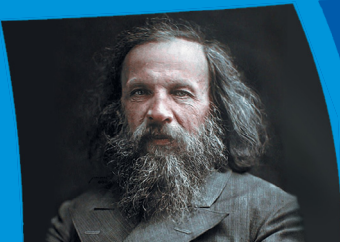


ISSN 2687-0886

ЭТАЛОНЫ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Том Vol. **17**

№ **4**
2021



**Measurement standards
Reference materials**

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Эталоны

Чернышенко А. А., Каменских Ю. И. **5** Вакуумная система Ватт-весов: аспекты разработки

Стандартные образцы

Матвеева И. Н., Толмачев В. В. **13** Разработка стандартных образцов для обеспечения прослеживаемости измерений механических напряжений акустическим видом неразрушающего контроля

Громов А. А., Жанжора А. П.,
Коваленко О. И. **23** Применение стандартных образцов поглощенной дозы при валидации процессов радиационной стерилизации медицинских изделий и обработки пищевой продукции

Шаталов К. В., Власенкова Л. А. **33** Метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив

Ступакова Г. А., Игнатьева Е. Э.,
Деньгина С. А., Щиплецова Т. И.,
Митрофанов Д. К., Ветрова Е. Ю.,
Холяева О. В. **47** Исследование долговременной стабильности стандартных образцов почв

Современные методы анализа веществ и материалов

Собина Е. П., Собина А. В.,
Шимолин А. Ю., Табатчикова Т. Н.,
Лебедева Е. Л., Мигаль П. В.,
Крашенинина М. П. **65** Применение прямого и косвенного способа определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флюотационном

Вопросы ведения государственного реестра утвержденных типов стандартных образцов

Суслова В. В. **85** Сведения о новых типах стандартных образцов

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 30.12.2021.
Дата выхода в свет 14.01.2022.
Формат 80×108 1/16. Печать офсетная.
Бумага ВХИ. Усл. печ. л. 10,08.
Тираж 200 экз. Заказ № 14660.

© «Эталоны. Стандартные образцы», 2021

ORIGINAL PAPERS

Measurement Standards

Chernyshenko A. A., Kamenskikh Yu. I. **5** Vacuum system of watt-balance: development aspects

Reference Materials

Matveeva I. N., Tolmachev V. V. **13** Engineering of reference materials for providing traceability of measurements of mechanical stresses by acoustic type of nondestructive check

Gromov A. A., Zhanzhora A. P., Kovalenko O. I. **23** Application of certified reference materials of absorbed dose for process validation of irradiation of medical supplies and food products

Shatalov K. V., Vlasenkova L. A. **33** Method of composition justification of reference materials of motor fuels performance properties

Stupakova G. A., Ignatyeva E. E., Dengina S. A., Shchipletsova T. I., Mitrofanov D. K., Vetrova E. I., Kholiaeva O. V. **47** Study of long-term stability of reference materials of soils

Contemporary Methods of Matters and Materials Analysis

Sobina E. P., Sobina A. V., Shimolin A. Iu., Tabatchikova T. N., Lebedeva E. L., Migal P. V., Krasheninina M. P. **65** Application of direct and indirect methods for determining the mass fraction of the main component in flotation potassium chloride

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. **85** Data on new reference materials approved in 2021

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: 30.12.2021.

Date of publication: 14.01.2022.

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

Royal paper. Conventional printed sheets 10,08.

Number of copies 200. Order No 14660.

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, директор 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 the 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,
D.I. Mendeleyev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russian Federation

EDITORIAL TEAM

Egor P. Sobina

D. Sc. (Eng.), Director, UNIIM - Affiliated Branch of the D.I. Mendeleyev
Institute for Metrology,
Ekaterinburg, Russian Federation

Olga N. Kremleva

Department Head, 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, 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

■ ЭТАЛОНЫ / MEASUREMENT STANDARDS

DOI: 10.20915/2077-1177-2021-17-4-5-12

УДК 006.91:531.751.3:53.089.68

ВАКУУМНАЯ СИСТЕМА ВАТТ-ВЕСОВ: АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ

© А. А. Чернышенко, Ю. И. Каменских

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»

(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

e-mail: vacuum@vniim.ru, Y. I. Kamenskikh@vniim.ru

Поступила в редакцию – 28 августа 2021 г., после доработки – 10 октября 2021 г.

Принята к публикации – 29 октября 2021 г.

В статье рассматриваются вопросы, связанные с разработкой вакуумной системы Ватт-весов для создаваемого первичного эталона килограмма РФ. Авторы, опираясь на общепринятые методики расчета вакуумных систем, приводят перечень необходимых данных для разработки вакуумной системы создаваемого эталона килограмма РФ. В статье показаны основные этапы теоретических и практических научно-исследовательских работ, проведенных во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» с использованием вакуумного компаратора ССЛ 1007 из состава государственного первичного эталона единицы массы – килограмма ГЭТ 3–2020, направленных на разработку вакуумной системы создаваемого эталона килограмма – Ватт-весов. Приведены результаты исследований, которые позволяют выполнить разработку вакуумной системы Ватт-весов.

Ключевые слова: государственный первичный эталон, единица массы, килограмм, вакуумный компаратор, Ватт-весы, методики расчета вакуумных систем, вакуумные измерения

Ссылка при цитировании:

Чернышенко А. А., Каменских Ю. И. Вакуумная система Ватт-весов: аспекты разработки // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17 № 4. С. 5–12. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-4-5-12>.

For citation:

Chernyshenko A. A., Kamenskikh Yu. I. Vacuum system of Watt-balance: development aspects. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(4): 5–12. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-4-5-12> (In Russ.).

VACUUM SYSTEM OF WATT-BALANCE: DEVELOPMENT ASPECTS

© Alexander A. Chernyshenko, Yuriy I. Kamenskikh

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM), Saint Petersburg, Russian Federation
e-mail: vacuum@vniim.ru, Y. I. Kamenskikh@vniim.ru

Received – 28 August, 2021. Revised – 10 October, 2021.

Accepted for publication – 29 October, 2021.

This paper considers issues related to the development of the vacuum system of Watt-balance for the newest Russian Federation primary standard of the kilogram. The authors give a list of the necessary data for the development of the vacuum system of the newest Russian Federation kilogram mass standard, relying on the generally accepted methods of vacuum systems calculation. This paper shows the main stages of theoretical and practical research work conducted in D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM) with the use of the vacuum mass comparator Sartorius CCL 1007 from the composition of the state primary measurement standard of mass unit – kilogram GET 3–2020, aimed at developing a vacuum system for the newest standard of the kilogram – Watt-balance. The presented results of the research allow for the development of the vacuum Watt-balancing system.

Keywords: state primary measurement standard, mass unit, kilogram, vacuum mass comparator, watt-balance, calculation methods for vacuum systems, vacuum measurements

Введение

В настоящий момент времени метрологи различных стран сосредоточили свои усилия на создании первичных эталонов, работающих на новых принципах измерений, которые опираются на фундаментальные физические константы. Прежде всего это связано с пересмотром системы единиц СИ, произошедшим в 2018–2019 гг. [1]. По результатам работы XXVI Генеральной конференции по мерам и весам¹ 20 мая 2019 г. вступили в действия новые определения таких физических величин, как ампер, килограмм, кельвин и моль. Следует отметить тот факт, что многие метрологически развитые страны (США [2], Франция [3], Великобритания [4], Южная Корея [5] и другие [6]) готовились к этому событию и уже имели национальные эталоны, которые соответствуют принятым определениям. В России также приступили к работам, связанным с созданием новейших первичных эталонов. Так, например, во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» в настоящий момент ведутся научно-исследовательские работы, направленные на создание новейшего первичного эталона килограмма РФ. В соответствии с новой концепцией,

единицу массы будут определять через постоянную Планка, используя уже имеющиеся эталонные значения длины и времени. В этом и состоит отличие определения «нового» килограмма от «старого», который определялся как единица массы, равная массе международного прототипа килограмма, хранимого в Международном бюро мер и весов во Франции. С целью реализации нового определения килограмма во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» были проведены исследовательские работы, направленные на создание Ватт-весов². Подобные весы в качестве первичных эталонов единицы массы эксплуатируются в таких странах, как США, Франция и ряде других [2–6]. Отметим, что взвешивание при помощи Ватт-весов производится в вакууме, а значит, задача проектирования и разработки вакуумной системы Ватт-весов является важной и актуальной. Качество разработки любой вакуумной системы, прежде всего, зависит от качества выполненного расчета и исходных

¹ Resolution 1 of the 26th CGPM (2018) // Bureau International des Poids et Mesures [website]. URL: <https://www.bipm.org/en/committees/cg/cgpm/26–2018/resolution-1>

² Ватт-весы, или весы Киббла – электромеханический прибор, предназначенный для установления соотношения между электрической мощностью и массой. Использовались с середины 1970-х гг. для измерения величины постоянной Планка, в настоящий момент времени используются для определения килограмма. Весы посмертно были названы в честь изобретателя Б. Киббла.

данных для него: необходимая степень вакуума, время выхода на рабочий режим, материалы, используемые в вакуумной системе, и др.

Примечательно, что данные для расчета вакуумной системы на основании изученных публикаций получить невозможно, поскольку эти публикации призваны ознакомить читателя с достижениями в области измерений массы, а не с этапами проектирования вакуумных систем. Как следствие, в большинстве публикаций, посвященных новейшим эталонам, отсутствует информация о требованиях к вакуумной системе и необходимых для расчета вакуумной системы данных. Поэтому на данном этапе авторами была определена основная цель работы – определение исходных данных, необходимых для проектирования и расчета вакуумной системы разрабатываемого эталона килограмма РФ.

Теоретические аспекты проектирования вакуумных систем

В настоящий момент разработка и проектирование различных вакуумных систем в большинстве случаев являются инженерными и конструкторскими задачами. На сегодняшний день существует ряд общепринятых и опробованных методик расчета и проектирования вакуумных систем, таких как:

- традиционная методика расчета, базирующаяся на использовании усредненных параметров состояния разреженного газа [7, 8];

- метод угловых коэффициентов, при котором рассматривается поведение разреженного газа с позиций диффузного рассеяния равновесного потока газа стенками вакуумной системы, что позволяет провести формальную аналогию между уравнениями переноса молекулярных масс и лучистой энергии, а также широко использовать хорошо разработанный аппарат теории лучистого теплообмена для решения задач вакуумной техники [8–10];

- вероятностный метод, или метод статистических испытаний (метод Монте-Карло), суть которого состоит в моделировании некоторой случайной величины путем прослеживания большого количества траекторий молекул газа [8–10];

- интегрально-кинетический метод, предполагающий преобразование кинетических уравнений динамики разреженного газа в интегральную форму, которые имеют простой вид для молекулярного режима течения газа [9];

- метод эквивалентных поверхностей, состоящий в упрощении анализируемой вакуумной системы путем замены отдельных ее элементов некоторыми

поверхностями, газокинетически эквивалентными замещаемым элементам [9, 10].

Согласно этим методикам, для проекторочного расчета любой вакуумной системы необходимо иметь такие входные данные:

- принципиальная схема вакуумной системы;
- используемые в вакуумной системе материалы;
- количество и размеры фланцев для присоединяемого к вакуумной системе оборудования;
- предполагаемый объем вакуумной системы;
- рабочее давление вакуумной системы;
- начальное давление в вакуумной системе;
- суммарное технологическое газовыделение и натекание;
- время работы в стационарном режиме;
- время откачки в нестационарном режиме работы и др.

Авторы хотели бы сделать акцент на том, что вышеуказанные входные данные по результатам изучения публикаций о уже созданных в мире Ватт-весах определить невозможно, поскольку такая информация в изученных источниках отсутствует.

С целью уточнения требований к вакуумной системе разрабатываемого первичного эталона килограмма РФ, а также с целью разработки возможной конструкции вакуумной системы будущего эталона на базе измерительных возможностей ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» авторами был проведен ряд теоретических и экспериментальных исследований. Так, проведенные исследования, описанные в работе Ю. И. Каменских [11], позволили подтвердить повышение точности передачи единицы массы в десять раз – с $6 \cdot 10^{-9}$ кг до $6 \cdot 10^{-10}$ кг – за счет применения вакуумного компаратора CCL 1007 из состава государственного первичного эталона единицы массы – килограмма ГЭТ 3–2020³ с ценой деления 0,1 мкг и артефактов плавучести и сорбции при измерениях плотности воздуха. Общий вид вакуумного компаратора CCL 1007 приведен на рис. 1.

Схожесть по габаритам и ожидаемым характеристикам вакуумной системы компаратора CCL 1007 с вакуумной системой разрабатываемых Ватт-весов позволила провести измерения необходимых для расчета вакуумной системы разрабатываемых Ватт-весов параметров, таких как: предельное остаточное давление, величина суммарного технологического газовыделения и натекания и др.

³ ГЭТ 3–2020 Государственный первичный эталон единицы массы (килограмма) // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1385582>



Fig. 1. The vacuum mass comparator Sartorius CCL 1007 (Germany) with VTS (vacuum transfer system)

В ходе исследований вакуумной системы компрессора авторами были выполнены следующие работы.

1. Выбрана типовая принципиальная вакуумная схема разрабатываемого изделия (Ватт-весов) по аналогии с вакуумной системой вакуумного компаратора масс ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», приведенная на рис. 2.

2. Проведено тщательное изучение существующей измерительной вакуумной камеры вакуумного компаратора масс, вследствие чего авторами было отмечено, что измерительная вакуумная камера изготовлена из алюминиевого сплава и имеет форму параллелепипеда. Камера имеет ряд разъемных соединений: нижнюю и верхнюю съемные крышки, стандартные вакуумные фланцы стандарта СТ СЭВ 298–76 условным диаметром 25 мм – 13 шт., условным диаметром 40 мм – 13 шт., стандартные вакуумные фланцы стандарта ISO-K, ISO-F условных диаметров 63 мм – 2 шт., условным диаметром 100 мм – 2 шт., условным диаметром 160 мм – 3 шт., условным диаметром 250 мм – 1 шт. и прямоугольный фланец-порт 100×150 мм – 1 шт. Уплотнения всех разъемных соединений выполнены из фторкаучука (Viton, FKM).

3. В ходе экспериментальных исследований вакуумной камеры был проведен ряд измерений суммарного технологического газовыделения и натекания при помощи вакуумметра из состава вакуумного компаратора CCL 1007. Результаты измерений приведены в табл. 1.

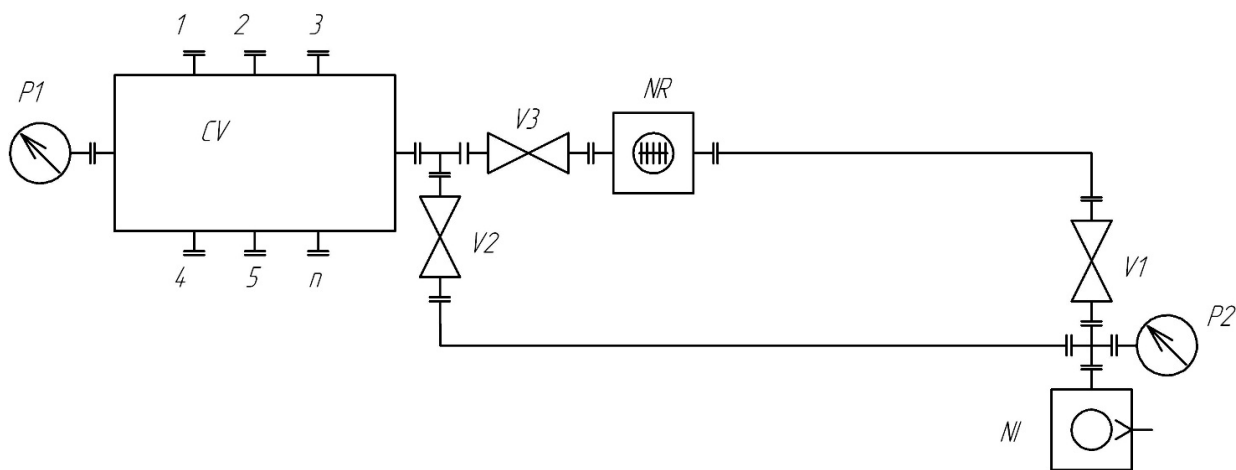


Рис. 2. Принципиальная вакуумная схема вакуумной системы разрабатываемого изделия. Где: 1,2-*n* – вакуумные фланцы для присоединения различного оборудования; *P1, P2* – вакуумметры, для измерения абсолютного давления; *V1-V3* – клапана вакуумные различного типа; *NI* – насос форвакуумный спиральный; *NR* – насос высоковакуумный турбомолекулярный

Fig. 2. Basic vacuum diagram of the vacuum system of the product being developed. Where 1,2-*n* are vacuum flanges for connecting various equipment; *P1, P2* are vacuum gauges for measuring absolute pressure; *V1-V3* are various types of vacuum valves; *NI* is a spiral backing pump; *NR* is a high-vacuum turbomolecular pump

Таблица 1. Результаты измерений суммарного технологического газовыделения и натекания в вакуумной измерительной камере компаратора CCL 1007

Table 1. Measurement results of the total process gas evolution and leakage in the vacuum measuring chamber of the vacuum mass comparator Sartorius CCL 1007

Дата и время измерений	Период измерений, с	Давление в камере, Па	Технологическое газовыделение и натекание в вакуумной камере, Па/с или для 1 м ³ , Па·м ³ /с
17.03.2021 16:00	—	3,95	—
17.03.2021 21:00	18000	129	$6,95 \cdot 10^{-3}$
18.03.2021 11:50	53400	298	$3,16 \cdot 10^{-3}$
18.03.2021 16:00	15000	336	$2,53 \cdot 10^{-3}$
18.03.2021 19:20	12000	369	$2,75 \cdot 10^{-3}$
19.03.2021 11:00	52800	496	$2,41 \cdot 10^{-3}$
Средняя величина технологического газовыделения и натекания в вакуумной камере			$3,56 \cdot 10^{-3}$

По результатам измерений с целью проектировочного расчета будущей вакуумной системы Ватт-весов в качестве исходных данных для дальнейшего расчета была принята средняя величина технологического газовыделения и натекания— $3,56 \cdot 10^{-3}$ Па·м³/с.

4. Измерение предельного остаточного давления в вакуумной измерительной камере и его изменений во времени при помощи ионизационного вакуумметра AIGX-S № 115716526⁴, поскольку данная величина является основной характеристикой при выборе вакуумных насосов и на этапе расчета вакуумной системы может быть принята в качестве расчетного рабочего давления. Результаты измерений приведены в табл. 2.

⁴Свидетельство о поверке № 2310/14845–2020 от 15.10.2020

Полученные экспериментальные результаты измерений позволили построить зависимость предельного остаточного давления от времени (рис. 3).

Результаты исследования

На основании полученных данных с целью последующего расчета будущей вакуумной системы Ватт-весов была принята минимальная величина предельного остаточного давления в вакуумной камере за 48 часов непрерывной откачки, равная $3,71 \cdot 10^{-4}$ Па. Здесь следует отметить, что в период измерений предельного остаточного давления дважды производился технологический поворот стола вакуумного компаратора CCL 1007, находящегося в измерительной вакуумной камере. При этом не было отмечено изменений

Таблица 2. Результаты измерений предельного остаточного давления

Table 2. Measurement results of the ultimate residual pressure

Дата и время измерений	Время с начала измерений, час.	Давление в камере, Па
19.03.2021 14:15	0	$2,06 \cdot 10^{-3}$
19.03.2021 15:00	0,75	$1,34 \cdot 10^{-3}$
19.03.2021 16:35	2,33	$9,63 \cdot 10^{-4}$
19.03.2021 16:50	2,58	$9,27 \cdot 10^{-4}$
19.03.2021 21:00	6,75	$6,60 \cdot 10^{-4}$
20.03.2021 19:15	29,00	$4,18 \cdot 10^{-4}$
21.03.2021 14:00	47,75	$3,71 \cdot 10^{-4}$

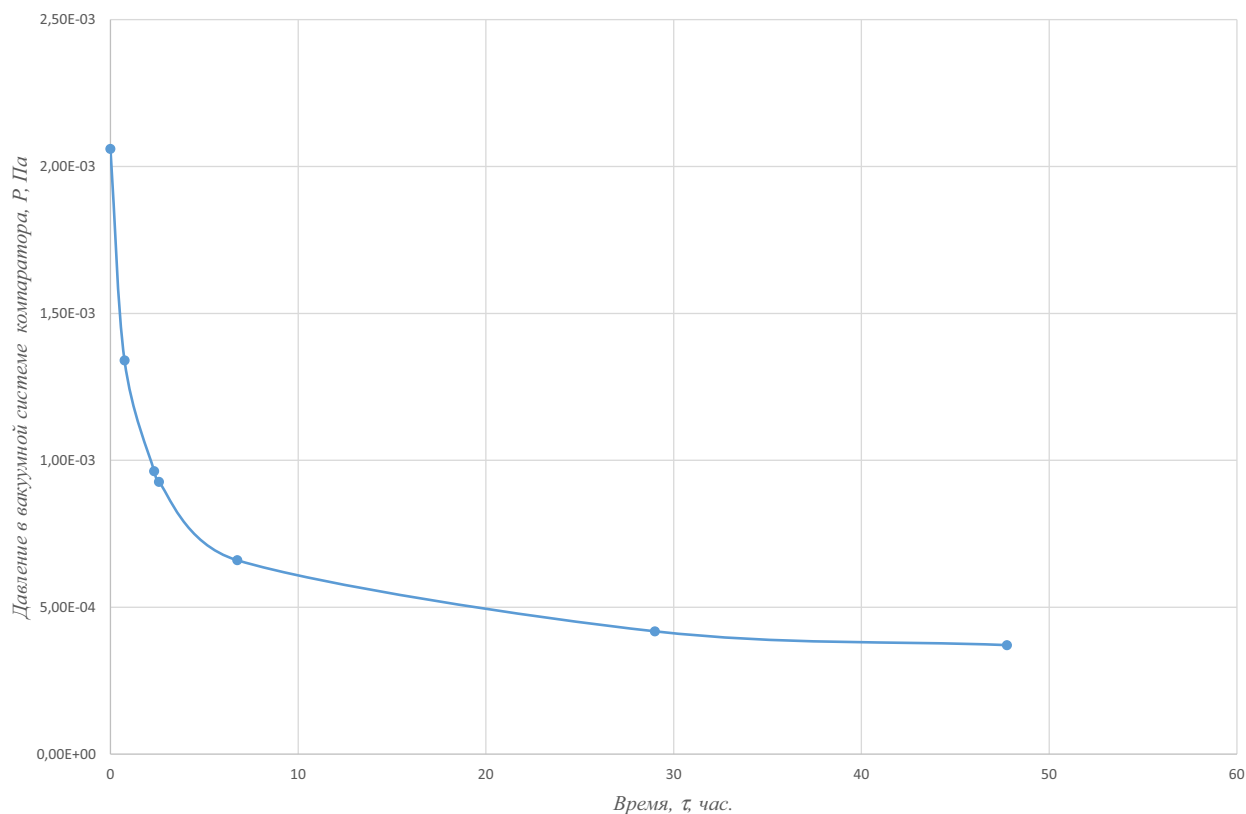


Рис. 3. Зависимость предельного остаточного давления от времени откачки

Fig. 3. Dependence of the ultimate residual pressure on the pump-down time

предельного остаточного давления в измерительной вакуумной камере.

Полученные результаты и другие имеющиеся входные данные для расчета вакуумной системы разрабатываемых Ватт-весов представлены на табл. 3.

Закключение

Проведенные исследования позволили авторам сформулировать ряд требований и исходных данных, необходимых для проекторочного расчета и последующего конструирования вакуумной системы

Таблица 3. Исходные данные для расчета вакуумной системы разрабатываемых Ватт-весов РФ

Table 3. Initial data for calculating the vacuum system of the developed Watt-balance of the Russian Federation

Наименование характеристики	Обозначение	Значения
Объем вакуумной камеры разрабатываемых Ватт-весов	V	$\leq 1 \text{ м}^3$
Начальное давление в вакуумной камере Ватт-весов	P_n	$1 \cdot 10^5 \text{ Па}$
Рабочее давление в вакуумной камере Ватт-весов	P	$\leq 1 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$
Суммарное технологическое газовыделение и натекание	Q_Σ	$3,56 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{м}^3/\text{с}$
Время работы Ватт-весов в стационарном режиме	τ_c	48 часов
Время откачки в нестационарном режиме работы	τ_n	48 часов

разрабатываемого первичного эталона килограмма РФ, который будет воспроизводить единицу массы через постоянную Планка и эталонные значения длины и времени.

Технически эталон будет представлять из себя вискоточные Ватт-весы. Полученные результаты позволяют приступить к расчету вакуумной системы разрабатываемых Ватт-весов. В ходе дальнейшего проектирования и расчета запланированы следующие этапы.

1. Выбор материалов, которые будут использоваться для создания вакуумной системы эталона килограмма на основе Ватт-весов.

2. Проектировочный расчет вакуумной системы Ватт-весов в стационарном режиме работы с целью выбора откачного оборудования, вакуумной арматуры и определения размеров соединительных трубопроводов из условия обеспечения заданного рабочего давления в вакуумной камере Ватт-весов.

3. Проектировочный расчет вакуумной системы Ватт-весов в нестационарном режиме работы с целью выбора откачных средств, вакуумной арматуры и размеров трубопроводов из условия обеспечения заданного времени откачки от начального до рабочего давления.

4. Проверочный расчет вакуумной системы Ватт-весов с целью определения распределения давлений

в разрабатываемой вакуумной системе и уточнения проектировочных расчетов.

5. Подготовка технического задания на изготовление вакуумной системы разрабатываемого эталона килограмма РФ.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской работы «Исследование путей создания электроизмерительной, механической и вакуумной системы ватт-весов и построения на основе ватт-весов первичного эталона килограмма», шифр «Баланс-ЭМВ».

Авторы выражают признательность Чубанову Александру Александровичу за оказанную помощь при переводе метаданных статьи.

Вклад соавторов

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Международная система единиц (SI). 9-е изд. (Resolution 1 of the 26th CGPM (2018)) : перевод с англ. / под ред. А. Б. Дятлева [и др.]. СПб. ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 2019. 100 с.
2. The Design and Development of a Tabletop Kibble Balance at NIST / L. S. Chao [et al.] // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 2019. Vol. 68. No. 6. Pp. 2176–2182. <https://doi.org/10.1109/TIM.2019.2901550>
3. A determination of the Planck constant using the LNE Kibble balance in air / M. Thomas [et al.] // Metrologia. 2017. Vol. 54. No. 4. Pp. 468. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa7882>
4. Berry J., Webster E., Robinson I. NPL Kibble balance bifilar coil design and evaluation. XXII IMEKO World Congress, Belfast, 3–6 September 2018 // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 1065. No. 042049. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1065/4/042049>
5. Realization of the kilogram using the KRISS Kibble balance / D. Kim [et al.] // Metrologia. 2020. Vol. 57. No. 5. P. 055006. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab92e0>
6. 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. A46–A74. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/5/A46>
7. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники: пер. с англ. / под ред. М. И. Меньшикова. М.: Мир, 1964. 715 с.
8. Розанов Л. Н. Вакуумная техника: учебник для вузов по специальности «Вакуумная техника». 2-е изд., доп. и пер. М.: Высшая школа. 1990. 320 с.
9. Ершов Б. Д., Попов Н. Г., Саксаганский Г. Л. Методы анализа молекулярных потоков. Ротапринт НИИЭФА. 1979. 64 с.
10. Нестеров С. Б., Васильев Ю. К., Андросов А. В. Методы расчета вакуумных систем. М.: МЭИ. 2004. 373 с.
11. 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. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-2-59-71>

REFERENCE

1. SI Brochure: The International System of Units (SI). 2019.
2. Chao L., Seifert F., Haddad D., Stirling J., Newell D., Schlamminger S. The Design and Development of a Tabletop Kibble Balance at NIST. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 2019;68(6):2176–2182. <https://doi.org/10.1109/TIM.2019.2901550>
3. Thomas M., Ziane D., Pinot P., Karcher R., Imanaliev A., Santos F. P. D. et al. A determination of the Planck constant using the LNE Kibble balance in air. Metrologia. 2017;54(4):468. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa7882>

4. Berry J., Webster E., Robinson I. NPL Kibble balance bifilar coil design and evaluation. XXII IMEKO World Congress, Belfast, 3–6 September 2018. Journal of Physics: Conference Series. 2018;1065:042049. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1065/4/042049>
5. Kim D., Kim M. H., Seo M., Woo B.-C., Lee S., Kim J.-A. et al. Realization of the kilogram using the KRISS Kibble balance. Metrologia. 2020;57(5):055006. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab92e0>
6. 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(6): A46–A74. doi:10.1088/0026-1394/53/5/A46
7. Dushman S. Scientific foundations of vacuum technology (Russ. ed.: Menshikov M. I. Scientific foundations of vacuum technology. Mir publ.; Moscow: 1964). (In Russ.).
8. Rozanov L. N. Vacuum Technique: second edition. Vysshaya shkola; Moscow: 1990. 320 p. (In Russ.).
9. Ershov B. D., Popov N. G., Saksaganskiy G. L. Molecular flow analysis methods. Rotaprint NIIIEFA: 1979. (In Russ.).
10. Nesterov S. B., Vasiliev Yu. K., Androsov A. V. Methods for calculating vacuum systems. MEI; Moscow: 2004. (In Russ.).
11. 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.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Александр Александрович Чернышенко – канд. техн. наук, руководитель лаборатории вакуумных измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Российская Федерация, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19. e-mail: vacuum@vniim.ru

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

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aleksandr A. Chernyshenko – PhD, Head of the Vacuum Measurement Laboratory, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM) 19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russian Federation e-mail: vacuum@vniim.ru

Yurii I. Kamenskikh – Head of Group, Mass Laboratory, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM) 19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russian Federation e-mail: Y. I. Kamenskikh@vniim.ru

■ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ / REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-4-13-21

УДК 620.179.16:620.172.21:53.089.68

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ АКУСТИЧЕСКИМ ВИДОМ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

© И. Н. Матвеева, В. В. Толмачев

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, Российская Федерация
e-mail: sertif@uniim.ru

Поступила в редакцию – 25 февраля 2021 г., после доработки – 20 мая 2021 г.

Принята к публикации – 30 сентября 2021 г.

Статья посвящена разработке набора стандартных образцов механических свойств сталей. В настоящее время при измерении механических напряжений прослеживаемость результатов измерений обеспечивается к эталону времени, а не механических напряжений, системный подход к обеспечению единства измерений механических напряжений требует разработки основы для сравнения.

Цель исследования – разработка и аттестация стандартных образцов специальной формы, прослеживаемых к единицам СИ – силе и длине, предназначенных для передачи единицы величины механических напряжений средствам измерений, реализующим временной метод акустического вида неразрушающего контроля, основанный на явлении акустоупругости.

В статье рассматриваются ключевые этапы процесса разработки стандартных образцов: выбор исходного материала стандартных образцов; исследование однородности исходного материала; проведение экспериментальных исследований с использованием образцового средства измерений (государственного эталона единицы силы 1 разряда) и установление на основе этих исследований метрологических характеристик стандартных образцов.

