типа ХН62МВКЮ (Н13)	серийное	20.06.2026
ГСО 2057-87П	СО состава концентрата железорудного (Р1)	серийное	20.06.2026
ГСО 3494-86	СО состава окатышей железорудных (Р22)	серийное	20.06.2026
ГСО 6043-91	СО состава окатышей железованадиевых (Р23)	серийное	20.06.2026
ГСО 6499-92/ 6501-92	СО состава сплавов прецизионных типов 29НК, 33НК, 29НК-1 (комплект СО НГ15-НГ17)	серийное	20.06.2026
ГСО 10780-2016	СО массовой доли углерода и серы в стали (ИСО 6)	серийное	20.06.2026
<i>Приказ Росстандарта № 846 от 25.05.2021 г.</i>			
ГСО 10767-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей бензол, метил-, этил- и винилбензол, диметилбензолы (БЛ-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
ГСО 10768-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей инертные, постоянные газы (ИП-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
ГСО 10769-2016	СО состава искусственной газовой смеси с кислородсодержащими и азотсодержащими газами (КА-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
ГСО 10770-2016	СО состава искусственной газо-жидкостной смеси, содержащей углеводороды (СЖ-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
ГСО 10771-2016	СО состава искусственной газовой смеси с серосодержащими газами (СС-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
ГСО 10772-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УВ-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
ГСО 10773-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей углеводородные газы (УГ-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
ГСО 10774-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей химически активные газы (ХА-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
ГСО 10775-2016	СО состава искусственной газовой смеси, содержащей хладоны (ХЛ-ВНИИМ-ЭС)	серийное	25.05.2026
<i>Приказ Росстандарта № 1116 от 28.06.2021 г.</i>			
ГСО 9307-2009	СО состава газовой смеси природного магистрального газа (ГСО-ПГМ-6)	серийное	17.07.2026

Регистрационный номер СО	Наименование СО	Производство СО	Действует до
ГСО 6690-93/ 6692-93	СО состава водных растворов ионов кадмия (комплект №1К)	серийное	17.07.2026
ГСО 6693-93/ 6695-93	СО состава водных растворов сульфат-ионов (комплект №4А)	серийное	17.07.2026
ГСО 7015-93/ 7017-93	СО состава водных растворов ионов аммония (комплект №15К)	серийное	17.07.2026
ГСО 7205-95/ 7207-95	СО состава водных растворов ионов титана (IV) (комплект №13К)	серийное	18.07.2026
ГСО 7854-2000	СО состава раствора ионов алюминия (42К)	серийное	18.07.2026
ГСО 8032-94/ 8034-94	СО состава водных растворов ионов железа (III) (комплект №5К)	серийное	17.07.2026
ГСО 8065-94/ 8067-94	СО состава водных растворов ионов кальция (комплект №19К)	серийное	18.07.2026
ГСО 8089-94/ 8091-94	СО состава водных растворов ионов кобальта (комплект №8К)	серийное	18.07.2026
ГСО 8092-94/ 8094-94	СО состава водных растворов ионов калия (комплект №18К)	серийное	18.07.2026
ГСО 7389-97	СО состава раствора сероводорода	серийное	18.07.2026
ГСО 8068-94	СО состава цетилпиридиния хлористого	серийное	17.07.2026
ГСО 10789-2016	СО состава диаммофоски (СО-ФАЧ)	серийное	15.07.2026
ГСО 8678-2005	СО состава почвы, загрязненной нефтепродуктами	серийное	17.07.2026
ГСО 9308-2009	СО состава 2R3R-дигидрокверцетина (2R3R-ДГК-ДИОД)	серийное	17.07.2026
<i>Приказ Росстандарта № 1125 от 28.06.2021 г.</i>			
ГСО 9937-2011	СО состава, поверхностной плотности и толщины нанопокр- тия пермаллоя на кремнии (НПК-100 СО УНИИМ)	серийное	30.08.2026
<i>Приказ Росстандарта № 1126 от 28.06.2021 г.</i>			
ГСО 9936-2011	СО состава, поверхностной плотности и толщины нанопокр- тия пермаллоя на кремнии (НПК-40 СО УНИИМ)	серийное	30.08.2026
<i>Приказ Росстандарта № 1131 от 29.06.2021 г.</i>			
ГСО 10815-2016	СО минерального состава воды природной (МСВ М)	серийное	26.09.2026



ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ И ЧИТАТЕЛЕЙ

Журнал «Эталоны. Стандартные образцы» до 2020 года издавался под названием «Стандартные образцы».

Журнал «Эталоны. Стандартные образцы» имеет тематическую направленность и публикует результаты фундаментальных и прикладных исследований в области метрологии и смежных наук, связанных с вопросами стандартных образцов на территории Российской Федерации и за рубежом.

Приоритетные задачи и направления журнала состоят в создании открытой площадки для обмена научной информацией, отражающей научные взгляды, результаты и достижения фундаментальных и прикладных исследований.

Журнал принимает к публикации передовые и оригинальные статьи, материалы аналитического, научно-исследовательского, научно-методического, консультативного и информационного характера; переводы статей, опубликованных в зарубежных журналах (при согласии правообладателя на перевод и публикацию); обзоры; комментарии и отчеты о мероприятиях.

В журнале может быть опубликован любой автор, независимо от места проживания, национальности и наличия ученой степени, представивший ранее не опубликованный материал, не предназначенный к одновременной публикации в других изданиях. Прием статей для публикации в журнале осуществляется в постоянном режиме.

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ЖУРНАЛА:

Передовая статья

- Научно-методические подходы, концепции

Оригинальные статьи

- Эталоны
- Разработка, производство стандартных образцов
- Применение стандартных образцов
- Сличения стандартных образцов
- Современные методы анализа веществ и материалов

Методические материалы. Нормативы. Стандарты. Международные стандарты.

Переводы

Материалы конференций

Информация. Новости. События

Журнал осуществляет научное рецензирование («двустороннее слепое») всех поступающих в редакцию материалов с целью экспертной оценки.

Все рецензенты являются признанными специалистами по тематике рецензируемых материалов. Рецензии хранятся в издательстве и редакции в течение 5 лет.

Редакция журнала направляет авторам представленных материалов копии рецензий или мотивированный отказ в публикации.

Редакция журнала направляет копии рецензий в Министерство образования и науки Российской Федерации при поступлении соответствующего запроса.

Журнал придерживается стандартов редакционной этики в соответствии с международной практикой редактирования, рецензирования, издания и авторства научных публикаций и рекомендациями Комитета по этике научных публикаций.

Статьи, содержащие результаты диссертационных работ, публикуются вне очереди.

Плата за публикацию статей не взимается. Авторский гонорар не выплачивается. Автор статьи, разместивший материалы, получает печатный экземпляр журнала и дополнительную электронную версию статьи.

За достоверность информации, опубликованной в статьях и рекламных материалах, а также за то, что в материалах не содержится данных, не подлежащих открытой публикации, ответственность несут авторы и рекламодатели. Точка зрения редакции может не совпадать с мнением авторов.

Журнал входит:
в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по группе специальностей 05.11.00 – приборостроение, метрология и информационно-измерительные приборы и системы;
Международный справочник научных изданий Ulrichsweb Global Serials Directory;
Базы данных Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН)

Журнал индексируется и архивируется в:
Российской государственной библиотеке;
Российском индексе научного цитирования (РИНЦ);
электронной библиотеке «КиберЛенинка»

Журнал является членом Cross Ref.

Материалы журнала доступны по лицензии
Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная.



INFORMATION FOR AUTHORS AND READERS OF THE JOURNAL

Journal «Measurement standards. Reference materials» until 2020 was published under the name «Reference materials».