В результате испытаний с целью утверждения типа был утвержден набор стандартных образцов механических свойств сталей ГСО 11544–2020/11545–2020. Аттестованными характеристиками стандартных образцов набора являются напряжение $\sigma_{\text{нп}}$, предел пропорциональности; напряжение $\sigma_{0,2}$, предел текучести условный с допуском на величину пластической деформации 0,2%; напряжение $\sigma_{\text{в}}$, предел прочности (временное сопротивление); приращение напряжения при приращении относительного удлинения 1% (модуль

Ссылка при цитировании:

Матвеева И. Н., Толмачев В. В. Разработка стандартных образцов для обеспечения прослеживаемости измерений механических напряжений акустическим видом неразрушающего контроля // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 4. С. 13–21. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-13-21>

For citation:

Matveeva I. N., Tolmachev V. V. Engineering of reference materials for providing traceability of measurements of mechanical stresses by acoustic type of nondestructive check. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(4): 13–21 <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-13-21> (In Russ.).

упругости II рода). Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованных значений при доверительной вероятности 0,95 стандартных образцов набора не превышают 12 %. Авторы считают, что набор стандартных образцов механических свойств сталей ГСО 11544–2020/11545–2020 обеспечит метрологическую прослеживаемость результатов измерений механических напряжений средствами измерений, реализующими временной метод акустического вида неразрушающего контроля, при использовании ГСО в качестве основы для сравнения в поверочной схеме.

Ключевые слова: механические свойства стали, напряженно-деформированное состояние, временной метод акустического вида неразрушающего контроля, явление акустоупругости, предел пропорциональности, предел текучести условный с допуском на величину пластической деформации 0,2 %, предел прочности (временное сопротивление), модуль упругости, стандартный образец

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-4-13-21

ENGINEERING OF REFERENCE MATERIALS FOR PROVIDING TRACEABILITY OF MEASUREMENTS OF MECHANICAL STRESSES BY ACOUSTIC TYPE OF NONDESTRUCTIVE CHECK

© Ilona N. Matveeva, Vladimir V. Tolmachev

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology,
Ekaterinburg, Russian Federation
e-mail: Sertif@uniim.ru

Received – 25 February, 2021. Revised – 20 May, 2021.

Accepted for publication – 30 September, 2021.

The article presents the investigation of a certified reference material (CRM) of the steels mechanical properties. At present traceability of measurement results of mechanical stresses is ensured to the standard of time, but not mechanical stresses, and a metrological approach to ensuring the uniformity of measurements of mechanical stresses requires the development of a basis for comparison.

The aim of the work was the characterization and certification of standard samples of a special form, traceable to SI units – force and length, intended for transferring a unit of magnitude of mechanical stresses to measuring instruments that implement a temporary method of acoustic type of nondestructive check based on the phenomenon of acoustoelasticity. The article discusses the key stages of the development of reference materials: selection of the source material for reference materials; study of the homogeneity of the source material; carrying out experimental studies with the use of reference device (the state standard unit of strength of the 1st category) and establishing the metrological characteristics. As a result of type approval tests CRM was registered in the State Register of CRM's as GSO 11544–2020/11545–2020. The certified characteristics of the CRM are proportional limit mechanical stress σ_{pl} ; proof strength $\sigma_{0.2}$ (plastic extension 0,2 %); tensile strength σ_b ; modulus of elasticity E . Limits of the relative error of the certified values at a confidence level of 0,95 do not exceed 12 %. The authors believe that the CRM of the mechanical properties of steels GSO 11544–2020 / 11545–2020 will provide metrological traceability of the results of measurements of mechanical stresses by measuring instruments that implement the by acoustic type of nondestructive check, when using the GSO as a basis for comparison in the verification scheme.

Keywords: mechanical properties of steel, stress-strain state, tentative method of acoustic type of nondestructive testing, acoustoelasticity, limits of proportionality, proof strength (plastic deformation 0,2 %), tensile ultimate tensile strength, elasticity model, reference material

Используемые в статье сокращения:

СО – стандартный образец

НДС – напряжено-деформированное состояние

НК – неразрушающий контроль

Abbreviations used in the article:

CRM – certified reference material

SSS – stress-strain state

NC – nondestructive check

Введение

В настоящее время в связи с необходимостью анализа безопасности с целью оценки возможности эксплуатации металлических конструкций (магистральные трубопроводы, агрегаты атомных электростанций, сосуда под давлением, несущие строительные конструкции и т. п.) на опасных производственных объектах в газовой, нефтяной, нефтехимической промышленности, а также в машиностроении, атомной энергетике, коммунальном хозяйстве и других отраслях используются акустические виды НК [1–13].

Для оценки вероятности пластического разрушения ответственных узлов конструкций и оборудования используются приборы, реализующие временной метод акустического вида НК, позволяющие измерить текущие механические напряжения, возникшие в результате технологических воздействий.

Чтобы обеспечить достоверность результатов измерения механических напряжений приборы, реализующие временной метод акустического вида НК, должны обладать прослеживаемостью к эталону соответствующей физической величины (рис. 1). Однако измеряемой величиной в указанных приборах, как показал анализ реестра утвержденных типов средств измерений, является время прохождения упругих волн различных типов (Р и S), возбуждаемых в материале контролируемого объекта, т. е. прослеживаемость обеспечивается к эталону времени, а не механических напряжений. Анализ методик поверки подтвердил, что применяемые для поверки эталоны (осциллограф, генератор импульсов и частотомер) не передают единицу механических напряжений поверяемым приборам.

Для контроля НДС применяют стандартизованные методики измерений [14–18], которые предусматривают

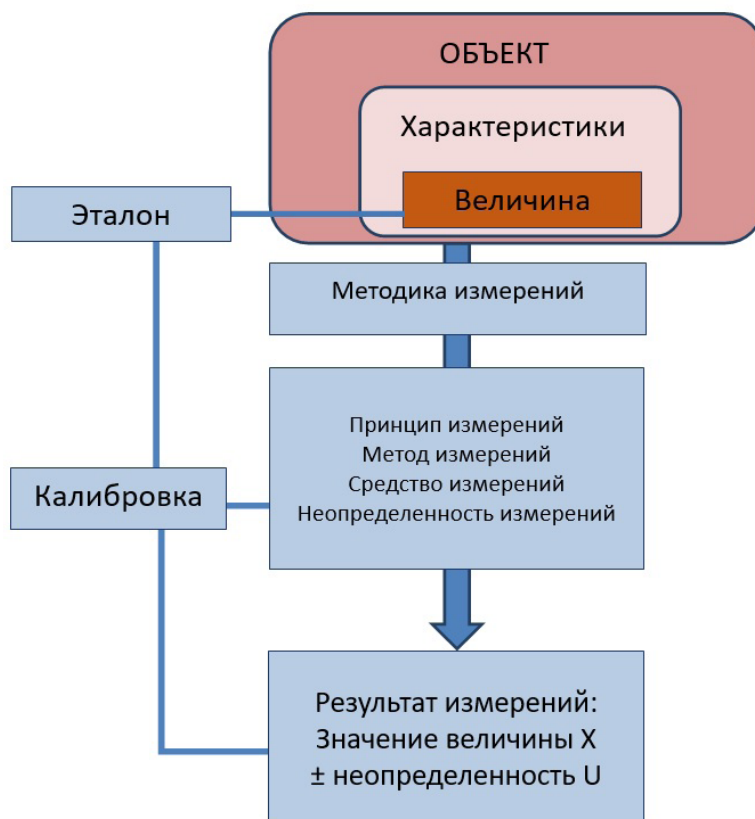


Рис. 1. Обеспечение прослеживаемости измерений к эталонам, воспроизводящим единицы СИ

Fig. 1. Ensuring traceability of measurements to standards reproducing SI units

передачу размера единицы механических напряжений путем построения градуировочной характеристики на образце, изготовленном из материала, аналогичного материалу в исследуемой конструкции или оборудовании. При этом полностью игнорируется факт, что свойства материалов в исследуемой конструкции (оборудовании) определялись на образцах другой формы и размера, и не учитывается вклад от неоднородности исходного материала по механическим свойствам, а для градуировочной характеристики, полученной методом регрессионного анализа, не оценивается неопределенность. Таким образом, нарушается основной принцип обеспечения прослеживаемости измерений НДС – результат должен быть соотнесен с основой для сравнения через документированную неразрывную цепочку калибровок, каждая из которых вносит вклад в неопределённость измерения [19].

Обеспечение прослеживаемости механических напряжений имеет две альтернативные точки зрения.

Авторы [20] считают, что при калибровке приборов, реализующих временной метод акустического вида НК, обеспечивается прослеживаемость к единицам массы

и длины и допускают использование для калибровки СО с приписанным значением модуля упругости II рода (модуль Юнга).

В работах [21, 22] предлагается для обеспечения прослеживаемости к единице механических напряжений использовать только стандартные образцы, т. к. получение отклика от напряжений, возникающих в материале при нагружении, зависит от факторов внешнего воздействия, т. е. является зависимым от методики измерений, поэтому необходима прослеживаемость к первичной референтной методике национального метрологического института.

Оба методологических подхода предполагают необходимым условием обеспечения прослеживаемости механических напряжений использование СО.

Таким образом, для механических напряжений концепцию прослеживаемости можно представить на рис. 2, где основой для сравнения является материал, достаточно однородный и стабильный по отношению к определенному свойству, которое было установлено для того, чтобы его использовать в измерительном процессе, т. е. СО [23].

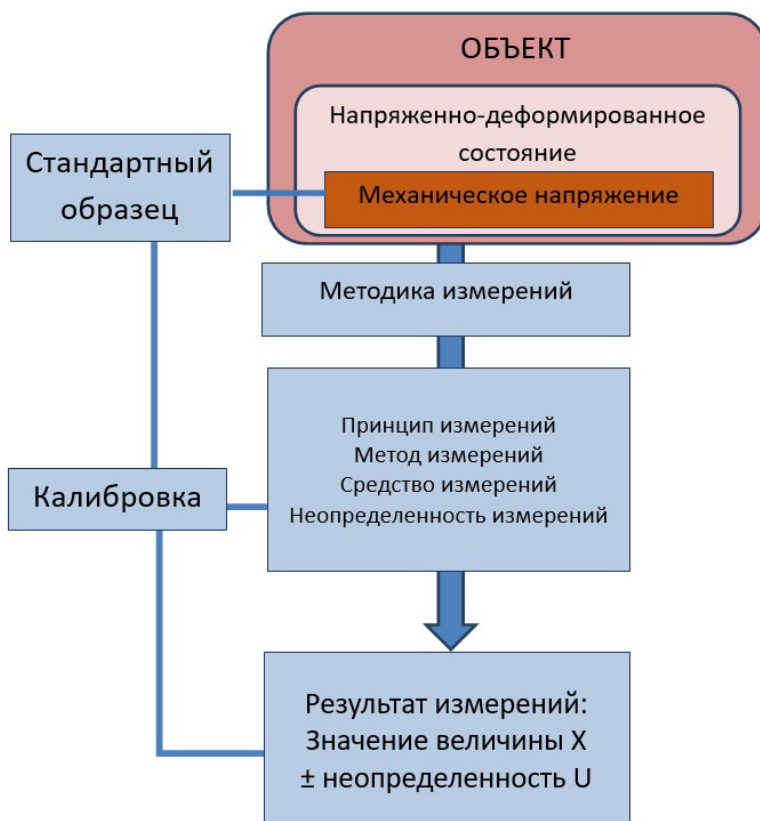


Рис. 2. Концепция прослеживаемости для механических напряжений

Fig. 2. Traceability concept for stresses

Цель настоящей работы состояла в разработке и аттестации СО специальной формы, имеющих прослеживаемость к единицам СИ – силе и длине, предназначенных для передачи единицы величины механических напряжений средствами измерений, реализующим временной метод акустического вида НК.

Материалы и методы

Для обеспечения репрезентативности измерений механических напряжений на объектах, изготовление которых может осуществляться с применением разных технологических процессов обработки, материалом СО являлись:

- лист проката из конструкционной стали;
- поковка из высококачественной конструкционной высоколегированной стали.

Исследование однородности материала СО в виде листа или поковки являлось сложной методологической задачей. Во-первых, стандартный образец, предназначенный для калибровки (градуировки) СИ, реализующих временной метод акустического вида НК, должен иметь форму и размеры (далее – форм-фактор), отличные от пропорциональных образцов, используемых для определения механических свойств при статическом растяжении [24]. Во-вторых, основной особенностью измерения механических свойств материалов является то, что измерения не могут быть повторены на одном и том же образце вследствие его разрушения при нагружении.

Неоднородность материала, из которого изготавливают СО, является источником существенной составляющей погрешности (неопределенности), поэтому на первом этапе акустическая анизотропия оценивалась косвенным методом [18], чтобы выбрать область,

достаточную для изготовления СО по форм-фактору на листе или поковке, однородную по акустическим параметрам. Графическое представление результатов оценки акустической анизотропии приведено на рис. 3.

На втором этапе с помощью пропорциональных образцов оценивалась пространственная однородность распределения механических свойств в соответствии с алгоритмом [25], методом статического растяжения [24] пространственная однородность распределения механических свойств.

Материал СО признан однородным, однако полученными оценками погрешности (неопределенности) от неоднородности невозможно пренебречь, поэтому они учтены в оценке погрешности (неопределенности) аттестованных значений СО.

Установление аттестованных значений и оценивание погрешности аттестованных значений СО проведены с использованием государственного эталона единицы силы 1 разряда в соответствии с алгоритмами [25].

Срок годности СО установлен на основании данных о сроках годности аналогичных СО механических свойств сталей (ГСО 10957–2017). Срок годности СО – 10 лет для всех аттестованных характеристик.

Разработанный набор СО зарегистрирован в Государственном реестре утвержденных типов СО под номером ГСО 11544–2020/11545–2020¹.

Значения метрологических характеристик ГСО 11544–2020/11545–2020 представлены в табл. 1 и 2.

¹ ГСО 11544–2020/ГСО 11545–2020 Стандартные образцы механических свойств сталей (набор ИНКО МСС–МН 1) // Федер. информ. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1305846>

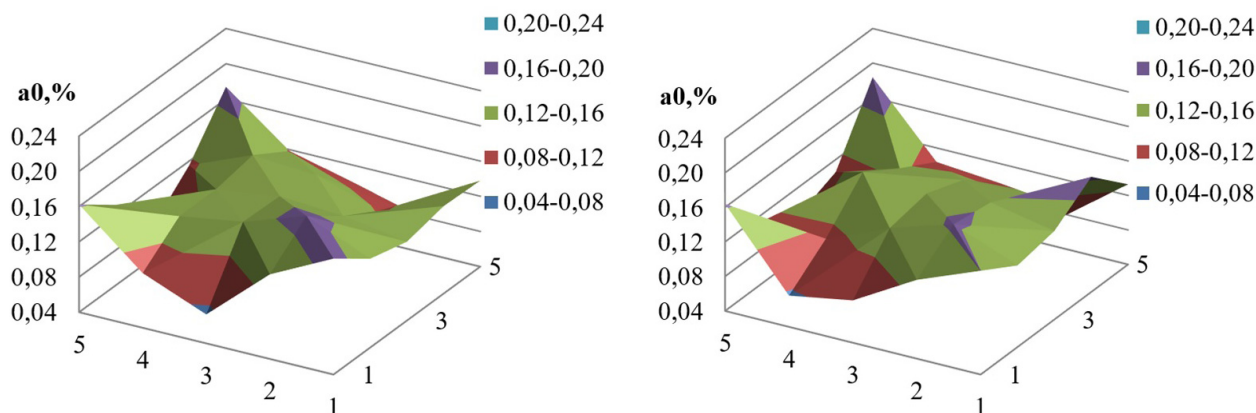


Рис. 3. Результаты оценки акустической анизотропии

Fig. 3. Results of the assessment of acoustic anisotropy

Таблица 1. Значения метрологических характеристик ГСО 11544–2020 Стандартный образец механических свойств сталей

Table 1. Metrological characteristics of GSO 11544–2020 Reference materials mechanical properties of steels

Аттестованная характеристика	Обозначение единицы величины	Интервал аттестованных значений	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95, ($\pm \Delta$)
Напряжение $\sigma_{\text{пл}}$, предел пропорциональности*	МПа (Н/мм ²)	100	± 12
Напряжение $\sigma_{0,2}$, предел текучести условный с допуском на величину пластической деформации 0,2 % *	МПа (Н/мм ²)	166	± 12
Напряжение $\sigma_{\text{в}}$, предел прочности (временное сопротивление)*	МПа (Н/мм ²)	307	± 12
Приращение напряжения при приращении относительного удлинения 1 % (модуль упругости) E^*	МПа (Н/мм ²)	951	± 90

* Наименования аттестованных характеристик соответствуют [24]

Таблица 2. Значения метрологических характеристик ГСО 11545–2020 Стандартный образец механических свойств сталей

Table 2. Metrological characteristics of GSO 11545–2020 Reference materials mechanical properties of steels

Аттестованная характеристика	Обозначение единицы величины	Интервал аттестованных значений	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности 0,95, ($\pm \Delta$)
Напряжение $\sigma_{\text{пл}}$, предел пропорциональности*	МПа (Н/мм ²)	830	± 19
Напряжение $\sigma_{0,2}$, предел текучести условный с допуском на величину пластической деформации 0,2 %*	МПа (Н/мм ²)	1017	± 22
Напряжение $\sigma_{\text{в}}$, предел прочности (временное сопротивление)*	МПа (Н/мм ²)	1198	± 12
Приращение напряжения при приращении относительного удлинения 1 % (модуль упругости) E^*	МПа (Н/мм ²)	1954	± 50

* Наименования аттестованных характеристик соответствуют [24]

Прослеживаемость аттестованных значений к единицам величин СИ была реализована посредством прямых измерений на Государственном эталоне единицы силы 1 разряда в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений силы, Государственной поверочной схемой для средств измерений длины в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до 100 м и длин волн в диапазоне от 0,2 до 50 мкм.

СО предназначены для испытаний в целях утверждения типа средств измерений механических напряжений, где используется временной метод акустического вида НК, основанный на явлении акустоупругости; поверки и калибровки средств измерений механических напряжений с использованием временного метода акустического вида неразрушающего контроля; контроля точности результатов измерений механических напряжений.

Обсуждение и заключение

Разработаны и утверждены СО механических свойств сталей, предназначенные для обеспечения единства измерений механических напряжений, не имеющие аналогов в Российской Федерации.

Отличительной особенностью разработанных СО является аттестация характеристик «предел пропорциональности $\sigma_{пц}$ », «модуль упругости E ». Аттестованные значения этих характеристик позволяют однозначно задавать область упругой деформации при поверке и (или) калибровке средств измерений механических напряжений, использующих явление акустоупругости, установлении коэффициентов упруго-акустической связи [16].

Следует отметить, что аттестованные значения характеристики «Модуль упругости E » отличаются от справочных данных – аттестованное значение характеристики для ГСО 11544–2020, изготовленного из конструкционной стали, составляет 95 ГПа, справочное значение составляет 200 ГПа, аттестованное значение характеристики для ГСО 11545–2020, изготовленного из высококачественной конструкционной высоколегированной стали, составляет 195 ГПа, справочное значение составляет 215 ГПа. Эта разница обусловлена рядом причин, каждая из которых дает свой вклад в достоверность справочных данных. Во-первых, имеющиеся справочные данные не содержат никакой информации о неопределенности полученных значений. Во-вторых, для справочных данных отсутствует информация о способе обработки материала, на котором получены справочные данные. Например СО, изготовленный из листа, подвергнутого прокатке, обладает поверхностным упрочнением, что отражается на значениях свойств материала, получаемых при его испытаниях. Поэтому ключевой задачей обеспечения достоверности результатов измерений механических свойств является наличие СО для калибровки (градуировки) средств измерений НК,

связанных с технологией изготовления контролируемых материалов.

Следует отметить, что назревшей проблемой законодательной метрологии в РФ является использование в поверочных схемах не только эталонов, но и основ для сравнения в виде ГСО и первичных референтных методик. Локальная поверочная схема, основанная на принципах, указанных на рис. 2, позволит использовать ГСО для испытаний с целью утверждения типа не только для СИ механических напряжений, реализующих временной метод акустического вида НК, но и для СИ, реализующих другие методы.

Благодарности

Авторы выражают благодарность заместителю генерального директора по развитию ООО «ИНКОТЕС» Пасманику Льву Абрамовичу, руководителю сектора научных исследований в области измерений силы и массы больших значений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» к. т. н. Шмигельскому Илье Юрьевичу за обсуждение в ходе разработки стандартных образцов; рецензентам за ценные замечания, касающиеся терминологии в области НК.

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.).

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. Мотова Е. А., Никитина Н. Е. О возможности ультразвукового контроля компрессорных лопаток после эксплуатации и ремонта // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2011. Т. 10. № 3–2. С. 52–56. [https://doi.org/10.18287/2541-7533-2011-0-3-2\(27\)-52-56](https://doi.org/10.18287/2541-7533-2011-0-3-2(27)-52-56)
2. Никитина Н. Е., Мотова Е. А., Тарасенко Ю. П. Неразрушающий контроль рабочих компрессорных лопаток авиационного двигателя // Вестник Самарского университета. Аэрокосмическая техника, технологии и машиностроение. 2012. Т. 11. № 3–1. С. 291–295. [https://doi.org/10.18287/2541-7533-2012-0-3-1\(34\)-291-295](https://doi.org/10.18287/2541-7533-2012-0-3-1(34)-291-295)
3. Никитина Н. Е., Камышев А. В., Казачек С. В. Применение метода акустоупругости для определения напряжений в анизотропных трубных сталях // Дефектоскопия. 2015. № 3. С. 51–60
4. Никитина Н. Е., Камышев А. В., Казачек С. В. Использование явления акустоупругости при исследовании напряженного состояния технологических трубопроводов // Дефектоскопия. 2009. № 12. С. 53–59.
5. Никитина Н. Е., Камышев А. В., Мионов Н. А. Измерение напряжений в технологических трубопроводах методом акустоупругости // Газовая промышленность. 2009. № 5. С. 64–67.

6. Electromagnetic-acoustic structural analysis of rolled bars / O. V. Muravieva [et al.] // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC. 2016. Vol. 1785. no. 1. P. 030017. <https://doi.org/10.1063/1.4967038>
7. Оценка остаточных напряжений в ободьях вагонных колес электромагнитно-акустическим методом / В. В. Муравьев [и др.] // Дефектоскопия. 2011. № 8. С. 16–28.
8. Мотова Е. А., Никитина Н. Е. Исследование акустической анизотропии конструкционных материалов при переменном нагружении // Проблемы и перспективы развития двигателестроения: материалы докладов международной научно-технической конференции, Самара, 22–24 июня 2016 г. Самара: Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева. 2016. С. 1617.
9. Исследование разрушения при статическом нагружении сварных соединений акустическим методом / В. В. Мишакин [и др.] // Тяжелое машиностроение. 2009. № 7. С. 27–30.
10. Application of the acoustic anisotropy approach for technical diagnostics of structures with large plastic deformations / A. K. Belyaev [et al.] // AIP Conference Proceedings. 2016. Vol. 1785. № 1. P. 030004. <https://doi.org/10.1063/1.4967025>
11. Estimating the plastic strain with the use of acoustic anisotropy / A. K. Belyaev [et al.] // Mechanics of Solids. 2016. Vol. 51. no. 5. P. 606–611. <https://doi.org/10.3103/S0025654416050149>
12. Experimental investigation of the acoustic anisotropy field in the sample with a stress concentrator / A. I. Grishchenko [et al.] // St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2017. Vol. 3, no. 1. P. 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.sjpm.2017.02.005>
13. Оценка напряженно-деформированного состояния и растрескивания атмосферостойкой конструкционной стали методом акустоупругости / Е. Л. Алексеева [и др.] // Строительство уникальных зданий и сооружений. 2016. № 12. С. 33–44.
14. ГОСТ Р 52330–2005 Контроль неразрушающий. Контроль напряженно-деформированного состояния объектов промышленности и транспорта. Общие требования Москва: Стандартинформ. 2005. 5 с.
15. ГОСТ Р 53966–2010 Контроль неразрушающий. Контроль напряженно-деформированного состояния материала конструкций. Общие требования к порядку выбора методов Общие требования. Москва: Стандартинформ. 2011. 4 с.
16. ГОСТ Р 55043–2012 Контроль неразрушающий. Определение коэффициентов упругоакустической связи. Общие требования. Москва: Стандартинформ. 2014. 8 с.
17. ГОСТ Р 56664–2015 Контроль неразрушающий. Определение напряженного состояния материала изделий машиностроения методами акустоупругости. Общие требования. Москва: Стандартинформ. 2016. 16 с.
18. ГОСТ Р 52731–2007 Контроль неразрушающий. Акустический метод контроля механических напряжений. Общие требования. Москва: Стандартинформ. 2007. 7 с.
19. РМГ 29–2013 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения. Москва: Стандартинформ. 2014. 60 с.
20. Metrological traceability of the measured values of properties of engineering materials / G. Roebben [et al.] // Metrologia. 2010. Vol. 47. no. 2. P. 23–31. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/47/2/S03>
21. Establishment of traceability in the measurement of the mechanical properties of materials / G. W. Bahng [et al.] // Metrologia. 2010. Vol. 47. no. 2. P. 32–40. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/47/2/S04>
22. Czichos H., Saito T., Smith L. Springer Handbook of Metrology and Testing. Berlin: Springer. 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16641-9>
23. ГОСТ ISO Guide 30–2019 Стандартные образцы. Некоторые термины и определения. Москва: Стандартинформ. 2019. 9 с.
24. ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. Москва: ИПК Изд-во стандартов. 1997. 35 с.
25. РМГ 53–2002 ГСИ. Стандартные образцы. Оценивание метрологических характеристик с использованием эталонов и образцовых средств измерений. Москва: ИПК Изд-во стандартов. 2004. 6 с.

REFERENCES

1. Motova E. A., Nikitina N. Y. The possibility of ultrasonic testing of compressor blades after exploitation and repair. VESTNIK of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering. 2011;10(3–2):52–56. (In Russ.). [https://doi.org/10.18287/2541-7533-2011-0-3-2\(27\)-52-56](https://doi.org/10.18287/2541-7533-2011-0-3-2(27)-52-56)
2. Nikitina N. E., Motova E. A., Tarasenko Y. P. Nondestructive testing of the working compressor blades of the aviation engine. VESTNIK of Samara University. Aerospace and Mechanical Engineering. 2012;11(3–1):291–295. (In Russ.). [https://doi.org/10.18287/2541-7533-2012-0-3-1\(34\)-291-295](https://doi.org/10.18287/2541-7533-2012-0-3-1(34)-291-295)
3. Nikitina N. Y., Kamyshev A. V., Kazachek S. V. The application of the acoustoelasticity method for the determination of stresses in anisotropic pipe steels. Defektoskopiya. 2015;(3):171–178. (In Russ.).
4. Nikitina N. Y., Kamyshev A. V., Kazachek S. V. Using the phenomenon of acoustoelasticity in the study of the stress state of technological pipelines. Defektoskopiya. 2009;(12):53–59. (In Russ.).
5. Nikitina N. E., Kamyshev A. V., Mironov N. A. Measurement of stresses in technological pipelines by the method of acoustoelasticity. GAS Industry of Russia. 2009;(5):64–67. (In Russ.).
6. Muravieva O. V., Muraviev V. V., Gabbasova M. A., Petrov K. V., Zorin V. A. Electromagnetic-acoustic structural analysis of rolled bars. AIP Conference Proceedings. 2016;1785(1):030017. <https://doi.org/10.1063/1.4967038>
7. Muravyev V. V., Muravyeva O. V., Strizhak V. A., Pryakhin A. V., Balobanov E. N., Volkova L. V. Evaluation of residual stresses in rims of wagon wheels using the electromagnetic-acoustic method. Defektoskopiya. 2011;47(8):512–521.

8. Motova E. A., Nikitina N. Ye., Tarasenko Ur. P. Study of acoustic anisotropy of structural materials under variable loading. In: Problems and prospects for the development of engine building: materials of reports of the international scientific and technical conference, Samara, June 22–24 2016. Samara: Samara National Research University named after academician S. P. Queen. 2016. S. 16–17. (In Russ.).
9. Mishakin V. V., Gonchar A. V., Khrashkin K. V., Danilova N. V. The joint weld destruction study after static loading by acoustic method. Russian journal of heavy machinery. 2009;(7):27–30. (In Russ.).
10. Belyaev A. K., Polyanskiy V. A., Grishchenko A. I., Lobachev A. M., Mansyrev D. I., Modestov V. S. et al. Application of the acoustic anisotropy approach for technical diagnostics of structures with large plastic deformations. AIP Conference Proceedings. 2016;1785(1):030004. <https://doi.org/10.1063/1.4967025>
11. Belyaev A. K., Lobachev A. M., Modestov V. S. et al. Estimating the plastic strain with the use of acoustic anisotropy. Mechanics of solids. 2016;51:606–611. <https://doi.org/10.3103/S0025654416050149>
12. Grishchenko A. I., Modestov V. S., Polyanskiy V. A., Tretyakov D. A., Shtukin L. V. Experimental investigation of the acoustic anisotropy field in the sample with a stress concentrator. St. Petersburg Polytechnical University Journal: Physics and Mathematics. 2017;3(1):77–82. <https://doi.org/10.1016/j.spjpm.2017.02.005>
13. Alekseeva E., Alhimenko A., Belyaev A., Lobachev A., Polyanskiy V., Rostovykh G. et al. Evaluation of stress-strain state and cracking of weather-proof structural steel by acoustoelasticity. Construction of Unique Buildings and Structures. 2016;12(51):33–44. (In Russ.).
14. GOST R52330–2005 Non-destructive testing. Evaluation of deformations in industrial and vehicle structures. General requirements. Standartinform Publ.; Moscow: 2005. 5 p. (In Russ.).
15. GOST R53966–2010 Non-destructive testing. Evaluation of mechanical stresses in constructions material. General requirements for the order of methods choice. Standartinform Publ.; Moscow: 2011. 4 p. (In Russ.).
16. GOST R55043–2012 Non-destructive testing. Evaluation of elastic-acoustic coefficients. General requirements. Standartinform Publ.; Moscow: 2014. 8 p. (In Russ.).
17. GOST R56664–2015 Non-destructive testing. Evaluation of stress state material engineering products by acoustoelastic methods. General requirements. Standartinform Publ.; Moscow: 2016. 16 p. (In Russ.).
18. GOST R52731–2007 Non-destructive testing. Stress evaluation by ultrasound. General requirements. Standartinform Publ.; Moscow: 2007. 7 p. (In Russ.).
19. RMG 29–2013 State system for ensuring the uniformity of measurements. Metrology. Basic terms and definitions. Standartinform Publ.; Moscow: 2014. 60 p. (In Russ.).
20. Roebben G., Linsinger T., Lamberty A., Emons H. Metrological traceability of the measured values of properties of engineering materials. Metrologia. 2010;47(2):23–31. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/47/2/S03>
21. Bahng G. W., Kim J. J., Lee H. M., Huh Y. H. Establishment of traceability in the measurement of the mechanical properties of materials. Metrologia. 2010; 47(2):32–40. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/47/2/S04>
22. Czichos H., Saito T., Smith L. Springer Handbook of Metrology and Testing. Berlin: Springer; 2011. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-16641-9>
23. GOST ISO Guide 30–2019 Reference materials. Selected terms and definitions. Standartinform Publ.; Moscow: 2019. 9 p. (In Russ.).
24. GOST 1497–84 Metals. Methods of tension test. PPC Izdatel'stvo Standartov; Moscow: 1997. 35 p. (In Russ.).
25. RMG 53–2002 State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials. Evaluation of metrological characteristics with the use of measurement standards and reference devices. PPC Izdatel'stvo Standartov; Moscow: 2004. 6 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Матвеева Илона Николаевна – научный сотрудник лаборатории менеджмента риска и метрологического обеспечения безопасности технологических систем УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: sertif@uniim.ru

Толмачев Владимир Валерьянович – канд. физ.-мат. наук, заведующий лаборатории менеджмента риска и метрологического обеспечения безопасности технологических систем УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург,
ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: sertif@uniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ilona N. Matveeva – Researcher, Laboratory for Risk Management and Metrological Safety Assurance of Technological Systems, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology,
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg,
620075, Russian Federation
e-mail: sertif@uniim.ru

Vladimir V. Tolmachev – PhD (Physical and mathematical sciences), Head of the Laboratory for Risk Management and Metrological Safety Assurance of Technological Systems, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology,
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg,
620075, Russian Federation
e-mail: sertif@uniim.ru

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ ПРИ ВАЛИДАЦИИ ПРОЦЕССОВ РАДИАЦИОННОЙ СТЕРИЛИЗАЦИИ МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ И РАДИАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПИЩЕВОЙ ПРОДУКЦИИ

© А. А. Громов, А. П. Жанжора, О. И. Коваленко

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений (ФГУП «ВНИИФТРИ»), г. п. Менделеево, Московская область, Российская Федерация
e-mail: gromov_a@vniiftri.ru

Поступила в редакцию – 7 июня 2021 г., после доработки – 20 июля 2021 г.