«Measurement standards. Reference materials» has a thematic focus and publishes results of basic and applied research of specialists working in the sphere of metrology and interdisciplinary sciences related to the issues of reference materials on the territory of the Russian Federation and abroad.

Priority tasks and areas of the journal consist in creating an open platform for the exchange of scientific information reflecting scientific views, results and achievements of basic and applied research of specialists working in the sphere of metrology and interdisciplinary sciences related to the issues of reference materials, as well as promotion of issues related to reference materials as a technical, regulatory and guidance base necessary for assuring uniformity and accuracy of measurements, related to issues of development and implementation of new standards for units of physical quantities, as well as issues related to standard samples of the composition and properties of substances and materials in the Russian Federation and abroad.

The published materials correspond to the group of specialties:

05.11.00 – instrument making, metrology and information-measuring instruments and systems;

on the following topics:

- methods of chemical analysis (chemical and physico-chemical methods, atomic and molecular spectroscopy, chromatography, x-ray spectroscopy, mass spectrometry, nuclear-physical methods of analysis, etc.);
- analytical instruments;
- mathematical support for chemical analysis;
- metrological assurance of chemical analysis;
- creating new scientific, technical, regulatory and guidance solutions ensuring enhancement of product quality;
- conducting basic scientific research into discovery and use of new physical effects in order to create new and perfect existing measurement methods and instruments of the highest accuracy;
- perfecting the system of measurement uniformity assurance in the country;
- developing and implementing new state measurement standards of measurement units allowing to increase uniformity and accuracy of measurements considerably.

The journal accepts for publication editorials and original articles, analytical, scientific and research, scientific and methodological materials, as well as materials intended for consultation and information; translations of published articles from foreign journals (with the consent of the right holder for the translation and publication); reviews; commentaries and event reports.

Any author who submits a manuscript that has not been published before and that is not intended for simultaneous publication in other periodicals can be published in the journal irrespective of the author's place of residence, nationality and having an academic degree or not. Reception of articles for publication in the journal is implemented on an ongoing basis.

SECTIONS:

Editorial

- Scientific and methodological approaches, concepts

Original papers

- Development, production of reference materials
- Use of reference materials

- Measurement standards
- Comparisons of reference materials
- Modern methods of analyzing substances and materials

Guidance papers

Norms. Standards

International standards

Translations

Conference proceedings

Info. News. Events

For complex expert evaluation, all manuscripts undergo «double-blind» review.

All reviewers are acknowledged experts in areas they are responsible for. Reviews are stored in the publishing house and the editorial office for 5 years.

The editorial staff sends the authors of the submitted materials copies of reviews or a substantiated refusal.

The editorial staff of the journal forwards copies of reviews to the Ministry of Education and Science of the Russian Federation by request.

The journal follows the standards of editorial ethics in line with the international practice of editing, reviewing, publishing, authorship of scientific publications and recommendations of the Committee on Publication Ethics.

Papers containing results of thesis works are published on a priority basis.

There is no publication or royalty fee.

An author who submitted a paper gets a printed version of the journal and an extra electronic version of the paper.

Authors and advertisers bear responsibility for the reliability of information in the published papers and advertising materials, as well as for the absence of data in the materials that are not subject to open publication.

The opinions expressed by authors in the journal do not necessarily reflect those of the editorial staff.

The journal is a part of the list of Russian reviewed scientific journals in which main scientific results of doctorate and candidate thesis works should be published.

International directory of scientific publications

Ulrichsweb Global Serials Directory;

The database of the All-Russian Institute for Scientific and Technical Information of the Russian Academy of Sciences (VINITI RAS)

The journal is indexed and archived in:

the Russian State Library

Russian Science Citation Index (RSCI)

electronic library «CyberLeninka»

The journal is a member of Cross Ref

The materials of the journal are available under
Creative Commons «Attribution» 4.0 license.



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

С целью повышения качества рукописей, публикуемых в журнале, и их соответствия международным требованиям, предъявляемым к научным публикациям, редакционная коллегия журнала просит авторов соблюдать правила, представленные ниже.

В журнале «Эталоны. Стандартные образцы» публикуются передовые и оригинальные статьи, материалы аналитического, научно-исследовательского, научно-методического, консультативного и информационного характера; переводы статей, опубликованных в зарубежных журналах (при согласии правообладателя на перевод и публикацию); обзоры; комментарии и отчеты о мероприятиях.

Не допускается направление в редакцию уже опубликованных статей или статей, отправленных на публикацию в другие журналы.

Мониторинг несанкционированного цитирования осуществляется с помощью системы «Антиплагиат».

Журнал приветствует статьи, имеющие потенциально высокий импакт-фактор и/или содержащие материал о значительных достижениях в указанных направлениях.

Условия опубликования статьи:

- представляемая для публикации статья должна быть ранее нигде не опубликованной, актуальной, обладать новизной, содержать постановку задач (проблем), описание основных результатов исследования, полученных автором, выводы;
- соответствовать правилам оформления, представленным ниже (а также на сайте журнала);
- с авторов плата за публикацию не взимается, авторское вознаграждение не выплачивается;
- статьи, содержащие результаты диссертационных работ, публикуются вне очереди.

Правила предоставления статьи

- статья направляется в редакцию журнала по адресу: 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им Д.И. Менделеева», главному редактору и на e-mail: uniim@uniim.ru;
- статья представляется в бумажном виде и на электронном носителе (по e-mail или на диске) в формате Microsoft Word. Бумажный вариант должен полностью соответствовать электронному;
- текст статьи тщательно вычитывается и подписывается автором(ами), который(е) несет(ут) ответственность за научно-теоретический уровень публикуемого материала;
- при подаче статьи в редакцию автор соглашается с положениями лицензионного договора, размещенного на сайте журнала.

Правила оформления статьи

При наборе статьи рекомендуется учитывать следующее:

1. Шрифт – Times New Roman, размер – 12 пт, межстрочный интервал – одинарный, форматирование – по ширине; все поля – по 20 мм, нумерация страниц обязательна. Объем статьи – до 20 страниц формата А4 (если статья превышает этот объем, то редакция вправе опубликовать статью частями,

в 2 номерах). Особое внимание следует уделить качеству перевода метаданных статьи на английский язык. Желательно, чтобы перевод был выполнен носителем английского языка.

2. Необходимо указать УДК (<http://www.udk-codes.net>).

3. Заголовок статьи лаконично (не более 10 слов) и точно отражает содержание статьи, тематику и результаты проведенного научного исследования.

Приводится на русском и английском языках.

4. Аффiliation авторов. И.О.Ф. автора; полное наименование организации (сокращенное наименование организации), г. Город, Российская Федерация; ORCID; e-mail.

Очередность упоминания авторов напрямую зависит от их вклада в выполненную работу. Первым указывается автор, внесший наибольший вклад. При формировании перечня авторов необходимо соблюдать этические нормы соавторства, разработанные COPE (Committee on Publishing Ethics, <http://publicationethics.org>) (см. главу 4).

5. Аннотация на русском языке: выполняет функцию расширенного названия статьи и представляет ее содержание. Включает в себя основные разделы: Введение; Материалы и методы; Результаты исследования; Обсуждение и заключение.

Аннотация на английском языке, Abstract, информирует читателя об основных положениях статьи. Кратко обобщает исходные данные, цель, методы, результаты, выводы и область применения результатов всей работы. Abstract состоит из 200–250 слов. Abstract четко обозначает следующие составные части: Introduction; materials and methods; results; Discussion and Conclusion.

6. Ключевые слова (8–12 слов / фраз) являются поисковым образом научной статьи. В связи с этим они отражают основные положения, достижения, результаты, терминологию научного исследования. Приводятся на русском и английском языках.

7. Благодарности. В этом разделе упоминаются люди, помогавшие автору подготовить настоящую статью; организации,

оказавшие финансовую поддержку. Хорошим тоном считается выражение благодарности анонимным рецензентам. Приводятся на русском и английском языках.