Принята к публикации – 30 сентября 2021 г.

В настоящее время радиационная стерилизация медицинских изделий и радиационная обработка пищевой продукции – наиболее распространенные радиационные технологии. Эти технологии являются специальными процессами, результаты которых нельзя в полной степени проверить последующим неразрушающим контролем продукции, поэтому они подлежат валидации, а используемое оборудование – аттестации. В данной работе представлены результаты, полученные при аттестации установленного оборудования и аттестации радиационно-технологических установок с ускорителями электронов по поглощенной дозе в продукции.

Ключевые слова: стандартные образцы, поглощенная доза, радиационная обработка, ионизирующее излучение, пищевая продукция, медицинские изделия

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-4-23-32

APPLICATION OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF ABSORBED DOSE FOR PROCESS VALIDATION OF IRRADIATION OF MEDICAL SUPPLIES AND FOOD PRODUCTS

© Alexandr A. Gromov, Alexandr P. Zhanzhora, Oleg I. Kovalenko

All-Russian Scientific Research Institute of Physical, Technical and Radio Engineering Measurements (VNIIFTRI),
Mendeleevo, Moscow Region, Russian Federation
e-mail: gromov_a@vniiftri.ru

Ссылка при цитировании:

Громов А. А., Жанжора А. П., Коваленко О. И. Применение стандартных образцов поглощенной дозы при валидации процессов радиационной стерилизации медицинских изделий и радиационной обработки пищевой продукции // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17 № 4. С. 23–32. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-4-23-32>.

For citation:

Gromov A. A., Zhanzhora A. P., Kovalenko O. I. Application of certified reference materials of absorbed dose for process validation of irradiation of medical supplies and food products. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(4):23–32. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-4-23-32> (In Russ.).

Received – 7 June, 2021. Revised – 20 July, 2021.

Accepted for publication – 30 September, 2021.

At present, radiation technologies are most commonly applied for sterilization of medical supplies and irradiation of food products. The results of radiation treatment cannot be fully verified by subsequent non-destructive testing. Therefore, irradiation processes and equipment used for radiation treatment should be subject to mandatory validation and certification. In this paper, we present the results obtained during process validation of radiation-technological installations based on electron accelerators by investigating absorbed dose in irradiated products.

Keywords: reference materials, absorbed dose, radiation treatment, ionizing radiation, food products, medical devices

Введение

Согласно Доктрине продовольственной безопасности Российской Федерации¹, продовольственная безопасность является одним из главных направлений обеспечения национальной безопасности страны. Стратегическая цель продовольственной безопасности – обеспечение населения страны безопасной сельскохозяйственной продукцией и продовольствием.

В докладе международной Продовольственной и сельскохозяйственной организации ФАО ООН, опубликованном в 2014 г.,² говорится, что в среднем в мире портится 30 % произведенных продуктов (около 1,3 млрд тонн), в том числе 40–50 % фруктов, овощей и корнеплодов, 20 % мяса и 35 % рыбы. Ежегодно почти треть продуктов пропадает вследствие порчи. Миллионы людей страдают от желудочно-кишечных инфекций, передающихся через еду и воду [1–3].

Для России эти проблемы также актуальны. Российская ассоциация электронных коммуникаций (РАЭК) и консалтинговая компания ТИАР-Центр подсчитали количество ежегодно выбрасываемой еды. Цифры оказались впечатляющими: магазины, плодоовощные базы, домохозяйства и др. за год выбрасывают в помойку и уничтожают 17 миллионов тонн еды на 1,6 триллиона рублей. Если разделить эту еду на всех россиян, то на каждого придется около 120 кг продуктов в год [4]. Соответственно, остро стоит вопрос об обработке продуктов питания для предотвращения их порчи.

Производство медицинского назначения однократного применения в стерильном исполнении широко

используется и в медицинской практике лечебных учреждений, и населением. В настоящее время для промышленной (финишной) стерилизации медицинских изделий в основном применяют методы тепловой, газовой и радиационной обработки. Метод радиационной стерилизации (РС) медицинских изделий – наиболее эффективный, безопасный, экологически чистый и надежный по сравнению с другими методами [5–7].

Ассортимент медицинских изделий (МИ), подвергаемых радиационной стерилизации, составляет сотни видов: инъекционные шприцы, изделия службы крови, различного вида катетеры, иглы, шовный хирургический материал, хирургическое белье, перевязочные материалы, аллопланты, плазмофильтры, пробирки для взятия крови, контейнеры для анализов и многое другое.

В России выпуск таких изделий осуществляют более 300 предприятий, однако эти предприятия выпускают не всю необходимую номенклатуру изделий, большое количество медицинских изделий приходится закупать за рубежом.

Вышеперечисленные радиационно-технологические процессы во многом схожи, так как в обоих случаях происходит инактивация микрофлоры, присутствующей на продуктах питания и медицинских изделиях, до безопасных уровней.

Для реализации этих двух радиационно-технологических процессов используют радиационно-технологические установки (РТУ) на базе радионуклидных источников и ускорителей электронов. Наиболее важным параметром при проведении этих процессов является поглощенная доза ионизирующего излучения, от точности, стабильности, достоверности и воспроизводимости которой зависит качество и безопасность обработанной продукции.

Процессы радиационной стерилизации и радиационной обработки пищевой продукции являются «специальными процессами», т. е. их эффективность не может быть в полной мере проверена (подтверждена)

¹ Об утверждении Доктрины продовольственной безопасности Российской Федерации: Указ Президента Российской Федерации от 30.01.2010 г. № 120 // Официальный интернет-портал правовой информации. URL: <http://pravo.gov.ru/proxy/ips/?docbody=&firstDoc=1&lastDoc=1&nd=102135612> (дата обращения: 15.04.2021).

² Положение дел в связи с отсутствием продовольственной безопасности в мире 2014 // Продовольственной и сельскохозяйственной организации ФАО ООН [сайт]. URL: <http://www.fao.org/publications/sofi/2014/ru/>

последующим неразрушающим выборочным контролем продукции, поэтому процессы обработки должны быть валидированы.

С учетом вышеизложенного целью настоящего исследования явилось научно-практическое обоснование возможности применения ионизирующего облучения для валидированного процесса освобождения продукта от всех форм жизнеспособных микроорганизмов с применением стандартных образцов утвержденного типа поглощенной дозы, имеющих прослеживаемость к Государственному первичному специальному эталону единицы мощности поглощенной дозы интенсивного фотонного, электронного и бета-излучений для радиационных технологий ГЭТ 209-2014.

Материалы и методы исследований

В России продукцию обрабатывают на специализированных РТУ, в основном с использованием в качестве источника излучения ускорителей электронов типов: УЭЛР-10-15С, УЭЛР-10-10-С2, УЭЛВ-10-10-С-70, УЭЛВ-10-10-Т и др. При соблюдении технологического регламента процесса обработки ионизирующим излучением он является безопасными и надежными. Поскольку радиационно-технологические процессы являются специальными процессами, результаты которых нельзя в полной степени проверить последующим неразрушающим контролем продукции, то они подлежат валидации, а используемое оборудование – аттестации.

В ГОСТ Р 56431-2015/GHNF/SG/IN99-10:2004 [8] приведены общие положения в отношении того, как производители могут подготовить и выполнить валидацию процессов. По определению [8], валидация процесса – это «...Предоставление объективных свидетельств того, что на выходе процесса стабильно получается результат или продукция, удовлетворяющие установленным требованиям...».

Как правило, предприятия-изготовители продукции не имеют своих РТУ, поэтому они обрабатывают свою продукцию ионизирующим излучением на коммерческих установках. Стерилизация МИ и радиационная обработка пищи – процессы близкие, в обоих случаях идет инактивация микроорганизмов, грибов и плесени, поэтому валидация этих процессов во многом схожа.

Процесс валидации радиационной стерилизации медицинских изделий подробно описан в [9]. При проведении валидации этих процессов большое внимание должно уделяться аттестации установленного оборудования (операционная квалификация) и аттестации РТУ (эксплуатационная квалификация) по поглощенной дозе в обрабатываемых (облучаемых) объектах.

Объект исследования

При проведении аттестации оборудования устанавливают: энергию электронов, она не должна превышать 10 МэВ; неравномерность распределения плотности тока пучка электронов по ширине развертки пучка ускорителя (не должна превышать 10 %); стабильность работы ускорителя и РТУ в целом при различных режимах.

При аттестации РТУ по поглощенной дозе в продукции устанавливают: возможность облучения объектов в установленном диапазоне поглощенных доз (минимальным и максимальным значениями поглощенной дозы в продукции); диапазон поглощенных доз в контрольной точке. Коэффициенты пропорциональности $k_{\text{мин}}$ и $k_{\text{макс}}$, обуславливающие связь между дозой в контрольной точке и минимальным и максимальным значениями поглощенной дозы в продукции при регламентированных условиях облучения; минимальную $v_{\text{мин}}$ и максимальную $v_{\text{макс}}$ скорость перемещения продукции под пучком электронов.

Оборудование

В процессе исследований используют следующие средства измерений, стандартные образцы и оборудование: – государственный первичный специальный эталон единицы мощности поглощенной дозы интенсивного фотонного, электронного и бета-излучений для радиационных технологий ГЭТ 209-2014 [10];

– стандартный образец (СО) поглощенной дозы фотонного и электронного ионизирующего излучения (сополимер с феназиновым красителем) СО ПД (Ф)Э-5/50, регистрационный номер в реестре стандартных образцов Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений ГСО № 7904-2001 [11]. Границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО составляют 3 % при доверительной вероятности 0,95 для диапазона поглощенных доз в воде (ПД) от 5 до 50 кГр. Погрешность измерения поглощенной дозы с помощью СО при соблюдении условий применения не превышает 7 % ($P=0,95$).

– спектрофотометр для измерений оптической плотности в видимой и ультрафиолетовой области спектра Specord M40 ($\delta \leq 0,1 \%$, $P=0,95$);

– приспособление для измерения энергии ускоренных электронов – «клин»;

– устройство для измерения оптической плотности протяженных СО с шагом от 0,1 до 20 мм.

Метод и результаты исследования

Аттестация ускорителя – важный этап валидации процесса радиационной стерилизации медицинской

продукции и радиационной обработки пищевой продукции, так как от правильной работы ускорителя во многом зависит качество и безопасность обрабатываемых пищевых продуктов и медицинских изделий (в дальнейшем – объектов).

Аттестацию проводят по утвержденным методикам, приведенным в [12, 13].

Для радиационной обработки этих объектов применяют электронное излучение с максимальной энергией не более 10 МэВ, т. к. в этом случае в облучаемом объекте не возникает наведенной радиоактивности. Поэтому необходима официальная доказательная база того, что на данной РТУ энергия электронов не превышает указанное значение.

Определение средней $E_{\text{ср}}$ и наиболее вероятной $E_{\text{в}}$ энергии электронов в зоне облучения осуществляли по эмпирической зависимости энергии от пробегов электронов в алюминии:

$$E_{\text{в}} = 0,2 + 5,09R_0(Al) \text{ при } 1 \text{ МэВ} \leq E_{\text{ср}} \leq 50 \text{ МэВ}, \quad (1)$$

$$E_{\text{в}} = 6,2R_{50}(Al) \text{ при } 1 \text{ МэВ} \leq E_{\text{ср}} \leq 12 \text{ МэВ}, \quad (2)$$

где R_0 и R_{50} – пробеги электронов в алюминии, см, (см. рис. 1).

Пробеги R_0 и R_{50} определяли из распределения ПД по глубине поглотителя, для измерений использовали «клин» – толстую пластину из алюминия, разрезанную под углом 30° , размеры которой указаны на рис. 2.

Для изготовления «клина» использован чистый алюминий марки А7 ГОСТ 11069–2001.

В разрез «клина» (рис. 2) на всю глубину пластины вставляли СО в виде ленты.

Для уменьшения случайной погрешности измерений одновременно помещали рядом не менее трех СО.

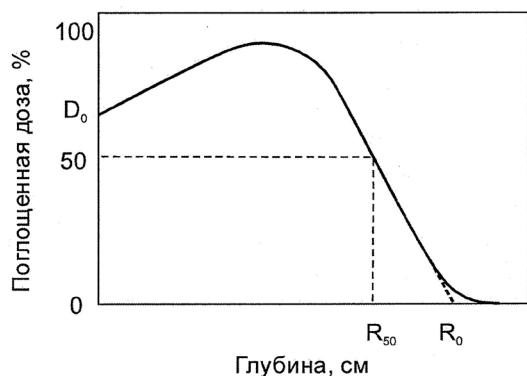


Рис. 1. Типичное распределение поглощенной дозы по глубине поглотителя

Fig. 1. Typical distribution of the absorbed dose across the depth of the absorber

Для облучения устройство помещали на конвейер в середине развертки пучка, так как передняя поверхность «клина» (плоскость А на рис. 2) должна быть перпендикулярна оси пучка электронов и должна находиться на таком же расстоянии от выводного окна ускорителя, как и передняя (по отношению к пучку) поверхность ящика с облучаемыми объектам.

Облучение проводили, пропуская устройство с СО через зону облучения один раз.

Измеряли ПД, полученную СО с необходимым шагом (в нашем случае с шагом 0,014 мм) по всей длине пленки, строили график ее распределения по глубине поглотителя. Для того чтобы при определении расстояния от входной поверхности до СО не учитывать его толщину, СО должен быть расположен регистрирующим слоем, толщиной $0,015 \pm 0,002$ мм, лицом к падающему пучку электронов, поэтому при пробеге электронов (1,5–2) см толщиной слоя можно пренебречь.

По графикам распределения поглощенной дозы в алюминии определяли практический пробег электронов R_p и слой половинного ослабления R_{50} , затем по формулам (1) и (2) вычисляли наиболее вероятную $E_{\text{в}}$ и среднюю $E_{\text{ср}}$ энергии электронов. На рис. 3 в качестве примера показаны распределения поглощенных доз по глубине алюминиевого поглотителя.

Если максимальная энергия электронов не превосходит 10 МэВ, тогда радиационная обработка объектов по данному показателю безопасна.

Другим важным контролируемым параметром РТУ является равномерность перемещения облучаемых объектов (стабильность скорости движения облучаемых объектов, V) в зоне облучения.

Для его оценки при разных значениях скорости конвейера измеряли распределение поглощенной дозы $D(V)$ на ровной поверхности, находящейся в наиболее неблагоприятных условиях, например, на поверхности

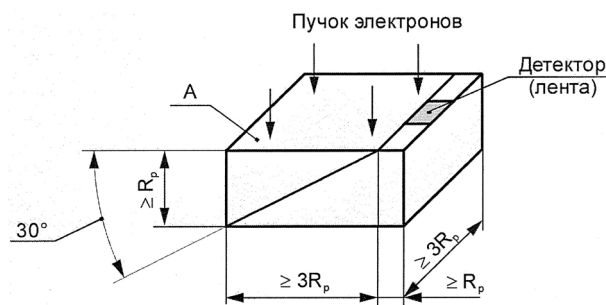


Рис. 2. Приспособление «клин» для измерений энергии электронов, где R_p – практический пробег электронов, см

Fig. 2. A wedge device for measuring the energy of electrons, where R_a is the actual free path of electrons, cm

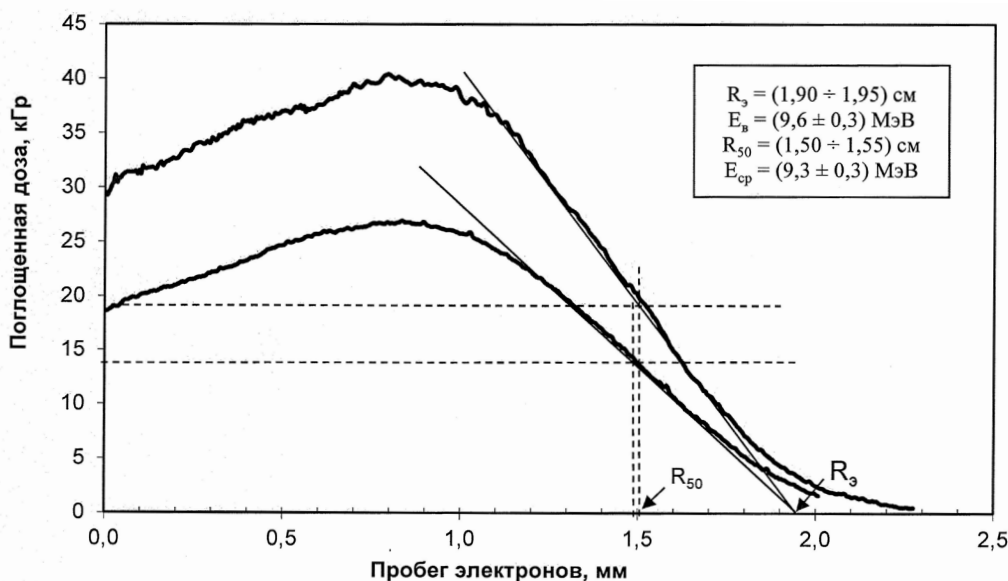


Рис. 3. Распределение поглощенной дозы по глубине в алюминии. Режим работы РТУ при аттестации: заданная энергия электронов $E_0=9,4$ МэВ, средний ток пучка электронов $I_n=730$ мкА, скорость конвейерной линии $V=0,60$ и $0,90$ м/мин, ширина развертки $ШР=40$ см, облучение одностороннее

Fig. 3. Depth distribution of the absorbed dose in aluminum. The operating mode of the RTI during validation: the specified electron energy $E_0=9,4$ MeV, the average electron beam current $I_n=730$ μ A, the conveyor line speed $V=0,60$ and $0,90$ m/min, the scan width $SW=40$ cm, one-sided irradiation

ящика, наиболее приближенной к выходному устройству ускорителя, вдоль направления движения стола за один проход зоны облучения. Облучение проводили, пропуская СО через зону облучения один раз. Измеряли ПД по всей длине пленки с шагом 5 мм. Схема облучения представлена на рис. 4.

Измерения проводили при нескольких режимах работы РТУ, стараясь охватить весь рабочий диапазон по энергиям электронов (E_0) и току отклоняющего магнита развертки пучка (ширина развертки) ($I_{\text{маг}}$). Пример измерений показан на рис. 5, а в табл. 1 приведены результаты измерений: средние значения поглощенной дозы на равномерном участке $\bar{D}$, средние квадратические отклонения результатов наблюдений $S(D)$ и значения коэффициента $K_0 = \bar{D} \cdot V_K / I_n$ и $S(K_0)$.

$S(D)$ характеризует стабильность скорости движения конвейера, а $S(K_0)$ – линейность и воспроизводимость работы систем контроля скорости конвейера, ширины развертки пучка и тока пучка электронов ускорителя РТУ в комплексе. Эти характеристики не должны превышать 5%, что и имело место на исследуемой установке.

Система развертки пучка должна обеспечивать равномерное облучение продукции в поперечном направлении перемещению продукции. Согласно [15, 16], неравномерность облучения по ширине не должна

превышать 10%. Измерения ширины развертки (длину равномерного участка распределения ПД на поверхности) проводили одновременно с предыдущими измерениями (рис. 4). Пример результатов измерений приведен в табл. 1 и на рис. 8. Длина равномерного участка составила 370 мм. При ширине транспортного ящика 370 мм пучок электронов полностью охватывает поверхность ящика. Коэффициент неравномерности не превышает значения 1,1, что соответствует [9, 10].

При положительных результатах исследований выдают Свидетельство об аттестации.

Аттестацию РТУ с ускорителями электронов по поглощенной дозе в продукции проводят по [7] (для МИ) и [8] (для пищевой продукции).

Для каждого вида продукции должен быть установлен диапазон поглощенных доз: минимальная $D_{\text{мин}}$ и максимально допускаемая $D_{\text{макс}}$, в котором обрабатываемые объекты будут соответствовать всем заявленным требованиям к безопасности и качеству продукции, без ухудшения ее технических характеристик в течение установленного срока годности.

Дозиметрию проводили следующим образом. В ящике с продукцией равномерно по всему объему располагали СО, например, на глубинах (Н) 0, 0,25 и 0,5 высоты ящика при двухстороннем облучении

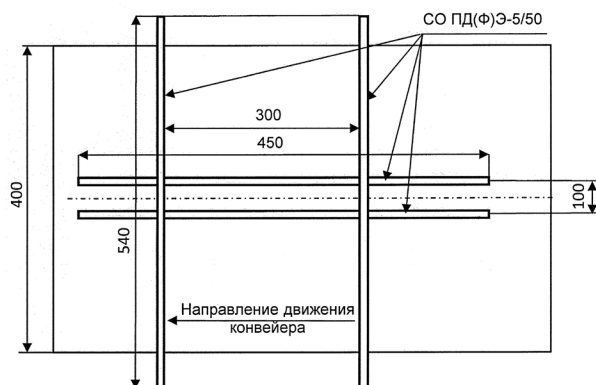


Рис. 4. Схема облучения СО при оценке равномерности перемещения облучаемых объектов и распределения ПД по ширине развертки

Fig. 4. Scheme of CRM irradiation when evaluating the uniformity of movement of the irradiated objects and the absorbed dose distribution over the scan width

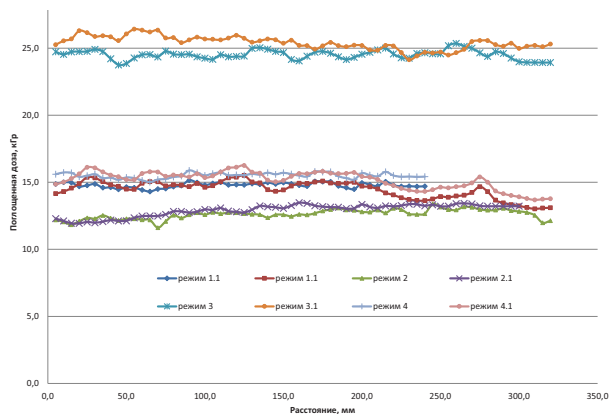


Рис. 5. Результаты измерения поглощенной дозы при оценке равномерности перемещения облучаемых объектов при различных режимах облучения

Fig. 5. Measurement of the absorbed dose when assessing the uniformity of movement of irradiated objects under different irradiation regimes

Таблица 1. Режимы работы РТУ и результаты измерений: среднего значения поглощенной дозы $\bar{D}$, среднего квадратического отклонения результатов наблюдений $S(D)$ и значения коэффициента K_0
Table 1. Modes of RTI operation and the results of measuring: mean value of absorbed dose $\bar{D}$, mean-square deviation of the observation results $S(D)$, and coefficient K_0 .

Режим облучения	1	2	3	4
Частота импульсов, $F_{\text{и}}$, кГц	0,201	0,201	0,100	0,169
Средний ток пучка, $I_{\text{п}}$, А	0,955	0,955	0,477	0,798
Скорость, $V_{\text{к}}$, м/мин	1,25	0,65	0,65	0,9
Среднее значение поглощенной дозы, $\bar{D}$, кГр	12,6 и 12,9	24,5 и 25,4	12,3 и 12,5	14,6 и 14,8
$S(D)$, %	3	2	4	3
$K_0 = \bar{D} \cdot VK/I_n$	16,5 и 16,9	17,3 и 16,5	16,9 и 16,5	17,0 и 16,7
K_0 и $S(K_0)$	$K_0 = 16,8$ $S(K_0) = 1,7\%$			

или 0, 0,25, 0,5, 0,75 и 1 высоты ящика при одностороннем, а также в контрольной точке. Контрольная точка – небольшая область, расположенная, как правило, на внешней поверхности транспортного ящика, назначенная для радиационного контроля процесса РС.

При радиационной обработке объекта контрольными уровнями являются границы диапазона допускаемых значений поглощенных доз ионизирующего излучения в контрольной точке. Их устанавливают при аттестации РТУ по поглощенной дозе для продукции каждого вида и применяют при осуществлении приемочного радиационного контроля процесса радиационной обработки.

На рис. 6 показан СО, расположенный в контрольной точке на поверхности транспортного ящика, а на рис. 7 – СО внутри ящика с продукцией.

В качестве примера на рис. 9 представлены результаты измерений поглощенной дозы в продукции «Перчатки медицинские диагностические одноразовые стерильные». Нормативные требования для нее: стерилизующая доза $D_{\text{ст}} = 17,5$ кГр; максимально допускаемая доза $[D]_{\text{макс}} = 50$ кГр.

Изделия, каждое в индивидуальной герметичной упаковке, по 40 штук уложены в групповые упаковки – картонные коробки размером 280×190×155 мм, которые, в свою очередь, по 8 штук уложены в картонные



Рис. 6. Стандартный образец в контрольной точке
Fig. 6. The CRM at the checkpoint



Рис. 7. Расположение стандартных образцов в транспортном ящике с продукцией
Fig. 7. CRMs placement in a transport box with products

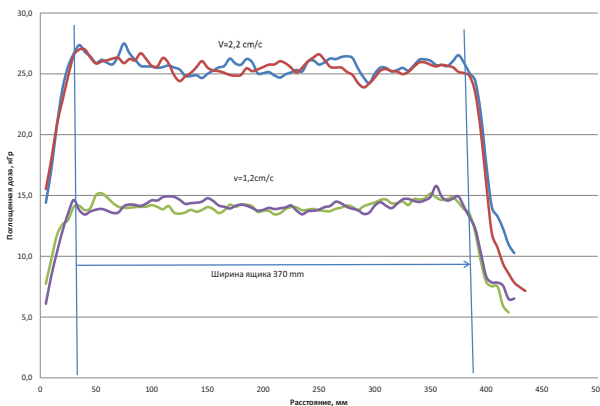


Рис. 8. Распределение поглощенной дозы на поверхности ящика по ширине развертки. Режим работы РТУ при аттестации: $E_0 = 9.4$ МэВ, $I_n = 730$ мкА, $V = (0.60 \div 2.0)$ м/мин, $ШР = 40$ см, облучение одностороннее

Fig. 8 Distribution of the absorbed dose on the box surface across the scan width. The mode of RTI operation during certification: $E_0 = 9.4$ MeV, $I_b = 730$ μ A, $V = (0.60 \div 2.0)$ m/min, width = 40 cm, one-sided irradiation



Рис. 9. Распределение поглощенной дозы в блоке продукции «Перчатки медицинские диагностические одноразовые стерильные»

Fig. 9. Distribution of the absorbed dose in the product «Medical diagnostic disposable sterile gloves»

ящики размером 610×380×285 мм. Схема облучения изделий двухсторонняя. СО располагали внутри ящика между изделиями, а также в контрольной точке. Режим работы установки при проведении аттестации представлен в табл. 2.

Значение поглощенной дозы в контрольной точке, $D_{\text{контр}}$, связано с минимальным и максимальным значениями поглощенной дозы соотношениями:

$$D_{\text{мин}} = D_{\text{контр}} * K_{\text{мин}}, \quad (3)$$

$$D_{\text{макс}} = D_{\text{контр}} * K_{\text{макс}}, \quad (3)$$

где $K_{\text{мин}} = \overline{D}_{\text{мин}} / \overline{D}_{\text{контр}}$ и $K_{\text{макс}} = \overline{D}_{\text{макс}} / \overline{D}_{\text{контр}}$ – коэффициенты пропорциональности, зависящие от условий облучения, типа объекта и выбора положения контрольной точки.

Минимальная $D_{\text{мин}}$ и максимальная $D_{\text{макс}}$ поглощенная доза в продукции, доза в контрольной точке $D_{\text{контр}}$, и их соотношения приведены в табл. 3.

На основании полученных результатов (табл. 3) установлен рабочий режим работы установки: для режимов, указанных в табл. 2, рассчитан диапазон допустимых значений скорости конвейера (см.

Таблица 2. Режим работы установки при проведении аттестации продукции «Перчатки медицинские диагностические одноразовые стерильные»

Table 2. Mode of RTI operation during validation of the product «Medical diagnostic disposable sterile gloves»

скорость конвейера, V_k , см/с	$1,8 \pm 0,1$
ток пучка (монитора – коллектора электронов), $I_{мон}$, мА	$0,77 \pm 0,02$
наиболее вероятная энергия электронов, E_v , МэВ	9,2
ток отклоняющего магнита развертки, I_m , А	$-34,0 \div 30,0$

Таблица 3. Средние значения поглощенной дозы в продукции, в контрольной точке $D_{мин}$, $D_{макс}$, $D_{контр}$, и коэффициенты пропорциональности $K_{мин}$ и $K_{макс}$ Table 3. Average absorbed dose values in the products under irradiation at the checkpoint D_{min} , D_{max} , D_{check} , as well as the proportionality coefficients K_{min} and K_{max}

Продукция	$\bar{D}_{контр}$ кГр	$\bar{D}_{мин}$ кГр	кГр	$K_{мин}$	$K_{макс}$
Перчатки диагностические	$25,2 \pm 1,8$	$20,2 \pm 1,4$	41 ± 3	$0,80 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,1$

Таблица 4. Установленный диапазон значений скорости конвейера и интервалы значений ПД в продукции и контрольной точке

Table 4. Established ranges of conveyor speed and absorbed dose values in the products under irradiation and the checkpoint

Продукция	$[V_k]_{макс} - [V_k]_{мин}$, см/с	Интервал значений ПД в продукции, D , кГр, при $V = [V]_{макс}$	Интервал значений ПД в контрольной точке, $D_{контр}$ кГр, при $V = [V]_{макс}$
Перчатки диагностические	2,0–1,9	17,5–48,4	22–30

табл. 4), в котором нижняя граница доверительного интервала значений поглощенных доз в продукции $D_{мин}$ не меньше значения стерилизующей дозы $D_{ст} = 17,5$ кГр, а верхняя граница $D_{макс}$ не превышает значения максимально допускаемой дозы $[D]_{макс} = 50$ кГр.