8. Основной текст статьи излагается на русском или английском языках и содержит следующие обязательные разделы:

1) Введение – постановка научной проблемы, ее актуальность, связь с важнейшими задачами, которые необходимо решить, значение для развития определенной отрасли науки или практической деятельности.

2) Обзор литературы. Описываются основные (последние по времени) исследования и публикации, на которые опирается автор; современные взгляды на проблему; трудности при разработке данной темы; выделение нерешенных вопросов в пределах общей проблемы, которым посвящена статья.

3) Материалы и методы. В данном разделе описываются процесс организации эксперимента, примененные методики, использованная аппаратура; даются подробные сведения об объекте исследования; указывается последовательность выполнения исследования и обосновывается выбор используемых методов (наблюдение, опрос, тестирование, эксперимент, лабораторный опыт и т. д.).

4) Результаты исследования. Это основной раздел, цель которого при помощи анализа, обобщения и разъяснения данных доказать рабочую гипотезу (гипотезы). Результаты исследования излагаются кратко, но при этом содержат достаточно информации для оценки сделанных выводов. Также обосновывается, почему для анализа были выбраны именно эти данные. Все названия, подписи и структурные элементы графиков, таблиц, схем и т. д. оформляются на русском и английском языках.

5) Обсуждение и заключение. В заключении суммируются результаты осмысления темы, делаются выводы, обобщения и рекомендации, вытекающие из работы, подчеркивается их практическая значимость, а также определяются основные направления для дальнейшего исследования в этой области.

6) Благодарности. В этом разделе упоминаются люди, помогавшие автору подготовить настоящую статью; организации, оказавшие финансовую поддержку. Хорошим тоном считается выражение благодарности анонимным рецензентам. Приводятся на русском и английском языках.

7) Вклад соавторов. В конце рукописи рекомендуется включить примечание, в котором разъясняется фактический вклад каждого соавтора в выполненную работу. Приводится на русском и английском языках.

9. Библиографическое описание документов оформляется в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.5–2008. Ссылаться нужно в первую очередь на оригинальные источники из научных журналов, включенных в глобальные индексы цитирования. Желательно использовать 20–40 источников. Из них за последние 3 года – не менее 50 %, иностранных – не менее

пяти источников, самоцитирование – не более трех источников. Следует указать DOI или адрес доступа в сети «Интернет». Оформляется на русском и английском языках.

10. Аффiliation авторов. Ф.И.О. (полное), ученое звание, должность, организация(-и), адрес организации(-й) (требуется указать все места работы автора, в которых выполнялись исследования (постоянное место, место выполнения проекта и др.)), ORCID, электронная почта, телефон, почтовый адрес для отправки авторского экземпляра. Приводится на русском и английском языках.

Правила рецензирования статьи

В журнале «Эталон. Стандартные образцы» принято «двойное слепое» (рецензент и автор не знают имен друг друга) рецензирование статей. Рецензент на основании анализа статьи принимает решение рекомендовать статью к публикации (без доработки или с доработкой) или статью отклонить. В случае несогласия автора статьи с замечаниями рецензента его мотивированное заявление рассматривается редакционной коллегией.

Политика редакции

Политика редакционной коллегии журнала базируется на современных юридических требованиях в отношении клеветы, авторского права, законности и плагиата, поддерживает Кодекс этики научных публикаций, сформулированный Комитетом по этике научных публикаций, и строится с учетом этических норм работы редакторов и издателей, закрепленных в Кодексе поведения и руководящих принципах наилучшей практики для редактора журнала и Кодексе поведения для издателя журнала, разработанных Комитетом по публикационной этике (COPE).

Допускается свободное воспроизведение материалов журнала в личных целях и свободное использование в информационных, научных, учебных и культурных целях в соответствии со ст. 1273 и 1274 гл. 70 ч. IV Гражданского кодекса РФ и лицензией Creative Commons CC BY 4.0. Иные виды использования возможны только после заключения соответствующих письменных соглашений с правообладателем.