По результатам метрологического исследования РТУ с ускорителем электронов по поглощенной дозе в продукции делают заключение о признании пригодности ее к применению при соблюдении регламентированных условий облучения или о непригодности проведения радиационной стерилизации указанных медицинских изделий или пищевой продукции.

Заключение

На примере обработки МИ и пищевой продукции авторами рассмотрено применение стандартных образцов

поглощенной дозы утвержденного типа, показана возможность удобного, мобильного и надежного применения СО как для аттестации самих РТУ с ускорителями электронов, так и для аттестации процесса радиационной обработки по поглощенной дозе в продукции, что позволяет производителям МИ и пищевой продукции проводить валидацию этих процессов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность рецензенту статьи за ценные замечания и предложения.

Вклад соавторов

Громов А. А.: концептуализация исследования, разработка методологии, руководство экспериментальными исследованиями.

Жанжора А. П.: разработка методологии, обзор литературы, руководство экспериментальными

исследованиями, анализ критических данных, подготовка окончательного текста.

Коваленко О. И.: обзор литературы, выполнение экспериментальных исследований, критический анализ 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.).

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. Мартынова А. «Суперсила» ионизирующего излучения: делать еду безопасной // Атомный эксперт: сетевой журнал. 2018. № 1(62). URL: <https://atomicexpert.com/foodradiology>
2. Кодекс Алиментариус. Облученные продукты питания (Code Alimentarius: The irradiated food): пер. с англ. М.: Издательство «Весь Мир». 2007. 21 с.
3. Impact of low doses of gamma irradiation on shelf life and chemical quality of strawberry (Fragaria x ananassa) cv. 'Corona' / A. Majeed [et al.] // Journal of animal and plant sciences. 2014. Vol. 24. No. 5. P. 1531–1536.
4. Сигида А. Просрочкой можно прокормить 30 млн россиян // Мир НОВОСТЕЙ: сетевой журнал. 2019. № 43(1347). (дата публикации 18 октября 2018 г.) URL: <https://mirnov.ru/ekonomika/potrebitelskii-rynok/prosrochkoj-mozhno-prokormit-30-mln-rossijan.html>
5. Разработка и применение метода радиационной стерилизации в Федеральном медицинском биофизическом центре им. А. И. Бурназяна / В. В. Калашников [и др.] // Саратовский научно-медицинский журнал. 2014. Т. 10. № 4. С. 844–849.
6. Fairand B. P. Radiation sterilization for health care products: X-ray, gamma, and electron beam. Boca Raton: CRC Press. 2001. <https://doi.org/10.1201/9781482286205>.
7. Silindir M., Özer A. Y. Sterilization methods and the comparison of E-beam sterilization with gamma radiation sterilization // FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences. 2009. no. 34. Pp. 43–53.
8. ГОСТ Р 56431–2015/GHNF/SG/N99–10:2004 Система менеджмента качества. Изделия медицинские. Руководство по валидации процессов. М.: Стандартинформ. 2020.
9. Громов А. А., Жанжора А. П., Коваленко О. И. Безопасность медицинских изделий однократного применения категории «Стерильно» // Менеджмент качества в медицине. 2020. № 4. С. 109–113.
10. Государственный первичный специальный эталон единицы мощности поглощенной дозы интенсивного фотонного, электронного и бета-излучений для радиационных технологий ГЭТ 209-2014 / В. В. Алейкин [и др.] // Измерительная техника. 2019. № 7. С. 10–13. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2019-7-10-13>.
11. Анализ существующей нормативной правовой базы по обеспечению единства измерений для стандартных образцов и разработка предложений по ее гармонизации с международным законодательством / А. С. Дойников [и др.] // Альманах современной метрологии. 2018. № 13. С. 145–188.
12. РМГ 136-2016 ГСИ. Установки радиационно-технологические с ускорителями электронов для стерилизации медицинских изделий. Методика аттестации. М.: Стандартинформ. 2016.
13. РМГ 146-2019 ГСИ. Установки радиационно-технологические с ускорителями электронов для пищевых продуктов. Методика аттестации. М.: Стандартинформ. 2019.
14. ГОСТ 8.651-2016 ГСИ. Медицинские изделия. Радиационная стерилизация. Методика дозиметрии. М.: Стандартинформ. 2016.
15. ГОСТ 8.664-2019 ГСИ. Пищевые продукты. Радиационная обработка пищевых продуктов. Требования к дозиметрическому обеспечению. М.: Стандартинформ. 2019.

REFERENCE

1. Martynova A. «Superpower» of ionizing radiation: making food safe. Atomic expert: network journal. 2018;1(62). (In Russ.). URL: <https://atomicexpert.com/foodradiology>
2. Code Alimentarius: The irradiated food. (Russ. ed.: Moscow: Izdatel'stvo «Ves' Mir»; 2007. 21 p.).
3. Majeed A., Z. Muhammad, A. Majid, A. Shah, Hussain M. Impact of low doses of gamma irradiation on shelf life and chemical quality of strawberry (Fragaria x ananassa) cv. 'Corona'. Journal of animal and plant sciences. 2014;24(5):1531–1536.
4. Sigida A. Delays can feed 30 million Russians. World of NEWS: online magazine. 2019;43(1347). (publication date October 18, 2018). (In Russ.). URL: <https://mirnov.ru/ekonomika/potrebitelskii-rynok/prosrochkoj-mozhno-prokormit-30-mln-rossijan.html>
5. Kalashnikov V. V., Gordeev A. V., Pavlov E. P., Bushmanov A. Yu. Development and application of radiation sterilization method in federal medical and biophysical centre N.A. A. I. Burnazyana. Saratov Journal of Medical Scientific Research. 2014;10(4):844–849. (In Russ.).
6. Fairand B. P. Radiation sterilization for health care products: X-ray, gamma, and electron beam. Boca Raton: CRC Press; 2001. <https://doi.org/10.1201/9781482286205>.

МЕТОД ОБОСНОВАНИЯ СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

© К. В. Шаталов, Л. А. Власенкова

ФАУ «25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Министерства обороны Российской Федерации» (ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»),
г. Москва, Россия
e-mail: 1499090@mail.ru

Поступила в редакцию – 9 июня 2021 г., после доработки – 23 июля 2021 г.

Принята к публикации – 30 сентября 2021 г.

Для величин, характеризующих полезный эффект от применения нефтепродуктов, практически отсутствуют стандартные образцы, что снижает эффективность процессов метрологического обеспечения испытаний нефтепродуктов. В частности, для ряда моторных и лабораторных стендов, используемых при испытаниях нефтепродуктов, аттестация способом контроля технических характеристик является малоэффективной процедурой, необходимо оценивать стабильность работы такого испытательного оборудования относительно стабильных характеристик какого-либо вещества или материала.

Стандартные образцы эксплуатационных свойств моторных топлив должны удовлетворять требованиям адекватности химического состава стандартного образца и химического состава моторных топлив, а также гарантированной воспроизводимости значений величины (при последующем изготовлении новой партии стандартного образца). Кроме того, стандартные образцы должны воспроизводить значения величины, характерные для той или иной марки товарного моторного топлива или технологии производства.

Для одновременного выполнения вышеуказанных требований потребовалось разработать метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив, который включает следующие этапы: установление характерного углеводородного состава товарных моторных топлив, подбор индивидуальных углеводородов различных групп, проверка их состава и основных физико-химических свойств, изучение наиболее характерных значений исследуемого эксплуатационного свойства и установление требований к возможному диапазону измерения аттестованного значения стандартного образца, измерения аттестуемой величины для каждого индивидуального углеводорода, планируемого к вовлечению в состав стандартного образца, получение математической модели «состав смеси индивидуальных углеводородов – значение характеристики эксплуатационного свойства нефтепродукта» с использованием методов планирования эксперимента, расчет значений концентраций индивидуальных углеводородов в смеси, обеспечивающих требуемое аттестованное значение, экспериментальная проверка значения аттестуемой характеристики эксплуатационного свойства для смеси с рассчитанными значениями концентраций индивидуальных углеводородов, корректировка расчетных концентраций индивидуальных углеводородов.

Работоспособность разработанного метода показана на примере обоснования состава стандартных образцов химической стабильности топлив для реактивных двигателей.

Ключевые слова: стандартные образцы, метод обоснования состава, моторное топливо, эксплуатационные свойства, математическая модель «состав-свойство», смесь индивидуальных углеводородов, требования к аттестованному значению, состав стандартного образца

Ссылка при цитировании:

Шаталов К. В., Власенкова Л. А. Метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 4. С. 33–46. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-33-46>.

For citation:

Shatalov K. V., Vlasenkova L. A. Method of composition justification of reference materials of motor fuels performance properties. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(4): 33–46 <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-33-46> (In Russ.).

METHOD OF COMPOSITION JUSTIFICATION OF REFERENCE MATERIALS OF MOTOR FUELS PERFORMANCE PROPERTIES

© Konstantin V. Shatalov, Lidia A. Vlasenkova

Federal Autonomous Enterprise «The 25-th State Research Institute of Himmotology,
Ministry of Defence of Russian Federation»,
Moscow, Russia
e-mail: 1499090@mail.ru

Received – 9 June, 2021. Revised – 23 July, 2021.
Accepted for publication – 30 September, 2021.

At present, there are practically no reference materials for values characterizing the beneficial effect of the use of petroleum products, which reduces the efficiency of the metrological assurance processes for petroleum products testing. In particular, certification by the method of monitoring technical characteristics is an ineffective procedure for a number of motor sets and benches. It is necessary to assess the stability of such testing equipment relative to the TABLE characteristics of any substance or material.

Reference materials of motor fuels performance properties must comply with the requirements for the adequacy of the chemical composition of RM and motor fuels and guaranteed reproducibility of the values during the subsequent manufacture of a new batch of the reference material. In addition, reference materials should reproduce the values characteristic of a particular brand of commercial motor fuel or production technology.

It was necessary to develop a method for justification of the composition of reference materials of motor fuels performance properties to meet the above requirements. The method includes the following stages: determination of the characteristic hydrocarbon composition of commercial motor fuels, selection of individual hydrocarbons of various groups, verification of their composition and basic physical and chemical properties, study of the most characteristic values of the investigated performance property and establishment of requirements for a possible measurement range of the certified value, measurement of the certified value for each individual hydrocarbon to be added to the composition of the reference material, development of a mathematical model «The composition of the mixture of individual hydrocarbons – The value of the motor fuel performance property» using experimental planning methods, calculation of the values of the concentrations of individual hydrocarbons in the mixture, providing the required certified value, experimental verification of the value of the certified characteristic of the performance property for the mixture with calculated values of the concentrations of individual hydrocarbons, correction of the calculated concentrations of individual hydrocarbons.

The efficiency of the developed method is shown by the example of justification of the reference material composition of jet fuel chemical stability.

Keywords: reference materials, method of composition justification, engine fuel, motor fuel, performance properties, mathematical model, Sheffe's method, individual hydrocarbons, requirements for the certified value, composition of reference material

Введение

Для обеспечения надежной эксплуатации машин в пределах установленного ресурса работы существенное значение имеет качество применяемых нефтепродуктов. Из многих свойств, определяющих качество нефтепродуктов, важными являются те из них, которые проявляются при эксплуатации техники, в условиях сложного взаимодействия физических

и химических процессов и явлений. Эксплуатационные свойства характеризуют полезный эффект от использования нефтепродукта по назначению и определяют область его применения. В России методы испытаний, которые используются для оценки эксплуатационных свойств нефтепродуктов, принято называть квалификационными. А испытания нефтепродуктов с их использованием – квалификационными.

Квалификационные испытания – испытания нефтепродуктов на модельных установках, одноцилиндровых и полноразмерных двигателях с целью определения их эксплуатационных свойств, позволяющие дать принципиальную оценку возможности применения нефтепродуктов по прямому функциональному назначению.

Сопоставление перечня показателей, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов и сведений о стандартных образцах утвержденных типов¹ [1, 2], показывает, что имеются стандартные образцы для большинства величин, косвенно характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов (например, плотность, вязкость, температура застывания и т. д.), но практически нет стандартных образцов, непосредственно характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Исключение составляют такие показатели, как октановое число автомобильных бензинов (существует 9 типов сертифицированных стандартных образцов) и цетановое число дизельных топлив (существует 4 типа сертифицированных стандартных образцов). Кроме того, известен один отраслевой стандартный образец моющих свойств моторных масел по методу ПЗВ, однако выпуск его в настоящее время прекращен.

Стандартные образцы как материальная мера, хранящая и воспроизводящая значения величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов, необходимы для реализации следующих процессов метрологического обеспечения квалификационных испытаний нефтепродуктов:

- аттестация испытательного оборудования;
- проверка годности химических реактивов, материалов;
- аттестация методик измерений;
- валидация и верификация методик испытаний;
- статистическое управление процессом испытаний в лаборатории;
- проверка квалификации и контроль работы операторов [3–5].

Столь широкое применение стандартных образцов обусловлено тем, что только с их помощью возможно оценить фактическую погрешность результата измерения как разность между результатом измерения и принятым опорным значением (аттестованным значением стандартного образца). Изучение погрешностей измерений за определенный промежуток времени позволяет сделать вывод о стабильности процесса измерений

¹ Утвержденные типы стандартных образцов // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>

в лаборатории, подтвердить достоверность результатов испытаний рабочих проб. Следовательно, наличие стандартных образцов является необходимым условием для достижения главной цели метрологического обеспечения в испытательной лаборатории – получения точных и достоверных результатов измерений (испытаний). Отсутствие стандартных образцов снижает эффективность процессов метрологического обеспечения квалификационных испытаний нефтепродуктов. В частности, для ряда моторных и лабораторных стендов, используемых при квалификационных испытаниях нефтепродуктов, аттестация способом контроля технических характеристик является малоэффективной процедурой, необходимо оценивать стабильность работы такого испытательного оборудования относительно известных характеристик какого-либо вещества или материала. Например, контроль основных технических характеристик двигателя не позволяет обеспечить стабильные значения характеристик сгорания топлива, таких как максимальное давление цикла, количество нагара и др. В этих случаях целесообразно проведение аттестации с использованием стандартного образца с известными измеряемыми характеристиками.

Постановка задачи исследования

Для обеспечения эффективного функционирования системы метрологического обеспечения квалификационных испытаний нефтепродуктов требуется разработать и внедрить в практику стандартные образцы для большинства величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Для полноценного охвата измеряемого диапазона для каждой величины потребуются разработка 2–3 типов стандартных образцов. Общее число требуемых типов стандартных образцов составляет не менее 200 единиц. Разработка такого числа стандартных образцов является длительной задачей, которая может быть решена только поэтапно.

Очередность разработки стандартных образцов величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов, тесно связана с возможностью установления их метрологических характеристик. Квалификационные испытания представляют узкую область контроля качества нефтепродуктов, методики квалификационных испытаний моторных топлив, как правило, реализуются только в одном научно-исследовательском институте. Поэтому единственным возможным способом определения аттестованного значения остается способ с использованием аттестованной методики измерений. Соответственно последовательность и очередность разработки стандартных образцов для

квалификационных испытаний нефтепродуктов привязана к очередности аттестации методик измерений показателей, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. К настоящему времени проведена аттестация ряда методик измерений показателей, характеризующих эксплуатационные свойства моторных топлив. Поэтому начальным этапом создания стандартных образцов эксплуатационных свойств нефтепродуктов стала разработка стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив. В основу работ по созданию стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив были положены следующие требования.

1. Для соответствия физико-химическим процессам, происходящим при испытаниях товарного моторного топлива и стандартного образца, должна быть гарантирована адекватность химического состава стандартного образца и химического состава моторных топлив.

2. Состав стандартного образца должен обеспечивать получение значения величины, характерного для той или иной марки товарного моторного топлива или технологии производства.

3. Для исключения длительных и трудоемких процедур установления метрологических характеристик стандартных образцов при последующих выпусках партий стандартного образца используемый материал стандартного образца должен обеспечивать гарантированное воспроизведение значения величины.

Последнее требование является принципиально важным. Квалификационные испытания нефтепродуктов относятся к числу длительных, трудоемких и дорогостоящих аналитических процедур. Многократное повторение испытаний для установления метрологических характеристик стандартных образцов может быть реализовано только один раз на этапе разработки стандартного образца и недопустимо при повторных изготовлениях стандартного образца.

Наиболее простым способом выполнения 1-го и 2-го требования является использование в качестве материала стандартного образца того или иного товарного нефтепродукта. Однако значения величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов, для товарных моторных топлив, отдельных нефтяных фракций будут изменяться от партии к партии из-за отличий в составе сырья и технологий производства, что делает невозможным гарантированное воспроизведение значения величины. Наиболее действенным способом выполнения 3-го требования является использование в качестве материала стандартного образца одного

индивидуального углеводорода. Известно, что индивидуальные углеводороды имеют постоянные значения величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Например, октановое число изооктана равно 100 ед., нормального гептана – 0 ед., цетановое число цетана равно 100 ед., альфаметилнафталина – 0 ед. Однако товарные нефтепродукты представляют смеси углеводородов различных классов, кроме того, применение одного индивидуального углеводорода не может обеспечить получение значений величин, характерных для той или иной марки нефтепродукта или технологии его производства.

Для одновременного выполнения вышеуказанных требований необходимо разработать метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив.

Результаты исследования

Гарантированное воспроизведение значения величины стандартного образца может быть обеспечено только при изготовлении стандартного образца на основе смеси индивидуальных углеводородов, характерных для товарных моторных топлив. Научное обоснование состава такой смеси и составляет суть предлагаемого метода (рис. 1).

Для достижения адекватности химических составов товарных моторных топлив и стандартного образца требуется проведение специального исследования – определение детального углеводородного состава современных товарных моторных топлив, изготовленных по различным технологиям на разных НПЗ, с целью установления характерного углеводородного состава товарных моторных топлив.

На основании проведенного исследования устанавливаются наиболее характерные индивидуальные углеводороды в составе товарных нефтепродуктов, чтобы на их основе планировать изготовление стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив.

Для обеспечения точного воспроизведения значений величины (при последующих изготовлении стандартного образца) каждая приобретаемая партия химического соединения (углеводорода) подвергается проверке состава и основных физико-химических свойств:

- исследование состава (определение количества примесей) хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000» по СТО 08151164-0208-2016 «Углеводородные ракетные горючие. Метод определения группового состава методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием» и методом ИК-Фурье



Рис. 1. Метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив

Fig. 1. A method for justification of the composition of reference materials of motor fuel operational properties

спектрометрии на двухлучевом спектрометре «Nicolet 6700» со спектральным диапазоном от 4000 до 400 см⁻¹, разрешающей способностью 1 см⁻¹ и погрешностью фотометрирования не более 1 %, с использованием абсорбционных кювет из бромида калия и приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения SMARTiTR с кристаллом селена цинка;

- определение плотности цифровым плотномером по ГОСТ Р 57037 Нефтепродукты. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API цифровым плотномером;

- определение показателя преломления по ГОСТ 18995.2 Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления;

- определение содержания серы по ГОСТ Р 52660 Топлива автомобильные. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волн.

Состав и свойства химического соединения, включаемого в состав стандартного образца, должны соответствовать нормам, указанным в таблицах стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов, а также значениям, полученным при изготовлении первой партии стандартного образца. Допускаются отклонения от первоначальных значений в пределах показателя точности метода испытаний.

Для установления наиболее характерных значений изучаемого эксплуатационного свойства проводятся экспериментальные исследования товарных моторных топлив, изготовленных по различным технологиям на разных НПЗ. На основании этого устанавливаются требования к возможному диапазону изменения значения величины стандартного образца и числу типов создаваемых стандартных образцов.

Для получения исходной информации с использованием аттестованной методики измерений проводятся измерения величины для каждого индивидуального углеводорода, планируемого к вовлечению в состав стандартного образца.

Для определения состава смеси индивидуальных углеводородов, обеспечивающей получение требуемого значения величины, составляется математическая модель «состав смеси индивидуальных углеводородов – значение характеристики эксплуатационного свойства нефтепродукта» с использованием методов планирования эксперимента. Рекомендуется использовать для этого симплекс-решетчатые планы Шеффе [6, 7]. Так как сумма долей всех компонентов, составляющих смесь, равна единице, то факторное пространство может быть представлено правильным симплексом, для трех компонентов – правильным треугольником, для четырех – правильным тетраэдром и т. д. Свойства состава исследуются

в заданных наперед точках симплекса, которые образуют симплексную решетку. Каждой решетке соответствует определенная полиномиальная модель, коэффициенты в которой определяются по специальным формулам [7].

Запись координат симплексной решетки представляет собой матрицу планирования эксперимента. При планировании эксперимента предполагается, что изучаемое свойство является непрерывной функцией аргументов и может быть с достаточной точностью представлено полиномом второго, третьего или четвертого порядка. Для симплекс-решетчатого планирования характерно пошаговое повышение порядка полинома после анализа его адекватности. Адекватность проверяется в интересующей исследователя части факторного пространства по контрольным опытам. Полученный полином при условии его адекватности позволит рассчитать оптимальный состав стандартного образца, обеспечивающий требуемое значение величины.

Правильность выполненных расчетов проверяется экспериментально, путем приготовления смеси с рассчитанными значениями концентраций индивидуальных углеводородов и установления значения величины с использованием аттестованной методики измерения. При необходимости вносятся коррективы в расчетные концентрации индивидуальных углеводородов.

Последовательное выполнение вышеперечисленных мероприятий обеспечивает получение состава стандартного образца в виде смеси индивидуальных углеводородов, адекватных химическому составу товарных моторных топлив, а также значимое получение значения величины, характерного для той или иной марки товарного моторного топлива или технологии производства.

Необходимо отметить, что предлагаемый метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив, опирающийся на математическую модель «состав смеси индивидуальных углеводородов – значение характеристики эксплуатационного свойства нефтепродукта», отличается от способа определения состава стандартных образцов октановых и цетановых чисел, который основывается на известных определениях октанового (цетанового) числа. Например, октановое число – это величина, численно равная объёмному, процентному содержанию изооктана (октановое число которого равно 100) в такой его смеси с нормальным гептаном (октановое число равно 0), которая по детонационной стойкости равноценна испытываемому топливу в условиях испытания на стандартном двигателе [8, 9].

Пример практической реализации результатов исследования

В качестве примера приведем исследования по обоснованию состава стандартных образцов химической стабильности топлив для реактивных двигателей.

Для достижения адекватности состава стандартного образца методом хромато-масс-спектрометрии на приборе «Хроматэк–Кристалл-5000» было проведено исследование углеводородного состава современных товарных топлив для реактивных двигателей. Было исследовано 11 образцов товарных топлив для реактивных двигателей, произведенных по различным технологиям на разных НПЗ. Установлено, что топлива для реактивных двигателей представляют собой смеси парафиновых, циклановых и ароматических углеводородов C_9 – C_{14} , отличающиеся их процентным соотношением в зависимости от технологии производства и используемой нефти (табл. 1). При этом среди парафиновых углеводородов наиболее часто встречаются углеводороды C_{10} – C_{12} . Циклановые углеводороды представлены 5 и 6-членными циклами с боковыми цепями, содержащими до 5 углеродных атомов в боковых цепях. Ароматические углеводороды в основном представлены моноароматическими углеводородами с боковыми цепями. Боковая цепь может содержать до 5 углеродных атомов. Полиароматические углеводороды представлены углеводородами нафталинового ряда с боковыми цепями.

В результате анализа рынка органических соединений были подобраны индивидуальные углеводороды с температурами кипения в интервале от 135 до 280 °С, которые следует использовать при создании стандартных образцов (табл. 2).

Известно, что ряд эксплуатационных свойств топлив для реактивных двигателей зависит от наличия в их составе сераорганических соединений. К их числу относятся термоокислительная стабильность, химическая стабильность, коррозионная активность, противозносные свойства и др. [8, 9]. Сераорганические соединения в топливах для реактивных двигателей представлены сульфидами, тиофенами и меркаптанами [10]. Исходя из возможностей, предоставляемых рынком химреактивов, в качестве сераорганических соединений различных классов были выбраны 2-пентилтиофен и 1-гепантиол (табл. 2).

Методика определения химической стабильности топлив для реактивных двигателей изложена в СТО 0815164-0271-2017 «Топливо для реактивных двигателей». Метод определения химической стабильности. Показателями, характеризующими химическую

Таблица 1. Усредненный углеводородный состав топлив для реактивных двигателей различных технологий производства

Table 1. The average hydrocarbon composition of jet fuels for various production technologies

Группы углеводородов	Содержание углеводородов, % масс.		
	Технология получения товарного топлива		
	Прямая перегонка нефти	Гидроочистка керосиновых фракций	Гидрокрекинг вакуумных погонов нефти
<i>Парафины:</i>	68,2	72,5	42,0
нормальные	34,7	36,5	12,6
изостроения	33,5	36,0	29,4
<i>Цикланы</i>	33,2	28,1	41,4
моноклинические	23,0	22,1	31,3
полициклические	10,2	6,0	10,1
<i>Ароматические</i>	22,7	19,8	2,7
моноклические	21,4	18,9	2,71
полициклические	1,3	0,9	0
<i>Непредельные</i>	1,7	0,6	0,6

стабильность топлив для реактивных двигателей, являются «масса поглощенного кислорода, m_{O_2} , мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, v_{max} , мг/мин».

На основании изучения химической стабильности 16 образцов топлив для реактивных двигателей [11] был установлен как общий диапазон значений показателей, характеризующих химическую стабильность

топлив для реактивных двигателей (масса поглощенного кислорода – от 10,0 до 800 мг; максимальная скорость поглощения кислорода – от 0,05 до 0,8 мг/мин), так и зависимость значений оценочных показателей методики от технологии производства топлив для реактивных двигателей (табл. 3). Исходя из этого было принято решение о разработке трех типов стандартных образцов.

Таблица 2. Состав и свойства индивидуальных углеводородов

Table 2. The composition and properties of individual hydrocarbons

Наименование, формула, CAS	Содержание основного вещества, %	Показатель преломления	Плотность, кг/м³	Содержание серы, мг/кг	ИК-спектроскопия (типичные характеристические частоты поглощений)
<i>Нормальные парафины</i>					
Ундекан, $C_{11}H_{24}$, 1120-21-4	98,49	1,417	0,740	4,2	2970 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₃), 2936 см ⁻¹ (симм. валент CH ₃), 2853 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₂), 2873 см ⁻¹ (симм. валент CH ₂)
Додекан, $C_{12}H_{26}$, 112-40-3	96,91	1,422	0,749	5,3	2953,21 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₃), 2922 см ⁻¹ (симм. валент CH ₃), 2853 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₂), 2870 см ⁻¹ (симм. валент CH ₂)

Окончание табл. 2
End of Table 2

Наименование, формула, CAS	Содержание основного вещества, %	Показатель преломления	Плотность, кг/м ³	Содержание серы, мг/кг	ИК-спектрометрия (типичные характери- стические частоты поглощений)
<i>Полициклические предельные углеводороды</i>					
Декалин, $C_{10}H_{18}$, 91-17-8	99,78	1,474	0,880	5,1	2918,78 см ⁻¹ (асимм. валент CH_2), 2850,19 см ⁻¹ (симм.валент. CH_2), 1446,98 см ⁻¹ (ножничные CH_2), 971,22 см ⁻¹ (колебания кольца), 824,41 см ⁻¹ (колебания кольца ц-гексан)
<i>Полиароматические углеводороды</i>					
1-метилнафталин, $C_{11}H_{10}$, 90-12-0	97,48	1,617	1,024	2,3	3038,77 см ⁻¹ (валент.-CH), 1596,77 см ⁻¹ (колебание кольца), 1508,61 см ⁻¹ (колебание кольца), 1397,07 см ⁻¹ (симм. деф.- CH_3), 1019,93 см ⁻¹ (колебание кольца), 770,43 см ⁻¹ (деф.-CH)
<i>Непредельные углеводороды</i>					
1-децен, $C_{10}H_{20}$, 872-05-9	98,22	1,428	0,779	1,6	3077,12 см ⁻¹ (валент. =CH), 2957,24 см ⁻¹ (симм. валент. CH_2), 2852,73 см ⁻¹ (симм. валент. CH_2), 1641,34 см ⁻¹ (валент.-C=C-), 1466,33 см ⁻¹ (асимм. деф. CH_3), 991,47 см ⁻¹ (неплоские деф. CH в -C=CH), 909,32 см ⁻¹ (неплоские деф. CH в -C=CH).
<i>Сераорганические углеводороды</i>					
2-пентилтиофен, $C_7H_{16}S$, 4861-58-9	99,2	1,498	0,946		3070,79 см ⁻¹ (валент. =C-H), 2923,12 см ⁻¹ (асимм. валент. CH_3), 2871,09 см ⁻¹ (симм. валент CH_3), 1465,38 см ⁻¹ (ножничные CH_2), 1378,22 см ⁻¹ (валент. C=S), 818,36 см ⁻¹ (плоск. деф.-S-H), 687,99 см ⁻¹ (хар. полоса тиофена)
1-гептантиол, $C_9H_{14}S$, 1639-09-4	99,2	1,452	0,845		2953,97 см ⁻¹ (симм. валент. CH_2), 2870,85 см ⁻¹ (симм. валент CH_3), 2850,80 см ⁻¹ (симм. валент. CH_2), 1465,89 см ⁻¹ (ножничные CH_2), 1377,98 см ⁻¹ (валент. C=S), 1251,15 см ⁻¹ (маят. кол. груп. CH_3), 1105,15 см ⁻¹ (скелетные валент.), 723,66 см ⁻¹ (деф. C-H)

Первый тип, условное название ХС АК 1, стандартный образец, моделирующий состав топлив для реактивных двигателей марки ТС-1, изготовленных на основе керосиновых фракций прямой перегонки нефти. Желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 50$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,05$ мг/мин».

Второй тип, условное название ХС АК 2, стандартный образец, моделирующий состав топлив для реактивных двигателей марок РТ и ТС-1, изготовленных на основе гидроочищенных керосиновых фракций. Желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 350$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,205$ мг/мин».

Третий тип, условное название ХС АК 3, стандартный образец, моделирующий состав топлив для реактивных двигателей марок РТ и ТС-1, изготовленных на основе керосиновых фракций гидрокрекинга вакуумных газойлей. Желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 650$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,600$ мг/мин».

Исследование химической стабильности индивидуальных углеводородов, выбранных для изготовления стандартных образцов (табл. 2), показало, что их также можно разделить на три уровня. Высокий уровень химической стабильности имеет 1-метилнафталин $m_{O_2} = 50,3$ мг, $v_{max} = 0,094$ мг/мин. Средний уровень химической стабильности имеют ундекан $m_{O_2} = 229,7$ мг, $v_{max} = 0,133$ мг/мин и додекан $m_{O_2} = 248,7$ мг, $v_{max} = 0,155$ мг/мин. Низкий уровень химической стабильности имеют декалин $m_{O_2} = 684,5$ мг, $v_{max} = 0,502$ мг/мин и децен $m_{O_2} = 519,8$ мг, $v_{max} = 3,496$ мг/мин.

Для получения зависимости «состав смеси индивидуальных углеводородов – значение характеристики химической стабильности нефтепродукта» использовали

методы планирования эксперимента на основе симплекс-решетчатых планов Шеффе [6, 7]. В связи с тем, что включение всех индивидуальных веществ в симплекс-план потребует проведения большого количества испытаний, было решено использовать по одному углеводороду из каждой группы окисляемости.

Углеводороды со средней химической стабильностью – ундекан и додекан – являются нормальными парафинами, отличаются только одним углеродным атомом в строении и имеют близкие значения оценочных показателей, поэтому можно считать их взаимозаменяемыми компонентами. При проведении исследований по подбору состава стандартных образцов химической стабильности был использован ундекан.

Децен – представитель химически малостабильных углеводородов, имеет значение показателя «максимальная скорость поглощения кислорода», равное 3,495 мг/мин, что превышает максимальное аттестуемое значение образца с низкой химической стабильностью (0,800 мг/мин) в 4,4 раза. Поэтому при подборе состава стандартных образцов с высоким и средним уровнем химической стабильности было решено его не использовать.

Таким образом, при проведении экспериментальных исследований для подбора состава стандартных образцов, воспроизводящих значения среднего уровня химической стабильности топлив для реактивных двигателей (ХС АК 2), были использованы: в качестве высокостабильного компонента – 1-метилнафталин, стабильного – ундекан, малостабильного – декалин.

В результате проведенных исследований было установлено, что связь состава трехкомпонентных смесей «декалин – ундекан – 1-метилнафталин», «декалин – ундекан – децен» и показателей химической стабильности топлив для реактивных двигателей адекватно описывается полиномами третьего порядка:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + \gamma_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + b_{13}x_1x_3 + \gamma_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + b_{23}x_2x_3 + \gamma_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + b_{123}x_1x_2x_3,$$

Таблица 3. Требуемые значения аттестуемых характеристик стандартных образцов химической стабильности топлив для реактивных двигателей

Table 3. Required values of certified characteristics of reference materials of jet fuel chemical stability

Показатель	Топливо на основе керосиновых фракций		
	прямой перегонки	гидроочистки	гидрокрекинга
Масса поглощенного кислорода, мг	от 10 до 100	от 100 до 400	от 400 до 800
Максимальная скорость поглощения кислорода, мг/мин	от 0,05 до 0,09	от 0,1 до 0,39	от 0,4 до 0,8

где x_1, x_2, x_3 – содержание компонентов в смеси по матрице планирования эксперимента (табл. 4).

Расчет коэффициентов полинома третьего порядка осуществляется по следующим формулам [6, 7]:

$$b_1 = y_1$$

$$b_2 = y_2$$

$$b_3 = y_3$$

$$b_{12} = \frac{1}{4}(y_{112} + y_{122} - y_1 - y_2)$$

$$y_{12} = \frac{1}{4}(3y_{112} - 3y_{122} - y_1 + y_2)$$

$$b_{13} = \frac{1}{4}(y_{113} + y_{133} - y_1 - y_3)$$

$$y_{13} = \frac{1}{4}(3y_{113} - 3y_{133} - y_1 + y_3)$$

$$b_{23} = \frac{1}{4}(y_{223} + y_{233} - y_2 - y_3)$$

$$y_{23} = \frac{1}{4}(3y_{223} - 3y_{233} - y_2 + y_3)$$

$$b_{123} = 27y_{123} - \frac{27}{4}(y_{112} + y_{122} + y_{113} + y_{133} + y_{223} + y_{233}) + \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3),$$

где $y_1, y_2, y_3, y_{11}, \dots, y_{223}, y_{233}$ – результат опыта в определенной точке симплекс-решетки (табл. 4).

Результаты экспериментов (табл. 5) позволяют предложить следующую зависимость характеристик химической стабильности топлив для реактивных двигателей от состава трехкомпонентной смеси «декалин – ундекан – 1-метилнафталин»:

– для массы поглощенного кислорода, m_{O_2} :

$$m_{O_2} = 684,5x_1 + 229,7x_2 + 50,3x_3 + 618,8x_1x_2 + 430,7x_1x_2(x_1 - x_2) - 420,3x_2x_3 - 363,2x_2x_3(x_2 - x_3) - 988,7x_1x_3 - 511,7x_1x_3(x_1 - x_3) - 3002,4x_1x_2x_3, \quad (1)$$

– для максимальной скорости поглощения кислорода, ϑ_{max} :

$$\vartheta_{max} = 0,502x_1 + 0,133x_2 + 0,094x_3 + 0,257x_1x_2 + 0,324x_1x_2(x_1 - x_2) - 0,092x_2x_3 - 0,101x_2x_3(x_2 - x_3) - 0,826x_1x_3 - 1,006x_1x_3(x_1 - x_3) - 1,742x_1x_2x_3 \quad (2)$$

С помощью зависимостей (1) и (2) были подобраны ориентировочные значения содержания компонентов в смеси для стандартного образца со средним уровнем химической стабильности ХС К 2 (желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 350$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,205$ мг/мин»): декалин – 20%; ундекан – 78%; 1-метилнафталин – 2%. Расчетное значение оценочных показателей при таком составе смеси составляет $m_{O_2} = 350,1$ мг, $\vartheta_{max} = 0,205$ мг/мин.

Экспериментальная проверка подтвердила адекватность расчетных данных. Смесь декалина, ундекана и 1-метилнафталина в указанном соотношении

Таблица 4. Симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси

Table 4. A third-order simplex-lattice design for a ternary mixture

№ опыта	Содержание компонентов в смеси			Шифр результата опыта
	x_1 (декалин)	x_2 (ундекан)	x_3 (1-метилнафталин)	
1	1	0	0	y_1
2	0	1	0	y_2
3	0	0	1	y_3
4	2/3	1/3	0	y_{112}
5	1/3	2/3	0	y_{122}
6	0	2/3	1/3	y_{223}
7	0	1/3	2/3	y_{233}
8	2/3	0	1/3	y_{113}
9	1/3	0	2/3	y_{133}
10	0,33	0,33	0,33	y_{123}

Таблица 5. Исследование химической стабильности трехкомпонентной смеси «декалин – ундекан – 1-метилнафталин»

Table 5. The research of the chemical stability of the ternary mixture Decalin + Undecane + 1-Methylnaphthalene

№ опыта	Содержание компонентов в смеси			Масса поглощенного кислорода, мг	Скорость поглощения кислорода, мг/мин
	Х ₁ (декалин)	Х ₂ (ундекан)	Х ₃ (1-метилнафталин)		
1	1	0	0	684,5	0,502
2	0	1	0	229,7	0,133
3	0	0	1	50,3	0,094
4	2/3	1/3	0	702,3	0,460
5	1/3	2/3	0	486,9	0,289
6	0	2/3	1/3	49,6	0,092
7	0	1/3	2/3	43,6	0,094
8	2/3	0	1/3	215,5	0,108
9	1/3	0	2/3	79,9	0,121
10	0,33	0,33	0,33	122,5	0,105

характеризуется следующими показателями: масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 349,2$ мг, максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,206$ мг/мин. Таким образом, был установлен оптимальный состав стандартного образца ХС АК 2: декалин – 20%; ундекан – 78%; 1-метилнафталин – 2%.

Результаты экспериментов (табл. 6) позволяют предложить следующую зависимость характеристик химической стабильности топлив для реактивных двигателей от состава трехкомпонентной смеси «декалин – ундекан – децен»:

– для массы поглощенного кислорода, m_{O_2} :

$$m_{O_2} = 684,5x_1 + 229,7x_2 + 222,3x_3 + 623,7x_1x_2 + 685,8x_1x_2(x_1 - x_2) + 819,2x_2x_3 + 282,4x_2x_3(x_2 - x_3) + 239,9x_1x_3 - 381,2x_1x_3(x_1 - x_3) - 1676,9x_1x_2x_3, \quad (3)$$

– для максимальной скорости поглощения кислорода, ϑ_{max} :

$$\vartheta_{max} = 0,502x_1 + 0,133x_2 + 4,158x_3 + 0,306x_1x_2 - 0,365x_1x_2(x_1 - x_2) + 0,058x_2x_3 - 4,950x_2x_3(x_2 - x_3) - 5,076x_1x_3 + 5,715x_1x_3(x_1 - x_3) - 1,840x_1x_2x_3 \quad (4)$$

С помощью зависимостей (3) и (4) были подобраны ориентировочные значения содержания компонентов

в смеси для стандартного образца с низким уровнем химической стабильности ХС АК 3 (желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 650$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,600$ мг/мин»): декалин – 60%; ундекан – 30%; децен – 10%. Расчетное значение оценочных показателей при таком составе смеси составляет $m_{O_2} = 650,2$ мг, $\vartheta_{max} = 0,598$ мг/мин.

Экспериментальная проверка подтвердила адекватность расчетных данных. Смесь декалина, ундекана и децена в указанном соотношении характеризуется следующими показателями: масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 659,8$ мг, максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,588$ мг/мин. Таким образом, был установлен оптимальный состав стандартного образца ХС АК 3: декалин – 20%; ундекан – 78%; децен – 10%.

Стандартный образец химической стабильности ХС АК 1, предназначенный для воспроизведения величин, соответствующих высокому уровню химической стабильности, был создан на углеводородной основе стандартного образца ХС АК 2. Высокий уровень химической стабильности реальных топлив для реактивных двигателей обеспечивают сераорганические соединения, тормозящие развитие цепей окисления углеводородов топлива. Сераорганические соединения

Таблица 6. Исследование химической стабильности трехкомпонентной смеси «декалин – ундекан – децен»

Table 6. The research of the chemical stability of the ternary mixture Decalin + Undecane + Decene

№ опыта	Содержание компонентов в смеси			Масса поглощенного кислорода, мг	Скорость поглощения кислорода, мг/мин
	Х ₁ (декалин)	Х ₂ (ундекан)	Х ₂ (децен)		
1	1	0	0	684,5	0,502
2	0	1	0	229,7	0,133
3	0	0	1	222,3	4,158
4	2/3	1/3	0	722,3	0,420
5	1/3	2/3	0	469,1	0,351
6	0	2/3	1/3	430,2	1,121
7	0	1/3	2/3	385,9	3,196
8	2/3	0	1/3	555,5	1,016
9	1/3	0	2/3	457,9	1,388
10	0,33	0,33	0,33	503,7	1,006

в топливах для реактивных двигателей представлены сульфидами, тиофенами и меркаптанами. Исходя из возможностей, предоставляемых рынком производства, в качестве сераорганических соединений различных классов были выбраны дибутилсульфид, 2-пентилтиофен и 1-гепантиол.

Исследование влияния дибутилсульфида и 2-пентилтиофена на смесь углеводородов (20 % декалина,

78 % ундекана, 2 % 1-метилнафталина) в количестве 0,2 % и 0,4 % показало, что 2-пентилтиофен наиболее эффективен в подавлении реакций окисления (табл. 7).

Достижение требуемых значений массы поглощения кислорода и максимальной скорости поглощения кислорода было осуществлено с помощью использования в составе смеси представителя класса меркаптановых соединений – 1-гепантиола. Так как меркаптаны

Таблица 7. Влияние сераорганических соединений на химическую стабильность смеси 20 % декалина, 78 % ундекана и 2 % 1-метилнафталина

Table 7. The effect of organosulfur compounds on the chemical stability of a mixture of 20 % Decalin, 78 % Undecane, and 2 % 1-Methylnaphthalene

Общее содержание серы	дибутилсульфид, % масс.	2-пентилтиофен, % масс.	1-гепантиол, % масс.	m_{O_2} , мг	Φ_{max} , мг/мин
0,2 %	0,200	–	–	237,8	0,156
	–	0,200	–	240,7	0,109
	–	0,170	0,030	93,3	0,061
	0,085	0,085	0,030	141,5	0,059
	–	0,160	0,040	58,4	0,058
0,4 %	–	0,400	–	278,2	0,204
	–	0,394	0,006	180,9	0,131
	0,197	0,197	0,006	340,8	0,232

являются агрессивными сераорганическими соединениями, при проведении эксперимента необходимо было найти минимальное возможное значение концентрации 1-гептантиола, позволяющее достигать требуемых значений.

Представленные в табл. 7 данные свидетельствуют о том, что требуемые значения показателей химической стабильности достигаются при содержании 1-гептантиола 0,04 % и 2-пентилтиофена 0,160 %. Таким образом, был установлен оптимальный состав стандартного образца ХС АК 1: декалин – 20 %; ундекан 77,8 %; 1-метилнафталин – 2 %, 1-гептантиол 0,04 % и 2-пентилтиофен – 0,16 %.

Заключение

Для создания материальной базы метрологического обеспечения квалификационных испытаний нефтепродуктов начаты работы по разработке стандартных образцов эксплуатационных свойств нефтепродуктов.

В основу работ по созданию стандартных образцов были положены требования адекватности химического состава и гарантированной воспроизводимости аттестованных характеристик. Для их реализации разработан метод обоснования состава стандартного образца эксплуатационных свойств моторных топлив на основе построения

математических моделей вида «состав смеси индивидуальных углеводородов – характеристика эксплуатационного свойства», обеспечивающий полную адекватность материала стандартного образца химическому составу нефтепродуктов и гарантированное воспроизведение метрологических характеристик стандартного образца.

Работоспособность предложенного метода показана на примере обоснования состава стандартных образцов химической стабильности топлив для реактивных двигателей.

Благодарности

Авторы выражают благодарность рецензенту статьи за ценные замечания и предложения по тексту.

Вклад соавторов

Шаталов К. В.: концепция и инициирование исследования, формулирование метода обоснования состава стандартного образца эксплуатационных свойств моторных топлив, определение замысла и структуры статьи, написание текста, курирование экспериментальных исследований.

Власенкова Л. А.: планирование и проведение экспериментальных исследований, обработка полученных результатов, перевод материалов на английский язык.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаталов К. В. Анализ обеспеченности государственными стандартными образцами состава и свойств нефти и нефтепродуктов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 6. С. 71–76.
2. Шаталов К. В. Государственные стандартные образцы состава и свойств нефтепродуктов // Стандартные образцы. 2014. № 2. С. 48–55.
3. ГОСТ Р 8.568-2017 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения. М.: Стандартиформ, 2018. 11 с.
4. РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартиформ, 2012. 62 с.
5. РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль точности результатов количественного химического анализа. М.: Стандартиформ, 2015. 114 с.
6. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
7. Применение планов Шеффе для оптимизации компонентных составов в производстве термомеханической массы и бумаги на ее основе / Е. В. Дубоделова [и др.] // Новости науки и технологий. 2020. № 1(52). С. 36–43.
8. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Гришин В. В. Химмотология горюче-смазочных материалов. СПб.: НПИКЦ, 2007. 488 с.
9. Спиркин В. Г. Химмотология. Свойства и применение топлив, смазочных и специальных материалов: учеб. пособие для студентов вузов: в 2 ч. – Часть I. Свойства и применение топлив и специальных материалов / В. Г. Спиркин [и др.]. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2014. 246 с.
10. Gainullina L. R., Tutubalina V. P. Oxidative methods for the study of structural group composition of organosulfur compounds. Chemistry and technology of fuels and oils. 2019. Vol. 55. № 3. Pp. 272–279. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-01030-8>.
11. Власенкова Л. А., Шаталов К. В., Лихтерова Н. М. Химическая стабильность современных топлив для реактивных двигателей // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. 2019. № 2/295. С. 107–117.

REFERENCES

1. Shatalov K. V. Analysis of the availability of reference standards of composition and properties for petroleum and petroleum products. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2015;81(6):71–76. (In Russ.).
2. Shatalov K. V. Certified reference material for petroleum products composition and properties. Measurement Standards. Reference Materials. 2014;(2):48–55. (In Russ.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ

© Г. А. Ступакова, Е. Э. Игнатьева, С. А. Деньгина, Т. И. Щиплецова, Д. К. Митрофанов,
Е. Ю. Ветрова, О. В. Холяева

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии им. Д. Н. Прянишникова»
(ФГБНУ «ВНИИ агрохимии»),
г. Москва, Российская Федерация
e-mail: vniia@list.ru

Поступила в редакцию – 25 июня 2021 г., после доработки – 19 октября 2021 г.
Принята к публикации – 30 ноября 2021 г.

В статье авторами представлены сведения по изучению стабильности основных показателей плодородия (подвижных соединений фосфора и калия, органического вещества) в разных типах почв. Эксперименты проведены на материалах стандартных образцов, отобранных в разных почвенно-климатических зонах. Исследование проводили в течение 12–30 лет с момента аттестации стандартного образца.

Опытным путем установлено, что разные типы почвы сохраняют достаточную стабильность содержания подвижных соединений фосфора и калия, органического вещества в стандартном образце при условии хранения образцов в сухом помещении, в удалении от установок, создающих вибрацию, с отсутствием в воздухе паров реактивов и относительной влажности воздуха не выше 70%.

Результаты проведенных исследований по стабильности основных показателей плодородия почв (подвижные соединения фосфора и калия, органическое вещество) позволяют рекомендовать гарантийный срок хранения стандартных образцов почв, аттестованных на эти показатели, в течение 10 лет.

Ключевые слова: стандартный образец, стабильность, почва, показатели плодородия

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-4-47-63

STUDY OF LONG-TERM STABILITY OF REFERENCE MATERIALS OF SOILS

© Galina A. Stupakova, Elena E. Ignatyeva, Svetlana A. Dengina, Tatiana I. Shchipletsova,
Dmitry K. Mitrofanov, Ekaterina I. Vetrova, Olga V. Kholiaeva

All-Russian Research Institute of Agrochemistry (VNIIA),
Moscow, Russian Federation
e-mail: vniia@list.ru

Ссылка при цитировании:

Исследование долговременной стабильности стандартных образцов почв / Г. А. Ступакова [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 4. С. 47–63. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-47-63>.

For citation:

Stupakova G. A., Ignatyeva E. E., Dengina S. A., Shchipletsova T. I., Mitrofanov D. K., Vetrova E. I., Kholiaeva O. V. Study of long-term stability of reference materials of soils. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(4): 47–63. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-47-63> (In Russ.).

Received – 25 June, 2021. Revised – 17 October, 2021.
Accepted for publication – 30 November, 2021.

The author's article presents information on the study of the stability of main indicators of fertility (mobile forms of phosphorus and potassium, organic matter) in different types of soil. Experiments were carried out on state reference materials selected in different soil-climatic zones, within 12–30 years since the date of reference material certification. It has been established that different types of soil preserve sufficient stability of the content of mobile forms of phosphorus and potassium, organic matter in reference material provided that reference materials were kept in storage in dry room in removal from the installations that create vibration, with the lack of vapor steams and the relative humidity of the air not higher than 70%.

The results of the studies of stability of main characteristics of soil fertility (mobile forms of phosphorus and potassium, organic matter) allow us to recommend a guaranteed storage period of reference materials of soils certified for these indicators during 10 years.

Keywords: reference materials, stability, soil, fertility indicators

Введение

Почва представляет собой сложную, многофазную систему, со своей структурой, физико-химическим составом, разными почвенными процессами и т. п. Процесс изменения свойств и качества почвы возможен как под влиянием антропогенных внешних факторов (деградация), так и естественных факторов почвообразования (буферных свойств почвы).

Критерием стабильности стандартного образца (СО) почвы служит сохранение количественного содержания аттестованных характеристик (в данном случае показателей плодородия) в течение определенного времени, установленного экспериментальными исследованиями. Стабильность (срок годности) СО почвы – одна из важнейших аттестуемых характеристик СО.

Работы по созданию и исследованию СО разных типов почв проводятся во ВНИИ агрохимии с 1986 г. На стадии разработки нового типа СО для изучения стабильности образца проводятся эксперименты в течение 2,5 лет (1/2 часть предполагаемого срока годности экземпляра), т. е. исследуется изменяемость аттестованного значения во времени [1]. Стабильность СО оценивается по всем аттестуемым показателям.

В ходе исследований долговременной стабильности в течение 5 лет проводились эксперименты на материалах стандартных образцов разных типов почв с периодичностью 1 раз в 1,5–2 месяца. Основная цель изучения стабильности СО почв – получение информации об изменениях метрологических характеристик в зависимости от влияния внешних факторов (условий хранения) и типа почвы.

Материалы и методы

В качестве естественной матрицы использовали разные типы почв, отобранные согласно разработанной в ВНИИ агрохимии методике, в разных

почвенно-климатических зонах [2]. В исследовании участвовали почвы: дерново-подзолистая легкосуглинистая; чернозем типичный легкосуглинистый; чернозем карбонатный легкосуглинистый¹. В результате выполненных работ на все типы СО разработана техническая документация в соответствии с ГОСТ 8.315-2019 [3].

Экспериментальные исследования и обработка результатов для оценки характеристики погрешности от нестабильности проводились в соответствии с методикой оценивания характеристики стабильности Р 50.2.031-2003 [4]. Каждый образец аттестован на показатели плодородия: подвижный фосфор и обменный калий по ГОСТ Р 54650–2011 (метод Кирсанова) [5], ГОСТ 26204–91 (метод Чирикова) [6] и ГОСТ 26205–91 (метод Мачигина) [7], органическое вещество по ГОСТ 26213–91 [8]. Измерения подвижных форм фосфора и калия проводили тремя методами (табл. 1).

¹Исследуемым объектом выбраны почвы ранее утвержденных типов ГСО 10065–2012, ГСО 7164–95, ГСО 9320–2009. Авторы отмечают тот факт, что срок действия типа истек. Но с целью мониторинга стабильности метрологических характеристик для проведения дополнительных исследований в качестве объекта были выбраны именно данные стандартные образцы.

ГСО 10065–2012 Стандартный образец состава (агрохимических показателей) почвы дерново-среднеподзолистой легкосуглинистой (САДПП-09) // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390117>

ГСО 7164–95 Стандартный образец состава (агрохимических показателей) черноземной типичной легкосуглинистой почвы (САЧП-03) // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/549766>

ГСО 9320–2009 Стандартный образец состава (агрохимических показателей) почвы черноземной карбонатной легкосуглинистой (САЧКП-05/3) // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/390865>

Таблица 1. Методы определения подвижных форм фосфора и калия в почвах разного типа
Table 1. Methods for determining mobile forms of phosphorus and potassium in different types of soils

Метод определения подвижных форм фосфора и калия	метод Кирсанова ГОСТ Р 54650–2011	метод Чирикова ГОСТ 26204–91	метод Мачигина ГОСТ 26205–91
Типы почв	Дерново-подзолистые	Выщелоченные черноземы	Карбонатные черноземы
Зона	Лесная, лесостепная	Лесостепная и степная	Степная и сухостепная
Экстрагирующий раствор	0,2 н. раствор HCl	0,5 н. раствор CH ₃ COOH	1 % раствор (NH ₄) ₂ CO ₃
Соотношение почва: экстрагирующий раствор	1:5	1:25	1:20
Масса аналитической пробы, г	10	4	5
СО почвы, участвующие в эксперименте	ГСО 10065–2012 (САДПП-09/6)	ГСО 7164–95 (САЧП-03/1)	ГСО 9320–2009 (САЧкП-05/3)

Выбор метода определения подвижных соединений фосфора и калия зависит от типа почвы и установлен областью применения стандартизированной методики. Методы Кирсанова, Чирикова, Мачигина основаны на извлечении подвижных соединений фосфора (P₂O₅) и калия (K₂O) из почвы различными экстрагентами с последующим количественным определением на фотоэлектроколориметре (P₂O₅) и на пламенном фотометре (K₂O).

Так, метод Кирсанова основан на извлечении подвижных соединений фосфора и калия из почвы раствором соляной кислоты молярной концентрации (0,2 моль/дм³) при отношении почвы к раствору 1:5;

метод Чирикова – на извлечении подвижных соединений фосфора и калия из почвы раствором уксусной кислоты (0,5 моль/дм³) при отношении почвы к раствору 1:25;

метод Мачигина – на извлечении 1 % раствором углекислого аммония с отношением почвы к раствору 1:20. Различаются и массы аналитических проб. В дерново-подзолистых почвах подвижные соединения фосфора и калия определяются методом Кирсанова, в черноземных – методом Чирикова, в карбонатных – методом Мачигина.

Срок годности разработанных ранее экземпляров СО всех типов почв был установлен равным 5 лет при соблюдении соответствующих условий хранения. Оценка стабильности аттестованных характеристик показателей плодородия разных типов почв осуществлялась по результатам периодического контроля аттестованных значений в течение 2,5 лет (1/2 часть предполагаемого срока годности экземпляра).

Для оценки долговременной стабильности показателей плодородия почвы (подвижные соединения фосфора и калия, органическое вещество), составляющей не менее 10 лет, были спланированы исследования по изучению стабильности материалов ГСО следующих типов почв: дерново-подзолистой легкосуглинистой, чернозем карбонатный легкосуглинистый, чернозем типичный легкосуглинистый. Исследования стабильности ГСО 10065–2012 (САДПП-09/6) проводились с 2015 по 2019 гг.; ГСО 7164–95 (САЧП-03/1) с 2016 по 2020 гг.; ГСО 9320–2009 (САЧкП-05/3) с 2017 по 2021 гг. В качестве методики оценивания характеристики стабильности использовали рекомендации [4].

Результаты исследований

Основная цель проведенных исследований – оценить долговременную стабильность основных показателей плодородия (подвижные соединения фосфора и калия, органическое вещество) различных типов почв, составляющую не менее 10 лет.

Условия хранения стандартных образцов почв на протяжении длительного времени практически не менялись. Материал СО хранился в одном и том же сухом помещении, в удалении от установок, создающих вибрацию, при отсутствии в воздухе паров реактивов, в условиях относительной влажности воздуха не выше 70 %. Поэтому можно считать, что все СО почв были в одинаковых условиях хранения.

Для оценки характеристики погрешности от нестабильности за период исследования стабильности СО получили 40 результатов измерений по каждой аттестуемой характеристике различных типов почв, для чего

используются соответствующие методики определения подвижных соединений фосфора и калия (методы Кирсанова, Мачигина, Чирикова).

При контроле стабильности измерялись текущие значения разности d_n через равные промежутки времени, составляющие 1,5–2 месяца:

$$d_n = X_n - X_1,$$

где X_n – результат измерения аттестуемой характеристики СО в n -й момент времени;

X_1 – результат первого измерения.

С целью снижения влияния случайной составляющей погрешности результатов измерения проводили экспоненциальное сглаживание полученных значений d_n по формуле:

$$U_n = \alpha * d_n + (1 - \alpha) * U_{n-1},$$

где U_n – сглаженное значение результата измерения в момент времени n ($n = 1, 2, \dots, N$), в качестве начального значения U_0 принимается равным $d_1 = 0$.

α – коэффициент, выбираемый в зависимости от отношения $S/\Delta_{\text{доп}}$ (табличные значения).

Для обоснованного назначения срока годности экземпляра СО определяли допустимое значение погрешности от нестабильности Δ_T . По заданному допускаемому значению погрешности аттестованного значения СО $\Delta_{\text{доп}}$ принимали $\Delta_T = 2/3 * \Delta_{\text{доп}}$.

Для обоснования зависимости погрешности материала от нестабильности от времени проверили гипотезу о равенстве нулю коэффициента линейной зависимости погрешности от нестабильности a в соответствии с [4]. В проведенных экспериментах по оцениванию стабильности выполнялось неравенство: $t \leq t_{(N-1);0.95}$ для всех СО. Следовательно, принимали гипотезу о равенстве нулю коэффициента a , срок годности экземпляра СО T определяли из неравенства: $T \leq \Delta_T / t_{(N-1);0.95} S_a$.

Срок годности всех исследуемых экземпляров СО удовлетворяет неравенствам:

$$A_1 \leq A_0 + aT \leq A_2;$$

$$t_{(N-1);0.95} * S_a * T \leq \Delta_T,$$

где A_1, A_2 – границы диапазона допускаемых значений аттестованной характеристики СО;

A_0 – аттестованное значение СО, установленное при аттестации СО;

a – коэффициент, установленный при исследовании стабильности СО.

Результаты исследования стабильности подвижных соединений фосфора, калия и органического вещества в разных типах почвы представлены в табл. 2–7.

Результаты испытаний показали, что за период мониторинга стабильности СО материалы СО разных типов почв, отобранных в разных почвенно-климатических зонах (лесной, лесостепной и степной), показывают стабильные результаты показателей плодородия на протяжении 10,6–14,4 лет. Результаты определения подвижных соединений фосфора и калия тремя методами (Кирсанова, Мачигина, Чирикова) свидетельствуют о стабильности материалов СО исследованных типов почв в течение 10 лет с момента их разработки.

Долговременная стабильность показателей плодородия почв подтверждается результатами многолетних исследований, проведенных во время межлабораторных сличительных испытаний (МСИ). Для раундов МСИ среди образцов в комплекте на МСИ присутствовал СО, участвующий в исследовании на долговременную стабильность.

По многолетним выборкам данных, полученных на протяжении от 12 до 30 лет, аттестованные значения СО, установленные по результатам МСИ при участии от 18 до 50 аналитических лабораторий, аккредитованных на соответствие требованиям ГОСТ ISO/IEC17025–2019 [10], удовлетворяют требованиям рекомендаций [4], п. 6.1 и не превышают 2/3 допускаемой погрешности (табл. 8–10). Для всех СО, участвующих в эксперименте, результаты определения подвижных форм фосфора, калия и органического вещества хорошо согласуются с аттестованными значениями.

По совокупности полученных результатов межлабораторного эксперимента (протяженностью с 1991 по 2019 гг.) установлено, что для всех исследованных СО значения отклонений аттестованных характеристик подвижных форм фосфора, калия и органического вещества в разных типах почвы и показателей, полученных в экспериментальных исследованиях стабильности, не превышают допускаемых величин погрешности от нестабильности (Δ_T).