Электронные версии статей размещаются на сайтах: журнала «Эталон. Стандартные образцы», Российской государственной библиотеки, Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU, электронной библиотеки «КиберЛенинка».

Журнал распространяется платно по подписке в редакции или через подписные агентства.

Технический секретарь: Тараева Наталия Сергеевна, тел.: +7 (343) 350-72-42,

e-mail: taraeva@uniim.ru, uniim@uniim.ru

www.rmjournal.ru

© «Эталон. Стандартные образцы», 2021

INFORMATION FOR AUTHORS

In order to improve the quality of manuscripts published in the journal and their compliance to the international requirements set for scientific publications, the editorial board of the journal asks the authors to observe the rules provided below.

The journal «Measurement standards. Reference materials» publishes editorials and original articles, analytical, scientific and research, scientific and methodological materials, as well as materials intended for consultation and information; translations of published articles from foreign journals (with the consent of the right holder for the translation and publication); reviews; commentaries and event reports.

Submission of a paper that has been previously published or submitted for publication to other journals is not permitted.

Monitoring of unauthorized citations is provided by «Anti-plagiarism» service.

The journal gives preference to the articles with potentially high impact factor and/or containing significant advances in the indicated areas of science.

Conditions for paper publication

- the paper submitted for publication must not have been previously published, must be relevant, have a new element, a problem statement, description of main results of the study, obtained by the author, conclusions;
- the paper submitted for publication must comply with the rules of formatting given below or on the website of the journal;
- there is no publication or royalty fee;
- papers containing results of thesis works are published on a priority basis.

Paper submission rules

- the paper is submitted to the editorial office of the journal to the address: for Chief Editor «UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology», 4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation, or for Executive Secretary by e-mail: taraeva@uniim.ru;
- the paper is submitted in paper form and on electronic media (via e-mail or on disc) Microsoft Word format. The paper version must fully match the electronic version;
- the text of the paper must be proofread thoroughly and signed by the author(s) who is(are) responsible for the scientific and theoretical level of the material being published;
- upon submission of the paper to the editorial staff, the author accepts provisions of the license contract posted on the website of the journal.

Paper formatting rules

The following points should be taken into consideration when typing the paper:

1. Font – Times New Roman, 12-point font size, line spacing – single line, indenting – justified; all margins – 20 mm each, page numbering is required. The paper shouldn't exceed the volume of 20 A4 pages (if the paper exceeds this limit, the editorial staff has the right to divide the paper for publication in two issues).
2. The title of the paper should be short (not more than

10 words) and informative and should cover the paper contents, the subject-matter and results of the conducted scientific study. The title is to be provided in Russian and English.

3. Affiliation of authors. Full name of the author; full name of the organization (abbreviation for the organization), town/city, the Russian Federation; ORCID; e-mail.

4. The order in which authors are mentioned depends directly on their contribution to the performed work. The first to be indicated is the author who has made the largest contribution. When making a list of authors, it is necessary to comply with ethical standards pertaining to co-authorship norms established by COPE (the Committee on Publication Ethics, <http://publicationethics.org>) (see Chapter 4).

5. The Abstract in English (hereinafter referred to as Abstract) informs the reader about main provisions of the article. The abstract states briefly the input data, the aim, methods, results, conclusions and the field of application for the results of the whole work. The Abstract consists of 200–250 words. It consists of 4 distinct parts: *Introduction; materials and methods; results; Discussion and Conclusions*.

6. Keywords (8–12 words/phrases) constitute the searchcase of a scientific paper. For this reason, they should reflect basic statements, achievements, results and terminology of the study. They are to be provided in Russian and English.

7. Acknowledgements. This section should contain a reference to people who helped the author to prepare the present paper, organizations that provided financial support. It is considered good form to express gratitude to anonymous reviewers. The acknowledgements are to be provided in Russian and English.