Выводы

По совокупности полученных результатов исследования долговременной стабильности основных показателей плодородия почв СО (подвижных соединений фосфора и калия, органического вещества) авторы опытным путем подтвердили предположение, что сохранение количественного содержания аттестованных характеристик (в данном случае показателей плодородия) в течение длительного времени допустимо, при условии соблюдения условий хранения материала СО. Таким образом, доказано, что разные типы почвы сохраняют достаточную стабильность содержания

Таблица 2. Результаты исследования стабильности подвижных соединений фосфора (метод Кирсанова) в стандартном образце почвы дерново-подзолистой легкосуглинистой (САДПП-09/6)

Table 2. The results of studying the stability of mobile forms of phosphorus (Kirsanov method) in the reference material of the sod-podzolic light loamy soil

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
1	156,0	0,00	0	0	0	
2	148,0	-8,00	-1,200	0,000	-1,2000	1,2000
3	163,0	7,00	1,050	-1,020	0,0300	1,2300
4	160,0	4,00	0,600	0,026	0,6255	0,5955
5	174,0	18,00	2,700	0,532	3,2317	2,6062
6	153,0	-3,00	-0,450	2,747	2,2969	0,9348
7	167,0	11,00	1,650	1,952	3,6024	1,3055
8	162,0	6,00	0,900	3,062	3,9620	0,3596
9	146,0	-10,00	-1,500	3,368	1,8677	2,0943
10	158,0	2,00	0,300	1,588	1,8876	0,0198
11	171,0	15,00	2,250	1,604	3,8544	1,9669
12	167,0	11,00	1,650	3,276	4,9263	1,0718
13	148,0	-8,00	-1,200	4,187	2,9873	1,9389
14	161,0	5,00	0,750	2,539	3,2892	0,3019
15	170,0	14,00	2,100	2,796	4,8958	1,6066
16	150,0	-6,00	-0,900	4,161	3,2615	1,6344
17	162,0	6,00	0,900	2,772	3,6722	0,4108
18	158,0	2,00	0,300	3,121	3,4214	0,2508
19	143,0	-13,00	-1,950	2,908	0,9582	2,4632
20	154,0	-2,00	-0,300	0,814	0,5145	0,4437
21	146,0	-10,00	-1,500	0,437	-1,0627	1,5772
22	158,8	2,80	0,420	-0,903	-0,4833	0,5794
23	167,0	11,00	1,650	-0,411	1,2392	1,7225
24	149,0	-7,00	-1,050	1,053	0,0033	1,2359
25	151,0	-5,00	-0,750	0,003	-0,7472	0,7505
26	162,0	6,00	0,900	-0,635	0,2649	1,0121
27	156,5	0,50	0,075	0,225	0,3002	0,0353

Окончание табл. 2
End of Table 2

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
28	148,0	-8,00	-1,200	0,255	-0,9449	1,2450
29	164,0	8,00	1,200	-0,803	0,3969	1,3417
30	150,0	-6,00	-0,900	0,337	-0,5627	0,9595
31	168,0	12,00	1,800	-0,478	1,3217	1,8844
32	158,0	2,00	0,300	1,123	1,4235	0,1017
33	144,0	-12,00	-1,800	1,210	-0,5900	2,0135
34	171,0	15,00	2,250	-0,502	1,7485	2,3385
35	155,0	-1,00	-0,150	1,486	1,3362	0,4123
36	168,0	12,00	1,800	1,136	2,9358	1,5996
37	147,0	-9,00	-1,350	2,495	1,1454	1,7904
38	153,0	-3,00	-0,450	0,974	0,5236	0,6218
39	164,0	8,00	1,200	0,445	1,6451	1,1215
40	151,0	-5,00	-0,750	1,398	0,6483	0,9968
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1);0,95}$	t_{стат}	T (лет)
1,174	0,03064	1,04459	0,03074	1,68	1,00	11,3

Таблица 3. Результаты исследования стабильности подвижных соединений калия (метод Кирсанова) в стандартном образце почвы дерново-подзолистой легкосуглинистой (САДПП-09/6)
Table 3. The results of studying the stability of mobile forms of potassium (Kirsanov method) in the reference material of the sod-podzolic light loamy soil

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
1	111,0	0,00	0	0	0	
2	107,0	-4,00	-0,600	0,000	-0,6000	0,6000
3	121,0	10,00	1,500	-0,510	0,9900	1,5900
4	113,0	2,00	0,300	0,842	1,1415	0,1515
5	102,0	-9,00	-1,350	0,970	-0,3797	1,5212
6	110,0	-1,00	-0,150	-0,323	-0,4728	0,0930
7	123,0	12,00	1,800	-0,402	1,3981	1,8709

Продолжение табл. 3
Continuation of Tabl. 3

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
8	114,0	3,00	0,450	1,188	1,6384	0,2403
9	119,5	8,50	1,275	1,393	2,6677	1,0292
10	105,0	-6,00	-0,900	2,268	1,3675	1,3001
11	112,0	1,00	0,150	1,162	1,3124	0,0551
12	104,5	-6,50	-0,975	1,116	0,1405	1,1719
13	108,0	-3,00	-0,450	0,119	-0,3306	0,4711
14	114,0	3,00	0,450	-0,281	0,1690	0,4996
15	107,0	-4,00	-0,600	0,144	-0,4563	0,6254
16	112,0	1,00	0,150	-0,388	-0,2379	0,2184
17	109,5	-1,50	-0,225	-0,202	-0,4272	0,1893
18	122,0	11,00	1,650	-0,363	1,2869	1,7141
19	105,0	-6,00	-0,900	1,094	0,1939	1,0930
20	110,0	-1,00	-0,150	0,165	0,0148	0,1791
21	104,8	-6,20	-0,930	0,013	-0,9174	0,9322
22	108,0	-3,00	-0,450	-0,780	-1,2298	0,3124
23	112,0	1,00	0,150	-1,045	-0,8954	0,3345
24	121,0	10,00	1,500	-0,761	0,7390	1,6343
25	117,0	6,00	0,900	0,628	1,5281	0,7892
26	109,0	-2,00	-0,300	1,299	0,9989	0,5292
27	113,0	2,00	0,300	0,849	1,1491	0,1502
28	107,0	-4,00	-0,600	0,977	0,3767	0,7724
29	110,0	-1,00	-0,150	0,320	0,1702	0,2065
30	118,0	7,00	1,050	0,145	1,1947	1,0245
31	106,3	-4,70	-0,705	1,015	0,3105	0,8842
32	111,0	0,00	0,000	0,264	0,2639	0,0466
33	113,5	2,50	0,375	0,224	0,5993	0,3354
34	109,0	-2,00	-0,300	0,509	0,2094	0,3899
35	115,0	4,00	0,600	0,178	0,7780	0,5686

Окончание табл. 3
End of Table 3

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
36	107,0	-4,00	-0,600	0,661	0,0613	0,7167
37	118,0	7,00	1,050	0,052	1,1021	1,0408
38	113,5	2,50	0,375	0,937	1,3118	0,2097
39	106,5	-4,50	-0,675	1,115	0,4400	0,8718
40	110,0	-1,00	-0,150	0,374	0,2240	0,2160
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1);0,95}$	t_{стат}	T (лет)
0,681	0,01186	0,60653	0,01785	1,68	0,66	10,6

Таблица 4. Результаты исследования стабильности органического вещества в стандартном образце почвы дерново-подзолистой легкосуглинистой (САДПП-09/6)
Table 4. The results of studying the stability of organic matter in the reference material of the sod-podzolic light loamy soil

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
1	3,30	0,00	0	0	0	
2	3,17	-0,13	-0,020	0,000	-0,0195	0,0195
3	3,22	-0,08	-0,012	-0,017	-0,0286	0,0091
4	3,10	-0,20	-0,030	-0,024	-0,0543	0,0257
5	3,31	0,01	0,002	-0,046	-0,0446	0,0096
6	3,08	-0,22	-0,033	-0,038	-0,0709	0,0263
7	3,31	0,01	0,002	-0,060	-0,0588	0,0121
8	3,22	-0,08	-0,012	-0,050	-0,0620	0,0032
9	3,07	-0,23	-0,035	-0,053	-0,0872	0,0252
10	3,24	-0,06	-0,009	-0,074	-0,0831	0,0041
11	3,43	0,13	0,020	-0,071	-0,0511	0,0320
12	3,20	-0,10	-0,015	-0,043	-0,0585	0,0073
13	3,36	0,06	0,009	-0,050	-0,0407	0,0178
14	3,12	-0,18	-0,027	-0,035	-0,0616	0,0209
15	3,26	-0,04	-0,006	-0,052	-0,0584	0,0032

Окончание табл. 4
End of Table 4

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha^* d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
16	3,19	-0,11	-0,017	-0,050	-0,0661	0,0077
17	3,34	0,04	0,006	-0,056	-0,0502	0,0159
18	3,29	-0,01	-0,001	-0,043	-0,0442	0,0060
19	3,18	-0,12	-0,018	-0,038	-0,0555	0,0114
20	3,33	0,03	0,005	-0,047	-0,0427	0,0128
21	3,22	-0,08	-0,012	-0,036	-0,0483	0,0056
22	3,31	0,01	0,002	-0,041	-0,0396	0,0087
23	3,12	-0,18	-0,027	-0,034	-0,0606	0,0211
24	3,40	0,10	0,015	-0,052	-0,0365	0,0241
25	3,34	0,04	0,006	-0,031	-0,0250	0,0115
26	3,25	-0,05	-0,007	-0,021	-0,0288	0,0037
27	3,47	0,17	0,026	-0,024	0,0010	0,0298
28	3,29	-0,01	-0,001	0,001	-0,0006	0,0017
29	3,35	0,05	0,008	-0,001	0,0070	0,0076
30	3,41	0,11	0,017	0,006	0,0224	0,0155
31	3,25	-0,05	-0,007	0,019	0,0116	0,0109
32	3,09	-0,21	-0,032	0,010	-0,0217	0,0332
33	3,46	0,16	0,024	-0,018	0,0056	0,0273
34	3,19	-0,11	-0,017	0,005	-0,0118	0,0173
35	3,31	0,01	0,002	-0,010	-0,0085	0,0033
36	3,43	0,13	0,020	-0,007	0,0123	0,0208
37	3,29	-0,01	-0,001	0,010	0,0089	0,0033
38	3,15	-0,15	-0,023	0,008	-0,0149	0,0238
39	3,21	-0,09	-0,014	-0,013	-0,0262	0,0113
40	3,37	0,07	0,011	-0,022	-0,0117	0,0144
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1);0,95}$	t_{стат}	T (лет)
0,014	-0,00057	0,01289	0,00038	1,68	1,50	14,4

Таблица 5. Результаты исследования стабильности подвижных соединений калия (метод Мачигина) в стандартном образце почвы чернозем карбонатный легкосуглинистый САЧкП-05/3

Table 5. The results of studying the stability of mobile forms of potassium (Machigin method) in the reference material of the chernozem carbonate light clay soil

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
1	395,0	0,00	0	0	0	
2	384,0	-11,00	-1,650	0,000	-1,6500	1,6500
3	389,0	-6,00	-0,900	-1,403	-2,3025	0,6525
4	405,0	10,00	1,500	-1,957	-0,4571	1,8454
5	412,0	17,00	2,550	-0,389	2,1614	2,6186
6	383,0	-12,00	-1,800	1,837	0,0372	2,1242
7	399,0	4,00	0,600	0,032	0,6316	0,5944
8	378,0	-17,00	-2,550	0,537	-2,0131	2,6447
9	409,0	14,00	2,100	-1,711	0,3889	2,4020
10	416,0	21,00	3,150	0,331	3,4805	3,0917
11	385,0	-10,00	-1,500	2,958	1,4585	2,0221
12	392,0	-3,00	-0,450	1,240	0,7897	0,6688
13	402,0	7,00	1,050	0,671	1,7212	0,9315
14	389,0	-6,00	-0,900	1,463	0,5630	1,1582
15	392,0	-3,00	-0,450	0,479	0,0286	0,5345
16	402,0	7,00	1,050	0,024	1,0743	1,0457
17	380,0	-15,00	-2,250	0,913	-1,3368	2,4111
18	407,0	12,00	1,800	-1,136	0,6637	2,0005
19	392,0	-3,00	-0,450	0,564	0,1141	0,5496
20	388,0	-7,00	-1,050	0,097	-0,9530	1,0671
21	392,0	-3,00	-0,450	-0,810	-1,2600	0,3071
22	405,0	10,00	1,500	-1,071	0,4290	1,6890
23	393,0	-2,00	-0,300	0,365	0,0646	0,3643
24	386,0	-9,00	-1,350	0,055	-1,2951	1,3597
25	409,0	14,00	2,100	-1,101	0,9992	2,2943

Окончание табл. 5
End of Table 5

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
26	398,0	3,00	0,450	0,849	1,2993	0,3001
27	391,0	-4,00	-0,600	1,104	0,5044	0,7949
28	388,0	-7,00	-1,050	0,429	-0,6212	1,1257
29	411,0	16,00	2,400	-0,528	1,8719	2,4932
30	409,0	14,00	2,100	1,591	3,6911	1,8192
31	388,0	-7,00	-1,050	3,137	2,0875	1,6037
32	376,0	-19,00	-2,850	1,774	-1,0756	3,1631
33	392,0	-3,00	-0,450	-0,914	-1,3643	0,2887
34	407,0	12,00	1,800	-1,160	0,6403	2,0046
35	384,0	-11,00	-1,650	0,544	-1,1057	1,7461
36	375,0	-20,00	-3,000	-0,940	-3,9398	2,8341
37	409,0	14,00	2,100	-3,349	-1,2489	2,6910
38	394,0	-1,00	-0,150	-1,062	-1,2115	0,0373
39	388,0	-7,00	-1,050	-1,030	-2,0798	0,8683
40	406,0	11,00	1,650	-1,768	-0,1178	1,9620
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1);0,95}$	t_{стат}	T (лет)
1,532	-0,00358	1,36373	0,04013	1,68	0,09	10,9

Таблица 6. Результаты исследования стабильности органического вещества в стандартном образце почвы чернозем типичный легкосуглинистой (САЧП-03/1)

Table 6. The results of studying the stability of organic matter in the reference material of the chernozem typical light clay soil

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
1	7,48	0,00	0	0	0	
2	7,22	-0,26	-0,039	0,000	-0,0390	0,0390
3	7,56	0,08	0,012	-0,033	-0,0212	0,0178
4	7,64	0,16	0,024	-0,018	0,0060	0,0272

Продолжение табл. 6
Continuation of Tabl. 6

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
5	7,83	0,35	0,052	0,005	0,0576	0,0516
6	7,21	-0,27	-0,041	0,049	0,0085	0,0491
7	7,36	-0,12	-0,018	0,007	-0,0108	0,0193
8	7,65	0,17	0,026	-0,009	0,0163	0,0271
9	7,32	-0,16	-0,024	0,014	-0,0101	0,0264
10	7,47	-0,01	-0,002	-0,009	-0,0101	0,0000
11	7,29	-0,19	-0,029	-0,009	-0,0371	0,0270
12	7,73	0,25	0,038	-0,032	0,0060	0,0431
13	7,28	-0,20	-0,030	0,005	-0,0249	0,0309
14	7,43	-0,05	-0,008	-0,021	-0,0287	0,0038
15	7,30	-0,18	-0,027	-0,024	-0,0514	0,0227
16	7,59	0,11	0,016	-0,044	-0,0272	0,0242
17	7,45	-0,03	-0,005	-0,023	-0,0276	0,0004
18	7,68	0,20	0,030	-0,023	0,0065	0,0341
19	7,39	-0,09	-0,014	0,006	-0,0079	0,0145
20	7,43	-0,05	-0,008	-0,007	-0,0142	0,0063
21	7,61	0,13	0,020	-0,012	0,0074	0,0216
22	7,58	0,10	0,015	0,006	0,0213	0,0139
23	7,28	-0,20	-0,030	0,018	-0,0119	0,0332
24	7,31	-0,17	-0,026	-0,010	-0,0356	0,0237
25	7,50	0,02	0,003	-0,030	-0,0273	0,0083
26	7,89	0,41	0,061	-0,023	0,0383	0,0656
27	7,46	-0,02	-0,003	0,033	0,0296	0,0087
28	7,53	0,05	0,007	0,025	0,0326	0,0031
29	7,62	0,14	0,021	0,028	0,0487	0,0161

Окончание табл. 6
End of Table 6

Номер результата, п/п	Результат измерения, X_n , млн ⁻¹	Значения разности, $d_n = X_n - X_1$	$\alpha \cdot d_n$	$(1-\alpha)U_{n-1}$	Сглаженное значение разности результатов измерений, U_n	Скользящие размахи, R_n
30	7,38	-0,10	-0,015	0,041	0,0264	0,0223
31	7,28	-0,20	-0,030	0,022	-0,0075	0,0340
32	7,62	0,14	0,021	-0,006	0,0146	0,0221
33	7,76	0,28	0,042	0,012	0,0544	0,0398
34	7,21	-0,27	-0,041	0,046	0,0057	0,0487
35	7,51	0,03	0,004	0,005	0,0094	0,0036
36	7,69	0,21	0,032	0,008	0,0395	0,0301
37	7,36	-0,12	-0,018	0,034	0,0156	0,0239
38	7,42	-0,06	-0,009	0,013	0,0042	0,0113
39	7,85	0,37	0,055	0,004	0,0591	0,0549
40	7,38	-0,10	-0,015	0,050	0,0352	0,0239
R ср.	a	Su	Sa	Квантиль $t_{(n-1);0,95}$	t_{стат}	T (лет)
0,025	0,00030	0,02221	0,00065	1,68	0,46	12,5

Таблица 7. Результаты исследования стабильности почвы дерново-подзолистой легкосуглинистой (САДПП-09/6) на показатели плодородия

Table 7. The results of studying the stability of fertility indicators in the sod-podzolic light loamy soil

Аттестуемая характеристика СО почвы	Аттестованное значение СО A_0	Диапазон допускаемых значений аттестуемой характеристики A_1, A_2	Коэффициент линейной зависимости погрешности СО от нестабильности a	Срок годности экземпляра СО Т(мес.)	Зависимость аттестованного значения от срока годности экземпляра СО $\hat{A}$	Неравенство для оценивания срока годности экземпляра СО $A_1 \leq \hat{A} \leq A_2$
СО почвы дерново-подзолистой легкосуглинистой (САДПП-09/6)						
Подвижный фосфор, млн ⁻¹	157,0	125,6–188,4	0,03064	135	161,1	$125,6 \leq 161,1 \leq 188,4$
Подвижный калий, млн ⁻¹	114,0	96,9–131,1	0,01186	127	115,5	$96,9 \leq 115,5 \leq 131,1$
Органическое вещество, %	3,27	2,78–3,76	-0,00057	172	3,17	$2,78 \leq 3,17 \leq 3,76$

Таблица 8. Сводные данные по оценке стабильности аттестованных характеристик СО почвы дерново-подзолистой легкосуглинистой ГСО 10065–2012 (САДПП-09/6), полученные при проведении МСИ по показателям плодородия почв лесной зоны

Table 8. Summary data on the assessment of the stability of the certified characteristics of the reference material of the sod-podzolic light loamy soil GSO 10065–2012 (SADPP-09/6), obtained during the MSI on indicators of soil fertility of the forest zone

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение, А	Δ_T *	2008		2009		2011		2013		2015		2017		2019	
			X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $
Подвижные соединения фосфора по методу Кирсанова, млн ⁻¹	157	7	157	0	157	0	157	0	159	2	162	5	163	6	163	6
Подвижные соединения калия по методу Кирсанова, млн ⁻¹	114	3,8	114	0	116	2	115	1	115	1	114	0	113	1	113	1
Органическое вещество, %	3,27	0,11	3,27	0	3,26	0,01	3,18	0,09	3,24	0,03	3,21	0,06	3,27	0	3,24	0,03
Количество лабораторий, участвующих в МСИ			35		45		42		44		43		45		30	

Примечание. * – допускаемое значение погрешности от нестабильности (Δ_T)

Таблица 9. Сводные данные по оценке стабильности аттестованных характеристик СО почвы чернозема типичного легкосуглинистого ГСО 7164–95 (САЧП-03/1) полученные при проведении МСИ по показателям плодородия почв лесостепной и степной зон

Table 9. Summary data on the assessment of the stability of the certified characteristics of the reference material of the soil chernozem typical light clay GSO 7164–95 (SACHP-03/1) obtained during the MSI on soil fertility indicators of forest-steppe and steppe zones

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение, А	Δ_T	1992		1993		1995		1999		2002		2010		2011		2019	
			X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $
Подвижные соединения фосфора по методу Чирикова, млн ⁻¹	110	2,9	108	2,0	109	1,0	108	2,0	111	1,0	108	2,0	109	1,0	110	0	109	1,0
Подвижные соединения калия по методу Чирикова, млн ⁻¹	107	2,4	107	0	105	2,0	107	0	105	2,0	106	1,0	108	1,0	109	2,0	106	1,0

Окончание табл. 9
End of Table 9

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение, А	Δ_r	1992		1993		1995		1999		2002		2010		2011		2019	
			X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $
Органическое вещество, %	7,44	0,17	7,54	0,10	7,59	0,15	7,51	0,07	7,50	0,06	7,42	0,02	7,38	0,06	7,48	0,04	7,45	0,01
Количество лабораторий, участвующих в МСИ			18		21		27		26		33		28		31		20	

Таблица 10. Сводные данные по оценке стабильности аттестованных характеристик СО почвы чернозема карбонатного легкосуглинистого ГСО 9320–2009 (САЧкП-05/3) полученные при проведении МСИ по показателям плодородия почв пустынной, полупустынной, сухостепной и степной зон
Table 10. Summary data on the assessment of the stability of the certified characteristics of the reference material of the soil chernozem carbonate light clay Summary data on the assessment of the stability of the certified characteristics of the soil of carbonate light loamy chernozem GSO9320–2009 (SACCP-05/3) obtained during the MSI on indicators of soil fertility in desert, semi-desert, dry-steppe and steppe zones

Аттестуемая характеристика	Аттестованное значение, А	Δ_r	1991		1994		1998		2001		2005		2008		2011		2019	
			X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $	X_{cp}	$ A - X_{cp} $
Подвижные соединения фосфора по методу Мачигина, млн ⁻¹	12,6	0,84	11,9	0,70	12,4	0,2	12,5	0,1	12,3	0,3	12,3	0,3	13,0	0,4	12,2	0,4	12,5	0,1
Подвижные соединения калия по методу Мачигина, млн ⁻¹	398	8,8	406	8,0	398	0	399	1,0	399	1,0	404	6,0	399	1,0	401	3,0	404	6,0
Органическое вещество, %	3,98	0,13	4,02	0,04	3,94	0,04	3,89	0,05	3,93	0,05	4,09	0,11	3,94	0,04	3,91	0,07	3,94	0,04
Количество лабораторий, участвующих в МСИ			18		25		14		22		22		20		25		15	

подвижных соединений фосфора и калия, органического вещества в СО при условии хранения образцов в сухом помещении, в удалении от установок, создающих вибрацию, при отсутствии в воздухе паров реактивов и относительной влажности воздуха не выше 70 %.

На основании сказанного выше авторы установили, что срок годности экземпляра СО почв, аттестованных на показатели плодородия (подвижные соединения фосфора и калия, органическое

вещество), может быть установлен равным 10 лет, при условии мониторинга стабильности аттестованных характеристик.

Благодарности

Исследование проведено на оборудовании ФГБНУ «ВНИИ агрохимии».

Авторы выражают признательность рецензенту статьи за ценные замечания и предложения по тексту.

Вклад соавторов

Ступакова Г. А.: разработка концепции исследования, сбор литературных данных, анализ экспериментальных данных, критический анализ и доработка текста.

Игнатьева Е. Э.: организация экспериментальных работ по аттестации СО в межлабораторных экспериментах, получение и обработка экспериментальных данных.

Щипецова Т. И.: организация экспериментальных

работ по аттестации СО в межлабораторном эксперименте, обработка экспериментальных данных.

Ветрова Е. Ю.: сбор и обработка экспериментальных данных.

Холяева О. В.: сбор и обработка экспериментальных данных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка стандартного образца черноземной почвы, аттестованного на показатели плодородия / Г. А. Ступакова [и др.] // Эталон. Стандартные образцы. 2019. Т. 15, № 4. С. 33–40. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-4-33-40>
2. Методические указания по изготовлению, исследованию и аттестации стандартных образцов состава почв / Под ред. академика РАН В. Г. Сычева. М.: ВНИИА, 2018. 56 с.
3. ГОСТ 8.531-2002 ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. Издание официальное. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 12 с.
4. Р 50.2.031-2003 ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. М.: Госстандарт России, 2003. 10 с.
5. ГОСТ Р 54650-2011 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО. М.: Стандартинформ, 2013. 7с.
6. ГОСТ 26204-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО. М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. 6 с.
7. ГОСТ 26205-91 Почвы. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО. М.: ИПК Издательство стандартов, 1992. 8 с.
8. ГОСТ 26213-91 Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Издательство стандартов, 1992. 6 с.
9. Почвоведение с основами геологии: Учебное пособие для вузов / А. И. Горбылева [др.]. Минск : Новое знание, 2002. 479 с.
10. ГОСТ ISO/IEC17025-2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2019. 25 с.

REFERENCE

1. Stupakova G. A., Ignatyeva E. E., Shchipitsova T. I., Mitrofanov D. K. Development of a black-earth soil reference material, tested for fertility indicators. Measurement Standards. Reference Materials. 2019;15(4):33–40. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-4-33-40> (In Russ.).
2. Sychev V. G. (Ed.) Guidelines for the manufacture, research and certification of reference materials of soil composition. Moscow: VNIIA; 2018. 56 p.
3. GOST 8.531-2002 State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 2003. 12 p. (In Russ.).
4. R50.2.031-2003 State system for ensuring the uniformity of measurements. Reference materials of the composition of substances and materials. Methodology for assessing stability characteristics. Moscow: Gosstandart of Russia; 2003. 10 p. (In Russ.).
5. GOST R54650-2011 Soils. Determination of mobile phosphorus and potassium compounds by Kirsanov method modified by CINAО. Moscow: Standartinform Publ.; 2013. 7 p. (In Russ.).
6. GOST 26204-91 Soils. Determination of mobile compounds of phosphorus and potassium by Chiricov method modified by CINAО. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 1992. 6 p. (In Russ.).
7. GOST 26205-91 Soils. Determination of mobile compounds of phosphorus and potassium by Machigin method modified by CINAО. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 1992. 8 p. (In Russ.).
8. GOST 26213-91 Soils. Methods for determination of organic matter. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 1992. 6 p. (In Russ.).
9. Gorbyleva A. I., Andreeva D. M., Vorob'ev V. B., Petrovskii E. I. Soil science: Textbook for universities. Minsk : Novoe znanie; 2002. 479 p. (In Russ.).
10. GOST ISO/IEC17025-2019 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Moscow: Standartinform Publ.; 2020. 13 p.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ступакова Галина Алексеевна – канд. биол. наук, заведующая лабораторией метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии». 127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а
e-mail: vniia@list.ru
ORCID: 0000-0002-2846-497X

Игнатьева Елена Эдуардовна – старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии». Российская Федерация, 127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а
e-mail: ignatieva.elena@mail.ru
ORCID: 0000-0002-5585-2302

Деньгина Светлана Анатольевна – старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии». Российская Федерация, 127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а
e-mail: kot9pa_08@mail.ru
ORCID: 0000-0003-2233-8812

Щиплецова Татьяна Ивановна – старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии». Российская Федерация, 127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а
e-mail: vniia.msi@mail.ru
ORCID: 0000-0001-7996-3069

Митрофанов Дмитрий Константинович – старший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии». Российская Федерация, 127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а
e-mail: kot9pa_08@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0119-8832

Ветрова Екатерина Юрьевна – ведущий специалист лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии». Российская Федерация, 127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а
e-mail: katiavetrova@mail.ru
ORCID: 0000-0001-5893-1420

Холяева Ольга Валерьевна – ведущий специалист лаборатории метрологического обеспечения агроэкологического мониторинга ФГБНУ «ВНИИ агрохимии». Российская Федерация, 127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д. 31а
e-mail: okholyaeva@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-0892-266X

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Galina A. Stupakova – PhD (Biology), Head of the Laboratory of Metrological Support of Agroecological Monitoring, All-Russian Research Institute of Agrochemistry. 31a Pryanishnikova str., Moscow, 127434, Russian Federation.
e-mail: vniia@list.ru
ORCID: 0000-0002-2846-497X

Elena E. Ignatyeva – Senior Researcher of the Laboratory of Metrological Support of Agroecological Monitoring, All-Russian Research Institute of Agrochemistry. 31a Pryanishnikova str., Moscow, 127434, Russian Federation.
e-mail: ignatieva.elena@mail.ru
ORCID: 0000-0002-5585-2302

Svetlana A. Dengina – Senior Researcher of the Laboratory of Metrological Support of Agroecological Monitoring, All-Russian Research Institute of Agrochemistry. 31a Pryanishnikova str., Moscow, 127434, Russian Federation.
e-mail: kot9pa_08@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0119-8832

Tatiana I. Shchipletsova – Senior Researcher of the Laboratory of Metrological Support of Agroecological Monitoring, All-Russian Research Institute of Agrochemistry. 31a Pryanishnikova str., Moscow, 127434, Russian Federation.
e-mail: vniia.msi@mail.ru
ORCID: 0000-0001-7996-3069

Dmitriy K. Mitrofanov – Senior Scientist of the Laboratory of Metrological Support of Agroecological Monitoring, All-Russian Research Institute of Agrochemistry. 31a Pryanishnikova str., Moscow, 127434, Russian Federation.
e-mail: kot9pa_08@mail.ru
ORCID: 0000-0003-0119-8832

Ekaterina I. Vetrova – Senior Researcher of the Laboratory of Metrological Support of Agroecological Monitoring, All-Russian Research Institute of Agrochemistry. 31a Pryanishnikova str., Moscow, 127434, Russian Federation.
e-mail: katiavetrova@mail.ru
ORCID: 0000-0001-5893-1420

Olga V. Kholiaeva – Senior Researcher of the Laboratory of Metrological Support of Agroecological Monitoring, All-Russian Research Institute of Agrochemistry. 31a Pryanishnikova str., Moscow, 127434, Russian Federation.
e-mail: okholyaeva@yandex.ru
ORCID: 0000-0003-0892-266X

■ СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ /

DOI: 10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84

УДК 543.551:543.51:543.423.1:53.089.68

ПРИМЕНЕНИЕ ПРЯМОГО И КОСВЕННОГО СПОСОБА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО КОМПОНЕНТА В ХЛОРИДЕ КАЛИЯ ФЛОТАЦИОННОМ

© Е. П. Собина, А. В. Собина, А. Ю. Шимолин, Т. Н. Табатчикова, Е. Л. Лебедева,
П. В. Мигаль, М. П. Крашенинина

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: 251@uniim.ru

Поступила в редакцию – 20 сентября 2021 г., после доработки – 17 ноября 2021 г.
Принята к публикации – 30 ноября 2021 г.

Научная статья посвящена сопоставлению двух подходов к определению чистоты солей металлов на примере сложного по составу объекта – хлорида калия флотационного. Приведены результаты определения массовой доли основного компонента (хлорида калия) в хлориде калия флотационном, полученные прямым (с использованием метода кулонометрического титрования с коррекцией на анионы, титруемые совместно с определяемым хлорид-ионом, и избыток катионов) и косвенным (по схеме «100 % минус сумма примесей» с учетом их форм присутствия) способами. Показано, что прямой и косвенный способы дают хорошо согласующиеся результаты: $(96,08 \pm 0,17) \%$ и $(96,11 \pm 0,12) \%$ соответственно. Результаты измерений, полученные на эталонных установках, с учетом неопределенности хорошо согласуются с аттестованным значением массовой доли хлорида калия $(96,11 \pm 0,11) \%$, вычисленным на основе межлабораторного эксперимента в лабораториях, которые проводят измерения по ГОСТ 20851.3. Особенностью реализованных в данной работе прямого и косвенного способов является построение модели химического состава анализируемого объекта на основе априорных и экспериментальных данных с использованием двух базовых принципов при суммировании содержания примесей: условия материального баланса и принципа электронейтральности.

Ключевые слова: хлорид калия флотационный, массовая доля основного компонента, сумма примесей, кулонометрическое титрование, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Ссылка при цитировании:

Применение прямого и косвенного способа определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном / Е. П. Собина [и др.] // Эталон. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 4. С. 65–84. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84>.

For citation:

Sobina E. P., Sobina A. V., Shimolin A. Iu., Tabatchikova T. N., Lebedeva E. L., Migal P. V., Krasheninina M. P. Application of direct and indirect methods for determining the mass fraction of the main component in flotation potassium chloride. *Measurement standards. Reference materials*. 2021;17(4): 65–84 <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-65-84> (In Russ.).

APPLICATION OF DIRECT AND INDIRECT METHODS FOR DETERMINING THE MASS FRACTION OF THE MAIN COMPONENT IN FLOTATION POTASSIUM CHLORIDE

© Egor P. Sobina, Alena V. Sobina, Aleksandr Yu. Shimolin, Tat'iana N. Tabatchikova,
Elena L. Lebedeva, Pavel V. Migal', Mariia P. Krasheninina

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Ekaterinburg, Russia
ORCID: 0000-0001-8489-2437
e-mail: 251@uniim.ru

Received – 20 September, 2021. Revised – 17 November, 2021.

Accepted for publication – 30 November, 2021.

The article is devoted to the comparison of two approaches to determining the purity of metal salts on the example of a complex in composition object – flotation potassium chloride. The results of determining the mass fraction of the main component (potassium chloride) in flotation potassium chloride obtained by direct (using the coulometric titration method with correction for anions titrated with the determined chloride ion and an excess of cations) and indirect (according to the scheme 100 % minus the amount of impurities with regard to their species) methods. It is shown that direct and indirect methods give well consistent results: $(96.08 \pm 0.17) \%$ and $(96.11 \pm 0.12) \%$, respectively. Also, the measurement results obtained using the standard installations considering the uncertainty are well consistent with the certified value of the mass fraction of potassium chloride $(96.11 \pm 0.11) \%$, obtained based on an interlaboratory experiment in laboratories that perform measurements in accordance with GOST 20851.3. The feature of the direct and indirect methods implemented in this work is the construction of a model of the chemical composition of the analysed object based on a priori and experimental data using two basic principles when summing up the content of impurities: the conditions of material balance and the principle of electroneutrality.

Keywords: flotation potassium chloride, mass fraction of the main component, amount of impurities, coulometric titration, inductively coupled plasma mass spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

Введение

Вопросам определения массовой доли основного компонента в химических веществах, другими словами – чистоты веществ, посвящено большое количество научных статей [1–28]. Чистые вещества и приготовленные из них калибровочные образцы являются основой сравнения для подавляющего большинства инструментальных методов анализа состава веществ и материалов. Установление содержания основного компонента в чистом веществе с оцененной неопределенностью необходимо для получения достоверных результатов измерений содержания компонентов в различных объектах и обеспечения метрологической прослеживаемости этих результатов. В последние годы стало заметным повышение интереса метрологической общественности к вопросам унификации подходов по оцениванию чистоты веществ. Так, Консультативный Комитет по количеству вещества – Метрология в химии и биологии

Международного Бюро мер и весов в 2017 г. разработал рекомендацию (так называемую «дорожную карту») по оцениванию чистоты металлов, в которой предусматриваются как прямые способы с использованием метода измерений, позволяющего получить непосредственно значение измеряемой величины, так и косвенные способы по схеме «100 % минус сумма примесей». В дорожной карте, которая была разработана по результатам международного сличения по определению чистоты цинка [28], а также в настоящей статье терминология «прямой способ» и «косвенный способ» относится к тому, определяется непосредственно элемент основы или же примеси, соответственно. С точки зрения терминологии РМГ 29 [29], в обоих способах результаты измерений представляют собой результаты косвенных измерений. Согласно дорожной карте, которая распространяется на чистые металлы, выбор способа зависит от целевой неопределенности результата измерений

содержания основного компонента. Следует отметить, что до сих пор не унифицированы методические подходы к определению массовой доли основного компонента в солях и других сложных соединениях и связанной с ней неопределенности измерений при ее оценивании на основе измерений содержания примесных компонентов по схеме «100 % минус сумма примесей».

Целью работы стало опробование и сопоставление прямого и косвенного (100 % минус сумма примесей) способов определения массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном на примере материала одноименного стандартного образца ГСО 8240–2003¹.

Материалы и методы

Объект анализа

Объект анализа – материал ГСО 8240–2003 калий хлористый флотационный марки «мелкий» по ГОСТ 4568–95 [30] производства ОАО «Уралкалий». Аттестованное значение массовой доли хлорида калия составляет 96,11 %, границы абсолютной погрешности аттестованного значения при доверительной вероятности $P=0,95$ установлены равными $\pm 0,11$ %. Аттестованное значение установлено по результатам межлабораторного эксперимента с использованием методов и методик измерений по ГОСТ 20851.3 [31]. Помимо массовой доли хлорида калия в стандартном образце аттестованы значения массовой доли хлорида натрия, гексагидрата хлорида магния, сульфата кальция, хлорида кальция, железа, бромид- и сульфат-ионов, нерастворимого в воде остатка.

Измеряемая величина – массовая доля хлорида калия, %.

Методы анализа и аппаратура

Использованные методы анализа, средства измерений и определяемые с их помощью показатели приведены в табл. 1.

Измерительные и калибровочные возможности ГЭТ 176 и ГВЭТ 196–1 неоднократно подтверждались в международных сличениях CCQM-K48.2014, CCQM-K96, CCQM-K143, CCQM-P149, KOOMET 645/RU/14, KOOMET 672/RU/15; SIM.QM-S7, EURAMET.QM-S11, CCQM-P149, CCQM-P107.1. Результаты международных сличений по измерению основного компонента в чистых веществах (в диапазоне от 99,0 %

до 100,0 %) отражены в [35–38], по измерению элементов примесей (в диапазоне от 10^{-8} % до 10^{-2} %) в [28, 39].

Экспериментальная часть

Объект анализа – материал ГСО 8240–2003 калий хлористый флотационный марки «мелкий» – является сложной по составу солью природного происхождения, дополнительно обработанной органическим агентом для придания антислеживающих свойств.

Методом капиллярного электрофореза при вскрытии пробы хлорида калия флотационного дистиллированной водой подтверждено наличие следующих ионов: Cl^- , SO_4^{2-} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

Построение модели химического состава анализируемого объекта

При построении модели химического состава хлорида калия флотационного опирались на априорные и экспериментальные данные, а также на ряд предположений, которые приведены ниже.

1. ГОСТ 20851.3–93 [31] регламентирует определение в хлориде калия флотационном следующих примесей: NaCl , CaSO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 , нерастворимый осадок, вода. Присутствие этих соединений не подвергали сомнению. Экспериментально было подтверждено наличие в объекте анализа нерастворимого в воде осадка, присутствие KCl , NaCl , CaSO_4 (рентгеноструктурным и рентгенофазовым анализом), содержание воды и органического компонента (методом ТГ/ДСК/МС, см. рис. 1).

2. На основе анализа нерастворимого осадка рентгеноструктурным и рентгенофазовым методом показано, что он имеет сложный смешанный состав: удалось выделить фазы, для которых характерны высокие интенсивности линий (300–700) имп/с, соответствующие CaSO_4 , Fe_2O_3 , и менее интенсивные полосы (менее 100 имп/с), из которых можно предположить присутствие SiO_2 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и $\text{K}_{0,96}\text{Na}_{0,04}\text{AlSi}_3\text{O}_8$.

3. По результатам анализа хлорида калия флотационного методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС ИСП), представленным на рис. 1, содержания кальция и сульфат-иона находятся не в эквивалентных количествах, что позволяет сделать предположение – избыток кальция присутствует в виде CaCl_2 .

4. Исходя из наиболее устойчивых степеней окисления и типичной формы нахождения в природе для каждого элемента, обнаруженного методами МС ИСП (или) атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), авторы предположили форму нахождения каждого элемента в анализируемом объекте. Данные предполагаемых форм присутствия

¹ ГСО 8240–2003 Стандартный образец калий хлористый флотационный марки «мелкий» // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391841>

Таблица 1. Методы анализа, средства измерений и определяемые с их помощью показатели состава хлорида калия флотационного

Table 1. The methods of analysis, measuring instruments, and indicators of the composition flotation potassium chloride

Метод анализа	Средства измерений	Определяемый показатель, единицы измерений (где применимо)
<i>Качественный анализ</i>		
Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ	Дифрактометр рентгеновский D8 Advance	Фазовый состав
Капиллярный электрофорез	Система капиллярного электрофореза «Капель 105 М»	Присутствующие анионы и катионы
<i>Количественный анализ</i>		
Кулонометрическое титрование (КТ)	Эталонная установка, реализующая метод кулонометрического титрования в составе ГЭТ 176 ¹ [32]	Массовая доля анионов, образующих нерастворимые соединения с Ag ⁺ , в пересчете на хлорид-ионы, %
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП)	ГВЭТ 196–1 ² [33]	Массовая доля примесей (67 элементов), %
Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП)	ГВЭТ 196–1	Массовая доля примесей (Ca, Na), %
Кулонометрия в тонкой пленке пентоксида фосфора (КТП)	ГЭТ 173 ³ [34]	Массовая доля свободной (сорбированной) воды, %
Термогравиметрия/дифференциально-сканирующая калориметрия/масс-спектрометрия (ТГ/ДСК/МС)	Эталонная установка из состава ГЭТ 173*	Массовая доля органического компонента, % Массовая доля кристаллизационной воды, %
* эталонная установка из состава ГЭТ 173: – Термоанализатор STA 449 F5 Jupiter фирмы «Netzsch Geratebau GmbH» – Квадрупольный масс-спектрометр QMS403 D Aeolus фирмы «Netzsch Geratebau GmbH».		

¹ ГЭТ 176-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1382712>

² ГВЭТ 196-1-2012 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/11/items/429591>

³ ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах // Федер. информац. фонд по обеспеч. единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397857>

элементов в хлориде калия флотационном представлены в табл. 2, графа 5. Рассчитаны эквивалентные содержания каждого иона/соединения (моль-экв/кг).

5. Согласно принципу электронейтральности, сумма положительно заряженных ионов равна сумме

отрицательно заряженных ионов в анализируемой соли хлорида калия.

6. Поскольку в анализируемом объекте по данным проведенного эксперимента МС ИСП сумма эквивалентных содержаний положительно заряженных

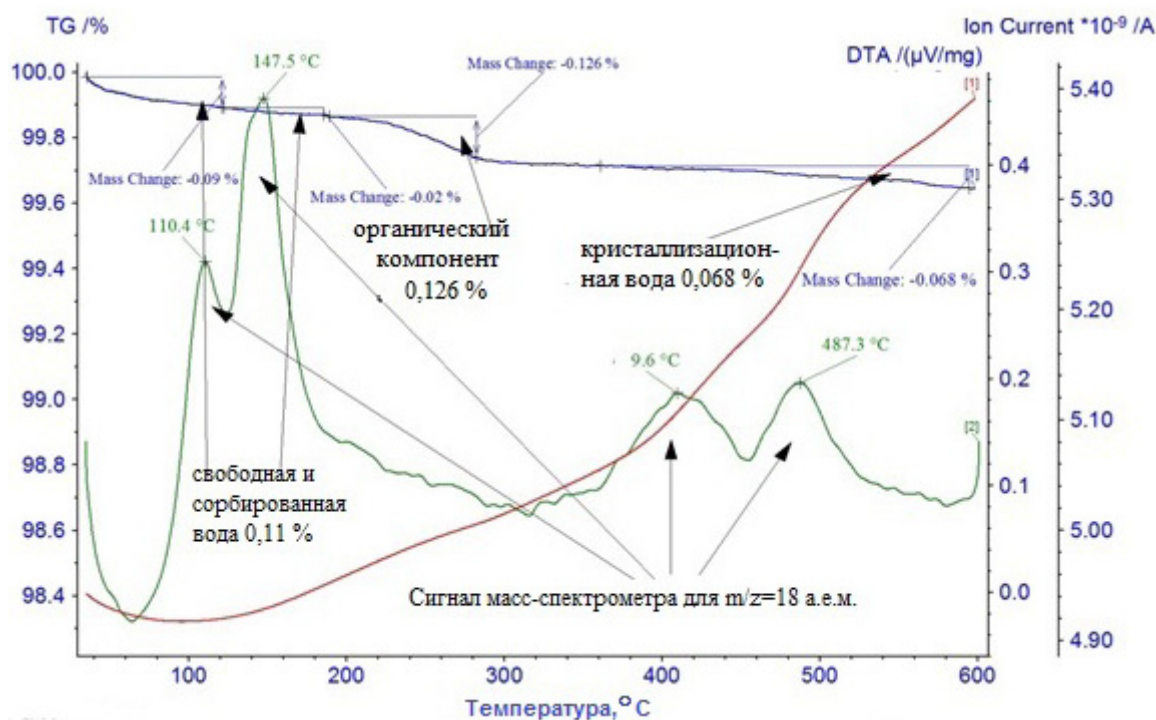


Рис. 1. Результаты анализа хлорида калия флотационного методами термогравиметрии (кривая синего цвета, соответствует оси TG/%), дифференциальной сканирующей калориметрии (кривая красного цвета, соответствует оси DTA/($\mu\text{V}/\text{mg}$) (мкВ/мг)) и масс-спектрометрии (кривая зеленого цвета, соответствует оси «Ion current·10⁻⁹/A» (ионный ток·10⁻⁹, A))

Fig. 1. The results of analysis of flotation potassium chloride by thermogravimetric methods (blue curve corresponds to TG/% axis), differential scanning calorimetry (red curve corresponds to DTA/($\mu\text{V}/\text{mg}$) axis), and mass spectrometry (green curve corresponds to “Ion current·10⁻⁹/A” axis)

Таблица 2. Значения массовых долей компонентов, учтенных при вычислении результата измерений массовой доли основного компонента косвенным способом, и предполагаемые формы присутствия элементов в хлориде калия флотационном

Table 2. The values of mass fractions of components involved in calculating the result of measurements of the mass fraction of the main component by an indirect method, and the suggested species of elements in flotation potassium chloride

№	Элемент	Результат (Р)/ Предел обнару- жения (LOD)	Массовая доля элемента, % (с учетом массовой доли сорбированной воды)	Ионная форма/ соединение	Относительная расширенная неопределен- ность измерений массовой доли ионной формы/ соединения при $k=2, U_0, \%$	Отметка об использовании результата измерений в прямом способе
1	Ag	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Ag	100	—
2	Al	P	$5,1 \cdot 10^{-3}$	Al^{3+}	14	+
3	As	P	$1,1 \cdot 10^{-5}$	AsO_3^{3-}	16	—
4	Au	P	$4,3 \cdot 10^{-6}$	Au	29	—
5	B	LOD	$1,0 \cdot 10^{-4}$	BO_3^{3-}	100	—

Продолжение табл. 2
Continuation of Tabl. 2

№	Элемент	Результат (P)/ Предел обнару- жения (LOD)	Массовая доля элемента, % (с учетом массовой доли сорбированной воды)	Ионная форма/ соединение	Относительная расширенная неопределен- ность измерений массовой доли ионной формы/ соединения при $k=2, U_0, \%$	Отметка об использовании результата измерений в прямом способе
6	Ba	P	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Ba^{2+}	7	+
7	Be	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Be^{2+}	100	+
8	Bi	LOD	$5,0 \cdot 10^{-8}$	Bi^{3+}	100	+
9	Br	P	$4,5 \cdot 10^{-2}$	Br^-	10	+
10	Ca	P	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$CaSO_4$	9	—
11		P	$1,8 \cdot 10^{-2}$	Ca^{2+}	9	+
12	Cd	P	$1,7 \cdot 10^{-6}$	Cd^{2+}	58	+
13	Ce	P	$1,1 \cdot 10^{-5}$	Ce_2O_3	10	—
14	Cl по уравнению электроней- тральности	P	$4,9 \cdot 10^{-1}$	Cl^-	5	—
15	Co	P	$5,9 \cdot 10^{-6}$	Co^{2+}	33	+
16	Cr	P	$5,2 \cdot 10^{-5}$	Cr^{3+}	24	+
17	Cs	P	$1,6 \cdot 10^{-6}$	Cs^+	16	+
18	Cu	P	$2,2 \cdot 10^{-4}$	Cu^{2+}	15	+
19	Dy	P	$9,0 \cdot 10^{-7}$	Dy_2O_3	30	—
20	Er	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Er_2O_3	58	—
21	Eu	P	$3,0 \cdot 10^{-7}$	Eu_2O_3	67	—
22	Fe	P	$3,7 \cdot 10^{-2}$	Fe_2O_3	27	—
23	Ga	P	$8,1 \cdot 10^{-6}$	Ga^{3+}	22	+
24	Gd	P	$1,3 \cdot 10^{-6}$	Gd_2O_3	7	—
25	Ge	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	GeO_2	100	—
26	H ₂ O крист. (из $MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	P	$6,89 \cdot 10^{-2}$	H_2O	4	—
27	Hf	LOD	$5,0 \cdot 10^{-8}$	HfO_2	100	—
28	Hg	P	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Hg	28	—
29	Ho	P	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Ho_2O_3	32	—
30	I	LOD	$5,0 \cdot 10^{-6}$	I^-	100	+
31	In	P	$1,8 \cdot 10^{-6}$	In^{3+}	30	+

Продолжение табл. 2
Continuation of Tabl. 2

№	Элемент	Результат (P)/ Предел обнару- жения (LOD)	Массовая доля элемента, % (с учетом массовой доли сорбированной воды)	Ионная форма/ соединение	Относительная расширенная неопределен- ность измерений массовой доли ионной формы/ соединения при $k=2$, U_0 , %	Отметка об использовании результата измерений в прямом способе
32	La	P	$3,1 \cdot 10^{-6}$	La_2O_3	34	—
33	Li	P	$2,3 \cdot 10^{-5}$	Li^+	21	+
34	Lu	LOD	$5,0 \cdot 10^{-8}$	Lu_2O_3	100	—
35	Mg	P	$2,8 \cdot 10^{-2}$	Mg^{2+}	8	+
36	Mn	P	$8,1 \cdot 10^{-4}$	Mn^{2+}	19	+
37	Mo	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	MoO_4^{2-}	100	—
38	Na	P	1,06	Na^+	5	+
39	Nb	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Nb_2O_5	100	—
40	Nd	P	$3,8 \cdot 10^{-6}$	Nd_2O_3	30	—
41	Ni	LOD	$5,0 \cdot 10^{-6}$	Ni^{2+}	100	+
42	Os	P	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Os	36	—
43	P	LOD	$5,0 \cdot 10^{-4}$	PO_4^{3-}	100	—
44	Pb	P	$2,6 \cdot 10^{-5}$	Pb^{2+}	9	+
45	Pd	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Pd	100	—
46	Pr	P	$8,0 \cdot 10^{-7}$	Pr_2O_3	14	—
47	Pt	LOD	$5,0 \cdot 10^{-8}$	Pt	100	—
48	Rb	P	$3,8 \cdot 10^{-3}$	Rb^+	11	+
49	Re	P	$1,0 \cdot 10^{-7}$	ReS_2	35	—
50	Rh	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Rh	100	—
51	Ru	LOD	$5,0 \cdot 10^{-7}$	RuS_2	100	—
52	Sb	LOD	$2,5 \cdot 10^{-6}$	SbO_3^{3-}	100	—
53	Sc	P	$5,5 \cdot 10^{-6}$	Sc_2O_3	100	—
54	Se	LOD	$5,0 \cdot 10^{-5}$	SeO_3^{2-}	100	—
55	Si	LOD	$3,0 \cdot 10^{-3}$	SiO_2	100	—
56	Sm	P	$5,0 \cdot 10^{-7}$	Sm_2O_3	27	—
57	Sn	LOD	$2,5 \cdot 10^{-6}$	Sn^{2+}	100	+
58	Sr	P	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Sr^{2+}	10	+
59	Ta	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Ta_2O_5	47	—

Окончание табл. 2
End of Table 2

№	Элемент	Результат (Р)/ Предел обнару- жения (LOD)	Массовая доля элемента, % (с учетом массовой доли сорбированной воды)	Ионная форма/ соединение	Относительная расширенная неопределен- ность измерений массовой доли ионной формы/ соединения при $k=2$, U_0 , %	Отметка об использовании результата измерений в прямом способе
60	Tb	P	$2,0 \cdot 10^{-7}$	Tb ₂ O ₃	32	—
61	Te	LOD	$2,5 \cdot 10^{-6}$	TeO ₃ ²⁻	100	—
62	Th	P	$8,0 \cdot 10^{-7}$	ThO ₂	54	—
63	Ti	LOD	$5,0 \cdot 10^{-5}$	TiO ₂	100	—
64	Tl	P	$6,0 \cdot 10^{-7}$	Tl ⁺	69	+
65	Tm	P	$1,0 \cdot 10^{-7}$	Tm ₂ O ₃	35	—
66	U	P	$2,0 \cdot 10^{-7}$	UO ₂	75	—
67	V	P	$4,8 \cdot 10^{-4}$	V ₂ O ₅	6	+
68	W	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	WO ₃ ²⁻	100	—
69	Y	P	$2,3 \cdot 10^{-6}$	Y ₂ O ₃	28	—
70	Yb	P	$4,0 \cdot 10^{-7}$	Yb ₂ O ₃	28	—
71	Zn	P	$4,4 \cdot 10^{-4}$	Zn ²⁺	21	+
72	Zr	P	$4,3 \cdot 10^{-6}$	ZrO ²⁺	12	+
73	Органический реагент	LOD	$1,25 \cdot 10^{-1}$	C _x H _y O _z N _k	100	—
<i>Примечания к табл. 2.</i> 1. Результаты измерений массовой доли элементов пп. 1–9, 12–13, 15–25, 27–37, 39–72 получены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Приведены значения с поправкой на содержание свободной (сорбированной) воды. 2. Результаты измерений массовой доли элементов пп. 10, 11, 38 получены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Приведены значения с поправкой на содержание свободной (сорбированной) воды. 3. Результаты измерений массовой доли кристаллизационной воды и массовой доли органического компонента получены методами ТГ-ДСК/МС. 4. Результат массовой доли хлорид-ионов, находящихся в избытке относительно всех катионов, оценен по уравнению электронейтральности. 5. LOD – предел обнаружения, оцененный как три стандартных отклонения результатов измерений массовой доли элемента в растворе холостого опыта.						

ионов превышает сумму содержаний отрицательно заряженных ионов, авторы предположили, что все анионы, кроме галогенидов, присутствуют в виде нерастворимых солей, а катионы, присутствующие сверх эквивалентного содержания анионов, связаны с хлорид-ионами.

Модели химического состава хлорида калия флотационного, использованные при реализации прямого

и косвенного способа, несколько отличаются и описаны в соответствующих разделах.

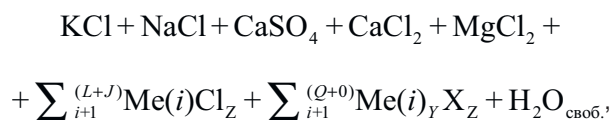
Прямой способ

В основе прямого способа определения массовой доли хлорида калия флотационного лежит кулонометрическое определение содержания анионов, образующих нерастворимые соединения

с электрогенерированными ионами серебра, с последующим внесением поправок на содержание следующих компонентов:

- анионов, образующих осадок с ионами серебра и титруемых совместно с хлорид-ионами (по результатам МС ИСП);
- катионов металлов, связанных с хлорид-ионами (по результатам МС ИСП и АЭС ИСП);
- свободной (сорбированной) воды (по результатам измерений методом кулонометрии в тонкой пленке оксида фосфора (КТП)).

Модель химического состава калия флотационного для прямого способа имеет вид:



где $\sum_{i=1}^{(L+J)} \text{Me}(i)\text{Cl}_Z$ – сумма содержаний катионов металлов Me^{Z+} , связанных с хлорид-ионами, где L – число обнаруженных методами МС ИСП или АЭС ИСП элементов, J – число не обнаруженных методом МС ИСП элементов (содержание ниже пределов обнаружения);

$\sum_{i=1}^{(Q+O)} \text{Me}(i)_Y \text{X}_Z$ – сумма содержаний анионов, титруемых совместно с определяемыми хлорид-ионами, где Q – число обнаруженных методом МС ИСП элементов, которые присутствуют в виде анионов X^{Y-} и образуют осадок с ионами Ag^+ ; O – число не обнаруженных методом МС ИСП

элементов (содержание ниже пределов обнаружения), которые присутствуют в виде анионов X^{Y-} и образуют осадок с ионами Ag^+ ;

$\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.}}$ – содержание свободной (сорбированной), химически не связанной воды;

Z – зарядовое число катиона;

Y – зарядовое число аниона.

Результаты измерений массовой доли анионов, образующих нерастворимые соединения с Ag^+ , в пересчете на хлорид-ионы, полученные методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176, приведены в табл. 3. Согласно принятой модели химического состава, по данным МС ИСП были выбраны мешающие катионы и анионы, на содержание которых необходимо сделать поправку результата измерений, полученного методом КТ. Мешающие катионы и анионы: Ga, I, In, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, Tl, V, Zn, Zr.

Результаты измерений массовой доли хлорида калия, $\omega_{\text{KCl}}^{\text{corr}}$, %, в анализируемом образце рассчитаны по формулам (1) и (2)

$$\omega_{\text{KCl}}^{\text{corr}} = v_{\text{KCl}}^{\text{corr}} \cdot M_{\text{KCl}} / 10, \quad (1)$$

Таблица 3. Результаты измерений содержания анионов, образующих нерастворимые соединения с Ag^+ , в пересчете на хлорид-ионы, полученные методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 (без коррекции)

Table 3. The measurement results of the content of anions forming insoluble compounds with Ag^+ in terms of chloride ions obtained by coulometric titration method on GET 176 (uncorrected)

№ п/п	$\omega_{\text{KCl}}^{\text{CT}}$, %	$v_{\text{KCl}}^{\text{CT}}$, моль/кг
1	99,801	13,3874
2	99,786	13,3854
3	99,804	13,3878
4	99,788	13,3857
5	99,796	13,3868
Среднее арифметическое	99,795	13,3866
Расширенная неопределенность, U ($k=2$)	$\pm 0,030$	$\pm 0,0039$

$$\mathbf{v}_{\text{KCl}}^{\text{corr}} = \mathbf{v}_{\text{KCl}}^{\text{CT}} - \left[\begin{aligned} & \sum_{l=1}^L Z_l^{\text{Me}^{Z+}} \cdot \mathbf{v}_l^{\text{Me}^{Z+}} + \\ & + \sum_{q=1}^Q Y_q^{\text{X}^{Y-}} \cdot \mathbf{v}_q^{\text{X}^{Y-}} + \\ & + \sum_{j=1}^J Z_j^{\text{Me}^{Z+}} \cdot \frac{\text{LOD}_j^{\text{vMe}^{Z+}}}{2} + \\ & + \sum_{o=1}^O \frac{Y_o^{\text{X}^{Y-}} \cdot \text{LOD}_o^{\text{vX}^{Y-}}}{2} + \mathbf{v}_{\text{H}_2\text{O}_{\text{cao6}}} \end{aligned} \right], \quad (2)$$

где $v_{\text{KCl}}^{\text{CT}}$ – результат измерений содержания анионов, образующих нерастворимые соединения с Ag^+ , в пересчете на хлорид-ионы, полученный методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 (среднее арифметическое значение по данным табл. 3), моль/кг;

$v_{\text{KCl}}^{\text{corr}}$ – результат измерений содержания анионов, образующих нерастворимые соединения с Ag^+ , в пересчете на хлорид-ионы, полученный методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 ($v_{\text{KCl}}^{\text{CT}}$), скорректированный вычитанием из него содержания мешающих примесей, обозначенных индексами L, J, Q, O (пояснены выше) и свободной воды, моль/кг;

LOD^v – предел обнаружения элементов методом
МС ИСП, моль/кг;

ν – содержание ионов в анализируемом объекте, моль/кг;

$\nu_{\text{H}_2\text{O}_{\text{своб.}}}$ – содержание свободной (химически не связанной) воды, моль/кг;

M_{KCl} – молярная масса хлорида калия, равная 74,5483 г/моль.

Множитель 10 в формуле (1) обусловлен взаимным согласованием единиц измерения используемых величин – %, моль/кг и г/моль.

Оценку неопределенности результатов измерений выполняли в соответствии с рекомендациями [40]. Суммарная стандартная неопределенность результата измерений содержания основного компонента в хлориде калия флотационном, полученного прямым способом, $u(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}})$, моль/кг, была рассчитана по формуле (3), расширенная неопределенность $U(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}})$ – по формуле (4).

$$u(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}}) = \sqrt{u^2(v_{\text{KCl}}^{\text{CT}}) + \sum_{l=1}^L Z_l^2 u^2(v_l) +}$$

$$\begin{aligned} & + \sum_{j=1}^J Z_j^2 \frac{(LOD_j^v)^2}{4} + \sum_{q=1}^Q Y_q^2 u^2(v_q) + \\ & \overline{\sum_{o=1}^O Y_o^2 \frac{(LOD_o^v)^2}{4} + u^2(v_{\text{H}_2\text{O}_{\text{свог}}})}, \end{aligned} \quad (3)$$

где u – суммарная стандартная неопределенность результата измерений содержания компонента, моль/кг. Индексы соответствуют описанным ранее.

$$U(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}}) = k \cdot u(v_{\text{KCl}}^{\text{corr}}), \quad (4)$$

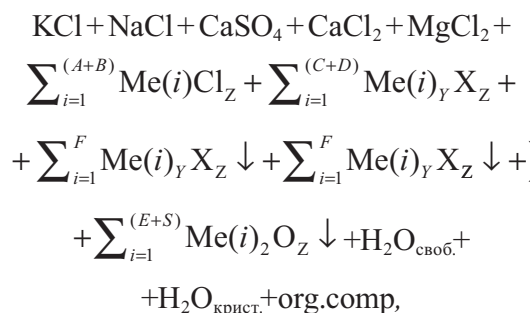
где k – коэффициент охвата, равный двум при уровне доверия, приблизительно равном 0,95.