8. The main body of the article should be presented in Russian or in English and contains the following compulsory sections:

1) Introduction is a definition of the scientific problem, its relevance, its connection with the chief tasks to be solved, its importance for the development of a definite area of science or for practical activities.

2) Literature review. It is necessary to describe the principal (most recent) studies and publications relied upon by the author; modern views on the issue; difficulties in the development of the subject; the allotment of the outstanding issues within the general problem of the article.

3) Materials and methods. This section describes the process of the experiment, procedures and equipment used; provides detailed information about the object of research; indicates the sequence of conducting research and justifies the choice of the methods used (observation, survey, test, experiment, laboratory test, etc.).

4) Results. This is the main section, which aims to prove a working hypothesis (or hypotheses) by analysis, synthesis and data clarification. The study results should be presented briefly, but at the same time contain enough information for the evaluation of conclusions made by the author. The choice of these data should be justified as well. All titles, signatures, and structural elements of graphs, tables, charts etc. should be in Russian and in English.

5) Discussion and conclusion. The conclusion contains results of reflection on the given topic, generalizations and recommendations resulting from the work, their practical significance is emphasized. Also, main directions for further research in this area are indicated.

6) Acknowledgements. This section should contain a reference to people who helped the author to prepare the present paper, organizations that provided financial support. It is considered good form to express gratitude to anonymous reviewers. The acknowledgements are to be provided in Russian and English.

7) Authors' contributions. At the end of the manuscript, authors should explain in the notes the actual contribution of each co-author to the work performed. It is to be provided in Russian and English.

9. Bibliography entries for documents should be drawn up according to GOST R 7.0.5–2008.

One should primarily refer to original sources from scientific journals included into global citation indexes.

It is advisable to refer to 20–40 sources. Out of them: not less than 50% must be published within the past 3 years, not less than 5 sources should be foreign and not more than 5 sources should be self-citations. DOI or URL should be indicated. The bibliography is to be provided in Russian and English.

10. Affiliation of authors. Full name, academic title, position held, the name of the organization(s), the address of the organization(s)

(all the places where the author's study was conducted are to be indicated (permanent place, place where the project took place, etc.)), ORCID ID, e-mail, phone number, postal address for delivery of the author's copy. This information is to be provided in Russian and English.

Paper review rules

The journal «Measurement standards. Reference Materials» uses double-blind review (the reviewer and the author do not know each other's names).

A reviewer analyses an article and decides whether to recommend it for publication (after revision of without it), or to refuse it. In case of noncompliance of the author with the comment of the reviewer, his motivated statement is considered by the editorial board.

Editorial Staff policy

The Editorial Staff's policy is based on modern legal requirements concerning libel, copyright, legitimacy, plagiarism and supports Academic Periodicals Ethical Codex stated by the Committee on Publication Ethics and it is formed taking into account standards of ethics of editors' and publishers' work established by Code of Conduct and Best Practice Guidelines for Journal Editors and Code of Conduct for Journal Publishers, developed by the Committee on Publication Ethics (COPE).

Free recall of journal's material is allowed for personal purposes. Free use is permitted for informational, academic, educational and cultural purposes in compliance with paragraphs 1273 and 1274 of chapter 70, part IV of Civil Codex of Russia and license Creative Commons CC BY4.0. Other types of use are possible only after making agreements in writing with the copyright holder.

Electronic versions of papers are posted on the websites of the journal «Measurement standards. Reference materials»; the Russian State Library; the Scientific Electronic Library eLIBRARY.RU; the Electronic Library CyberLeninka.

The journal is distributed by paid subscription at the editorial office or through subscription agencies.

Executive Secretary – Natalia S. Taraeva,
tel.: +7 (343) 350-72-42,
e-mail: taraeva@uniim.ru, uniim@uniim.ru
www.rmjournal.ru

© «Measurement standards. Reference materials», 2021