Результат измерений массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном, полученный прямым способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность составили $(96.08 \pm 0.17)\%$.

Косвенный способ

В основе косвенного способа определения массовой доли хлорида калия флотационного лежит определение содержания примесей методами МС ИСП и АЭС ИСП, содержания воды методом КТП, содержания органического компонента методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии с масс-спектрометрическим детектором (по потере массы) с последующим нахождением массовой доли хлорида калия путем вычитания из 100 % суммы всех обнаруженных примесей и половины содержания необнаруженных примесей с учетом формы их присутствия.

Модель химического состава калия флотационного, использованная при реализации косвенного способа, может быть представлена следующим образом:



где A – число обнаруженных катионов, которые связаны с хлорид-ионами;

B – число обнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения), которые связаны с хлорид-ионами;

C – число обнаруженных катионов, которые связаны с анионами X^{Y-} в растворимые в воде соединения;

D – число обнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения), которые связаны с анионами X^{Y-} в растворимые в воде соединения;

F – число обнаруженных катионов, которые связаны с анионами X^{Y-} в малорастворимые в воде соединения;

E – число обнаруженных катионов, которые находятся в виде оксида;

S – число обнаруженных катионов (содержание ниже пределов обнаружения), которые находятся в виде оксида;

org.comp – органический компонент;

K – число обнаруженных анионов (не используется для записи общей модели химического состава, однако обозначение необходимо для дальнейших вычислений);

P – число обнаруженных анионов (не используется для записи общей модели химического состава, однако обозначение необходимо для дальнейших вычислений);

$H_2O_{своб.}$ – свободная (сорбированная), химически не связанная вода;

$H_2O_{крист.}$ – кристаллизационная вода.

Избыток содержания хлорид-ионов в анализируемом объекте определяется формулой (5) на основе уравнения электронейтральности и используется при расчете массовой доли хлорида калия косвенным способом (строка 14 в табл. 2)

$$v_{Cl^-}^{el.n.} = \sum_{i=1}^{A+C+F} Z_i \cdot v_i^{Me^{Z+}} + \sum_{l=1}^{B+D} \frac{Z_l \cdot LOD_l^{v(Me^{Z+})}}{2} - \sum_{k=1}^K Y_k \cdot v_k^{X^{Y-}} - \sum_{p=1}^P \frac{Y_p \cdot LOD_p^{v(X^{Y-})}}{2}. \quad (5)$$

Формула для расчета массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационным косвенным способом по условию материального баланса имеет вид

$$\omega_{KCl} = 100 - \sum_{i=1}^A \omega_i^{Me^{Z+}} - \sum_{j=1}^K \omega_j^{X^{Y-}} - \sum_{m=1}^C \omega(Me_Y X_Z)_m - \sum_{p=1}^P \omega(Me_2 O_Z)_p -$$

$$- \sum_{m=1}^F \omega(Me_Y X_Z)_m \downarrow - \sum_{l=1}^L \frac{LOD_l^{\omega(Me^{Z+})}}{2} - \sum_{o=1}^O \frac{LOD_o^{\omega(X^{Y-})}}{2} - \sum_{s=1}^S \frac{LOD_s^{\omega(Me_2 O_Z)}}{2} - \omega_{H_2O}^{cryst} - \omega^{org.comp.} - \omega_{Cl^-}^{el.n.}, \quad (6)$$

где ω – массовая доля компонента, %. Индексы соответствуют описанным ранее.

Суммарная стандартная неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационным косвенным способом $u(\omega_{KCl})$ рассчитана по формуле (7).

$$u(\omega_{KCl}) = \sqrt{\sum_{i=1}^A u^2(\omega_i^{Me^{Z+}}) + \sum_{j=1}^K u^2(\omega_j^{X^{Y-}}) + \sum_{m=1}^C u^2(\omega(Me_Y X_Z)_m) + \sum_{p=1}^P u^2(\omega(Me_2 O_Z)_p) + \sum_{m=1}^F u^2(\omega(Me_Y X_Z)_m) + \sum_{l=1}^L \frac{u^2(LOD_l^{\omega(Me^{Z+})})}{4} + \sum_{o=1}^O \frac{u^2(LOD_o^{\omega(X^{Y-})})}{4} + \sum_{s=1}^S \frac{u^2(LOD_s^{\omega(Me_2 O_Z)})}{4} + u^2(\omega_{H_2O}^{cryst}) + u^2(\omega^{org.comp.}) + u^2(\omega_{Cl^-}^{el.n.})}. \quad (7)$$

Результат измерений массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационным, полученный косвенным способом, и соответствующая ему расширенная неопределенность, рассчитанная по формуле, аналогичной (4), приведены в табл. 4. Результаты измерений массовой доли элементов примесей в графическом виде представлены на рис. 2, а на рис. 3 приведены расчетные значения массовой доли элементов примесей в ионной форме и соответствующая массовая доля избытка хлорид-иона для выполнения принципа электронейтральности.

Для простоты понимания предлагаемого косвенного способа с учетом нахождения форм элементов примесей можно представить, что из 100 % вычитается не массовая доля натрия, а массовая доля хлорида натрия;

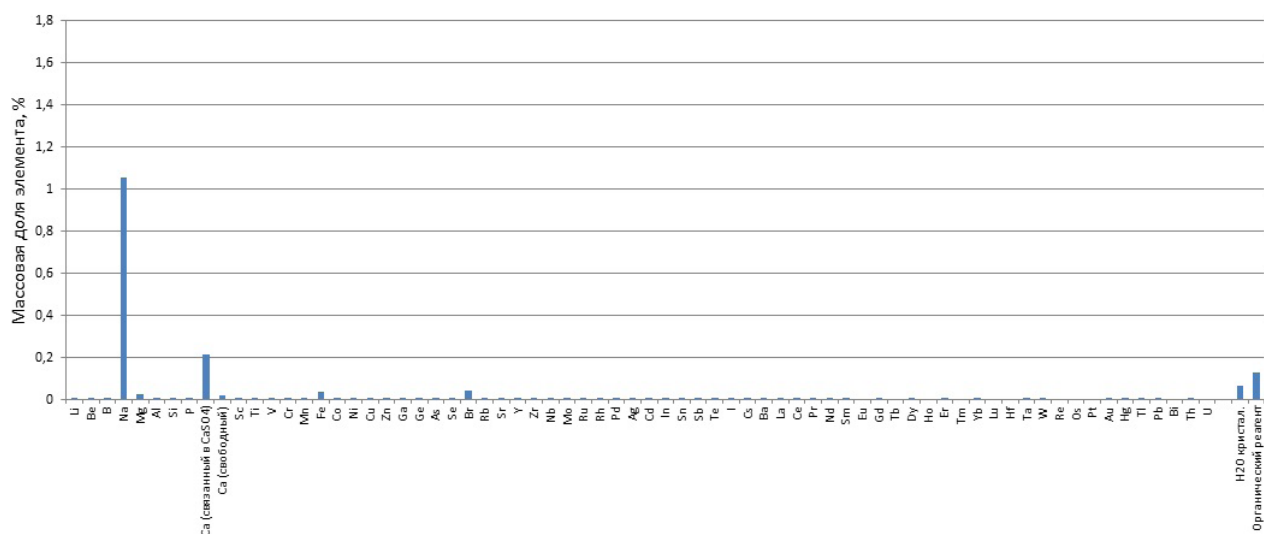


Рис. 2. Результаты измерений массовой доли элементов примесей и других компонентов примесей
Fig. 2. The measurement results of the mass fraction of impurity elements and other impurity components

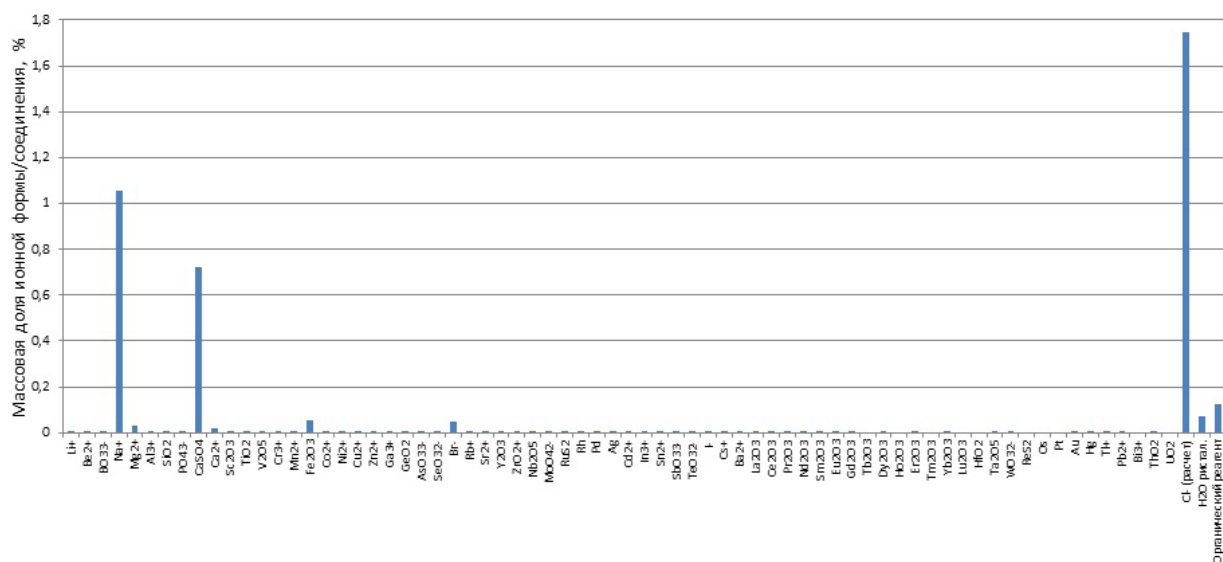


Рис. 3. Расчетные значения массовой доли предполагаемой ионной формы элементов примесей и других компонентов примесей
Fig. 3. The calculated values of the mass fraction of the suggested ionic form of impurity elements and other impurity components

не массовая доля магния, а массовая доля хлорида магния; не массовая доля железа, а массовая доля оксида железа (III); не массовая доля кальция, а массовая доля хлорида и сульфата кальция и т. д. для всех определяемых компонентов в зависимости от их форм присутствия. В предлагаемом способе нет необходимости детального выяснения, какой катион связан с каким анионом, достаточно для каждой примеси предположить ионную форму и затем вычислить суммарную массовую долю аниона основы для компенсации избыточного заряда катионов.

Обсуждение результатов

Анализируя данные, представленные в табл. 2, на рис. 2, 3, авторы отмечают, что значимыми примесями (массовая доля выше 0,01 %) являются:

- ион натрия, который связан с хлорид-ионом, что подтверждено методом рентгенофазового анализа;
- ион кальция, который связан с хлорид-ионом, а также присутствует в нерастворимой форме в виде сульфата кальция, что подтверждено методом рентгенофазового анализа;

Таблица 4. Результаты измерений массовой доли основного компонента (хлорида калия) в хлориде калия флотационном, полученные прямым и косвенным способом, с абсолютной расширенной неопределенностью ($k=2$)

Table 4. The measurement results of the mass fraction of the main component (potassium chloride) in flotation potassium chloride obtained by direct and indirect methods with absolute expanded uncertainty ($k=2$)

Результаты измерений массовой доли хлорида калия в хлориде калия флотационном, %			Аттестованное значение массовой доли хлорида калия в хлориде калия флотационном, полученное по результатам межлабораторного эксперимента в лабораториях в соответствии с ГОСТ 20851.3, %
Косвенный способ без учета формы элементов примесей	Прямой способ	Косвенный способ	
97,90 ± 0,12	96,08 ± 0,17	96,11 ± 0,12	96,11 ± 0,11

– железо, которое находится в виде оксида железа (III), что подтверждено методом рентгенофазового анализа;

– ион магния, который связан с хлорид-ионом;

– бром, который находится в форме бромид-иона, что подтверждено методом капиллярного электрофореза.

Другие элементы примесей с массовой долей ниже 0,001 % вне зависимости от предположения о нахождении их в каких-либо ионных формах уже не оказывают принципиального влияния на результат измерений массовой доли основного компонента, так как его целевая неопределенность для сложного объекта находится на уровне (0,15–0,2) %, что в 150–200 раз больше содержания этих примесей. При наличии на практике задачи по снижению целевой неопределенности измерений массовой доли основного компонента будет необходимо экспериментально подтверждать, в какой ионной форме находятся значимые элементы примесей на уровне 0,001 % и ниже.

Обратим внимание, что если выполнить расчет по схеме «100 % минус сумма примесей» без учета ионных форм присутствия примесей по формуле

$$\omega_{\text{KCl}} = 100 - \sum_{i=1}^N \omega_i - \sum_{j=1}^K \frac{LOD_j^{\omega}}{2} - \omega_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{cryst}} - \omega^{\text{org.comp.}}, \quad (8)$$

где N – число обнаруженных элементов;

K – число необнаруженных элементов, то полученный результат массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном составит 97,9 %, что на 1,9 % превышает результат измерения, полученный прямым способом. Значительные различия значений массовой доли основного компонента в анализируемой соли хлорида калия флотационного, полученные

с учетом (96,11 %) и без учета ионной формы присутствующих примесей (97,9 %), свидетельствуют о необходимости учета ионных форм для оценки массовой доли основного компонента в соли косвенным способом. При этом справедливость косвенного способа без учета ионных форм для оценки массовой доли основного компонента в чистых металлах, где примеси присутствуют в виде элементов или неионных соединений, авторы не оспаривают.

Результаты измерений массовой доли основного компонента (хлорида калия) в хлориде калия флотационном, полученные прямым и косвенным способом (с учетом и без учета ионных форм примесей), с указанием абсолютной расширенной неопределенности при $k=2$ приведены в табл. 4.

По данным табл. 3 и 4 видно, что расширенная неопределенность результата измерений, полученного методом кулонометрического титрования на ГЭТ 176 без коррекции на примеси, составившая 0,03 %, незначима в сравнении с расширенной неопределенностью результата измерений, скорректированного на содержание мешающих компонентов, 0,17 %. Наибольший вклад в расширенную неопределенность результата измерений массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном вносит расширенная неопределенность результата измерений содержания натрия, полученного на ГВЭТ 196–1 методом АЭС ИСП (0,168 %). Результаты, полученные прямым способом на основе кулонометрического титрования (с поправкой на компоненты, титруемые совместно с определяемым) и предлагаемым косвенным способом, хорошо согласуются между собой. Неоспоримым преимуществом прямого способа (при использовании первичного метода – кулонометрического титрования) является установление прямой прослеживаемости к единицам

СИ, тогда как косвенный способ часто позволяет достичь меньших значений расширенной неопределенности результатов измерений при использовании подхода к оценке неопределенности, рекомендованного дорожной картой [19].

По результатам проведенного исследования авторами разработаны рекомендации по порядку действий при измерении массовой доли основного компонента в солях металлов прямым и косвенным способом. Порядок действий при измерении массовой доли основного компонента в солях металлов с ионной химической связью представлен на рис. 4.

Заключение

Проведено экспериментальное сопоставление результатов измерений массовой доли основного

компонента – хлорида калия в хлориде калия флотационном, полученных прямым (с использованием метода кулонометрического титрования с коррекцией на анионы, титруемые совместно с определяемым хлорид-ионом, и избыток катионов) и косвенным (по схеме «100% минус сумма примесей» с учетом их форм присутствия) способами. Показано, что предложенные подходы по оцениванию массовой доли основного компонента в хлориде калия флотационном хорошо согласуются между собой и с аттестованным значением, полученным на основе межлабораторного эксперимента в лабораториях, выполняющих измерения по ГОСТ 20851.3. Хлорид калия флотационный в данном случае выступил в качестве объекта исследования, интересного своим сложным, многокомпонентным составом, который позволил выявить значимые расхождения (1,9%)

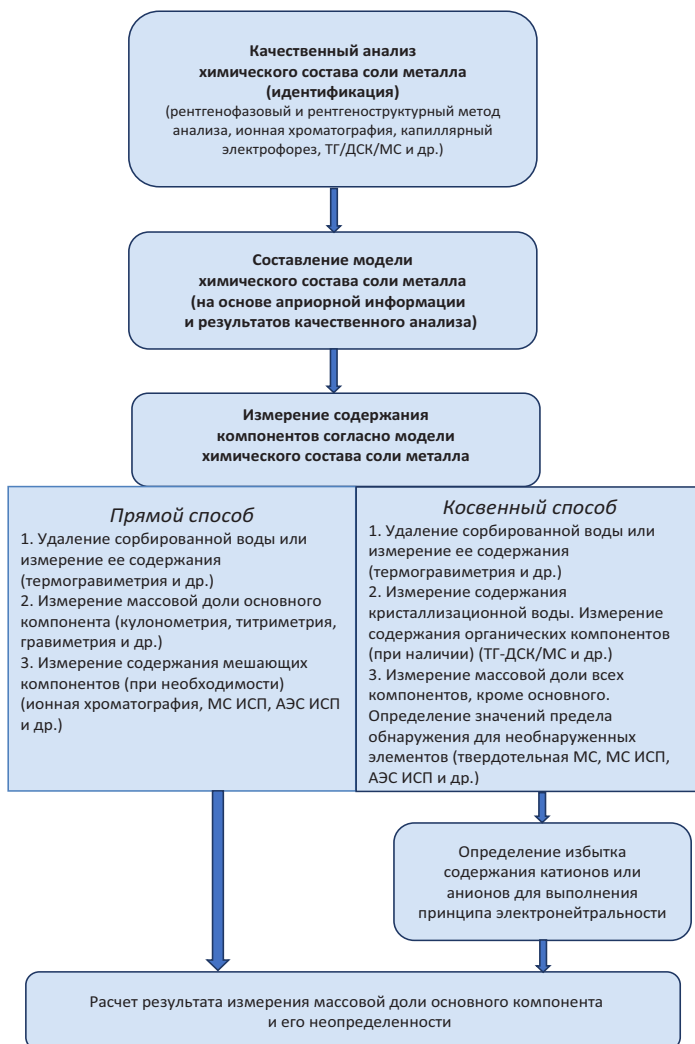


Рис. 4. Порядок действий при измерении массовой доли основного компонента в солях металлов с ионной химической связью

Fig. 4. The procedure for measuring the mass fraction of the main component in metal salts with ionic chemical bonds

между результатами измерений основного компонента на основе примесного состава с учетом и без учета ионных форм присутствующих примесей.

Основной трудностью при реализации прямого и косвенного способа, предполагающих учет ионной формы присутствующих примесей, является: неоднозначность определения ионной формы элементов примесей, в которой они находятся, а также дискуссионный вопрос необходимого для измерений количества примесей. Безусловно, уточнение форм, в которых находятся элементы примесей и количество определяемых примесей, должно базироваться на фундаментальных химических законах, например, о вхождении тех или иных элементов в минералы (изоморфизм), взаимной растворимости, коэффициентах распределения и т. д., а также учитывать природу происхождения исходного вещества и операции по ее переработке. Более точные ионные формы могут быть также построены, если будут измерены следующие элементы: С, N, O, S, F. Широкое распространение высокочувствительных инструментальных методов позволяет надеяться, что их результаты позволят в перспективе снижать неопределенность, связанную с неоднозначностью определения ионной формы элемента примеси. В общем виде, для выполнения особо ответственных работ, где требуется высокая точность измерений, например, характеристики стандартного образца, для реализации косвенного способа измерений должны быть измерены все элементы, имеющие стабильные изотопы, поэтому число определяемых элементов должно стремиться к 92 минус число элементов основы, входящих в анализируемое вещество.

Представленные экспериментальные данные наглядно свидетельствуют о том, что предложенные в данной работе подходы перспективны и даже при первом приближении позволяют получать совместимые результаты измерений массовой доли основного компонента прямым, косвенным и стандартизованным (по ГОСТ 20851.3) методами для хлорида калия

флотационного, однако требуют дальнейших исследований и уточнений для применения при измерениях с повышенной точностью. Авторы считают, что описанные подходы могут быть использованы для анализа других солей и сложных объектов и, вероятно, будут более востребованы для исследовательских, научных или метрологических целей, нежели в промышленности, ввиду высокой трудоемкости их реализации.

Благодарности

Исследование проведено на оборудовании УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Конфликт интересов

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

Вклад соавторов

Собина Е. П.: общее руководство работами, их методология и координация, анализ результатов.

Собина А. В.: разработка подходов прямого и косвенного способов измерений массовой доли основного компонента, выполнение расчетов, оформление текста статьи.

Шимолин А. Ю.: проведение измерений методом кулонометрического титрования.

Табатчикова Т. Н.: проведение измерений методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Лебедева Е. Л.: проведение измерений методом капиллярного электрофореза, редактирование текста статьи.

Мигаль П. В.: проведение измерений методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Крашенинина М. П.: проведение измерений методом кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора и термогравиметрии/дифференциально-сканирующей калориметрии/масс-спектрометрии (ТГ/ДСК/МС)

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ данных по примесному составу образцов простых твердых веществ выставки-коллекции веществ особой чистоты / Девярых Г. Г. [и др.] // Высокочистые вещества. 1992. № 5–6. С. 7–11.
2. Девярых Г. Г., Степанов В. М., Яньков С. В. Вероятностное описание процессов очистки и примесного состава высокочистых веществ // Высокочистые вещества. 1988. № 2. С. 5–19.
3. Оценка достоверности и полноты данных по примесному составу высокочистых летучих соединений / Девярых Г. Г. [и др.] // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 371–375.
4. Примесный состав образцов выставки-коллекции веществ особой чистоты простых твердых веществ, постоянных газов, летучих хлоридов, гидридов и металлоорганических соединений / Ковалев И. Д. [и др.] // Высокочистые вещества. 1994. № 4. С. 5–10.
5. Стандартный образец состава высокочистой меди / Девярых Г. Г. [и др.] // Высокочистые вещества. 1987. № 5. С. 153–161.

6. Функция распределения содержания примесей для образцов простых высокочистых веществ / Девярых Г. Г. [и др.] // *Высокочистые вещества*. 1992. № 5–6. С. 48–53.
7. Девярых Г. Г., Карпов Ю. А., Осипова Л. И. Выставка-коллекция веществ особой чистоты. М.: Наука, 2003. 236 с.
8. Малышев К. К., Степанов В. М. Статистическая оценка суммарной концентрации примесей по неполным данным анализа на примере Те, Мн, Al // *Высокочистые вещества*. 1990. № 2. С. 229–235.
9. Certification of the mass fraction of copper in Primary Reference Material BAM Y001 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 46 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y001repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
10. Certification of the mass fraction of iron in Primary Reference Material BAM Y002 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 36 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y002repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
11. Certification of the mass fraction of silicon in Primary Reference Material BAM Y003 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 25 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y003repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
12. Certification of the mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM Y004 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 25 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y004repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
13. Certification of the mass fraction of tin in Primary Reference Material BAM Y005 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 26 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y005repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
14. Certification of the mass fraction of tungsten in Primary Reference Material BAM Y006 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 24 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y006repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
15. Certification of the mass fraction of bismuth in Primary Reference Material BAM / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 25 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y007repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
16. Certification of the mass fraction of gallium in Primary Reference Material BAM Y008 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 26 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y008repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
17. Certification of the mass fraction of sodium chloride in Primary Reference Material BAM Y009 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 26 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y009repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
18. Certification of the mass fraction of potassium chloride in Primary Reference Material BAM Y010 / ed. H. Kipphardt // *Certification Report*. 2004. 26 p. URL: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y010repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
19. Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination: Status of international comparability / H. Kipphardt [et al.] // *Accreditation and Quality Assurance*. 2010. P. 29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>
20. SRM 3144 Rhodium (Rh) Standard Solution: Certificate of Analysis // NIST. URL: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/3144.pdf> (accessed 08.11.2021).
21. Salit M. L., Turk G. C. Traceability of Single-Element Calibration Solutions // *Analytical chemistry*. 2005. Vol. 77. № 7. pp. 136 A–141 A. <https://doi.org/10.1021/ac053354n>
22. Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method / M. L. Salit [et al.] // *Analytical chemistry*. 2001. Vol. 73. № 20. pp. 4821–4829. <https://doi.org/10.1021/ac0155097>
23. Rukhin A. L. Compatibility Verification of Certified Reference Materials and User Measurements // *Metrologia*. 2014. Vol. 51. № 1. pp. 11–17. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/51/1/11>
24. Rukhin A. L. Maximum Likelihood and Restricted Likelihood Solutions in Multiple-Method Studies // *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*. 2011. Vol. 116. № 1. pp. 539–556. <https://doi.org/10.6028/jres.116.004>
25. An Approach to Combining Results From Multiple Methods Motivated by the ISO GUM / M. S. Levenson [et al.] // *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*. 2000. Vol. 105. № 4. pp. 571–579. <https://doi.org/10.6028/jres.105.047>
26. Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements / W. May [et al.]. NIST. 2000. URL: <https://www.semanticscholar.org/paper/Definitions-of-Terms-and-Modes-Used-at-NIST-for-of-May-Parris/5f8058db9dbedc27e8d957866c47b55604c5d1b9#paper-header> (accessed 08.11.2021).
27. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений / С. В. Медведевских [и др.] // *Стандартные образцы*. 2014. № 3. С. 58–67.
28. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison / J. Vogl [et al.] // *Metrologia*. 2018. Vol. 55. pp. 211–221. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa677>
29. PMГ 29–2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения. Стандартиформ. Москва. 2014. 56 с.

30. ГОСТ 4568–95 Калий хлористый. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов. 1996. 16 с.
31. ГОСТ 20851.3–93 Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия. М.: ИПК Издательство стандартов. 1995. 44 с.
32. Скутина А. В., Терентьев Г. И. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрического титрования // Измерительная техника. 2011. № 9. С. 4–8.
33. Разработка государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах / Е. М. Горбунова [и др.] // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 11–13.
34. Государственный первичный эталон единиц массовой доли и массовой концентрации влаги в твердых веществах и материалах / В. В. Горшков [и др.] // Измерительная техника. 2010. № 4. С. 24–27.
35. CCQM-K48.2014: assay of potassium chloride / M. Liandi [et al.] // Metrologia. 2016. Vol. 53. pp. 08012–08012. <https://doi.org/10.1088/0026–1394/53/1A/08012>
36. Final report on key comparison CCQM-K96: Determination of amount content of dichromate / M. Mariassy [et al.] // Metrologia. 2013. Vol. 50. pp. 08012. <https://doi.org/10.1088/0026–1394/50/1A/08012>
37. CCQM-K143 comparison of copper calibration solutions prepared by NMIs/Dis / J. Molloy [et al.] // Metrologia. 2020. Vol. 58. pp.08006. <https://doi.org/10.1088/0026–1394/58/1A/08006>
38. Соби́на Е. П. COOMET 672/RU/15 Пилотные сличения в области измерения массовой доли железа в чистом железе // COOMET [сайт]. URL: http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt_docs/2018/10/G6AU0R.pdf (дата обращения 07.08.2021 г.)
39. Final report of the SIM.QM-S7 supplementary comparison, trace metals in drinking water / Lu Yang [et al.] // Metrologia. 2018. Vol. 55. pp. 08002. <https://doi.org/10.1088/0026–1394/55/1A/08002>
40. ГОСТ Р 34100.3–2017 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Стандартинформ. Москва. 2018. 105 с.

REFERENCE

1. Deviatykh G. G., Kovalev I. D., Malyshev K. K., Osipova L. I., Stepanov V. M., Iankov S. V. Analysis of data on impurity composition of samples of simple solids. *Vysokochistye veshchestva*. 1992;(5–6):7–11. (In Russ.).
2. Deviatykh G. G., Stepanov V. M., Iankov S. V. Probabilistic description of purification processes and impurity composition of high-purity substances. *Vysokochistye veshchestva*. 1988;(2):5–19. (In Russ.).
3. Deviatykh G. G. et al. Assessment of the reliability and completeness of data on the impurity composition of high-purity volatile compounds. *Neorganicheskie materialy*. 2001;37:371–375. (In Russ.).
4. Kovalev I. D. et al. Impurity composition of the samples of the exhibition-collection of high-purity substances of simple solids, permanent gases, volatile chlorides, hydrides and organometallic compounds. *Neorganicheskie materialy*. 1994;(4):5–10. (In Russ.).
5. Deviatykh G. G. et al. Standard sample of the composition of high-purity copper. *Vysokochistye veshchestva*. 1987;(5):153–161. (In Russ.).
6. Deviatykh G. G. et al. Distribution function of impurity content for samples of simple high-purity substances. *Vysokochistye veshchestva*. 1992;(5–6):48–53. (In Russ.).
7. Deviatykh G. G., Karpov Iu. A., Osipova L. I. Exhibition-collection of substances of special purity. Moscow: Nauka; 2003. 236 p. (In Russ.).
8. Malyshev K. K., Stepanov V. M. Statistical estimation of the total concentration of impurities from incomplete analysis data on the example of Te, Mn, Al. *Vysokochistye veshchestva*. 1990;(2):229–235. (In Russ.).
9. Certification of the mass fraction of copper in Primary Reference Material BAM Y001: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 46 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM–Certificates/RM–cert-primary-pure-substances/bam_y001repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
10. Certification of the mass fraction of iron in Primary Reference Material BAM Y002: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 36 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM–Certificates/RM–cert-primary-pure-substances/bam_y002repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
11. Certification of the mass fraction of silicon in Primary Reference Material BAM: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 25 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM–Certificates/RM–cert-primary-pure-substances/bam_y003repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
12. Certification of the mass fraction of lead in Primary Reference Material BAM Y004: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 25 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM–Certificates/RM–cert-primary-pure-substances/bam_y004repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
13. Certification of the mass fraction of tin in Primary Reference Material BAM Y005: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 26 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM–Certificates/RM–cert-primary-pure-substances/bam_y005repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
14. Certification of the mass fraction of tungsten in Primary Reference Material BAM: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 24 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM–Certificates/RM–cert-primary-pure-substances/bam_y006repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).

15. Certification of the mass fraction of bismuth in Primary Reference Material: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 25 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y007repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021)
16. Certification of the mass fraction of gallium in Primary Reference Material BAM Y008: Kipphardt H. (ed.). Report. 2004. 26 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y008repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
17. Certification of the mass fraction of sodium chloride in Primary Reference Material BAM Y009: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 26 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y009repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
18. Certification of the mass fraction of potassium chloride in Primary Reference Material BAM Y010: Kipphardt H. (ed.). Certification Report. 2004. 26 p. Available at: https://rrr.bam.de/RRR/Content/EN/Downloads/RM-Certificates/RM-cert-primary-pure-substances/bam_y010repe.pdf?__blob=publicationFile (accessed 08.11.2021).
19. Kipphardt H., Matschat R., Vogl J. et al. Purity determination as needed for the realisation of primary standards for elemental determination: status of international comparability. Accreditation and Quality Assurance. 2010;15:29–37. <https://doi.org/10.1007/s00769-009-0557-0>
20. SRM 3144 Rhodium (Rh) Standard Solution: Certificate of Analysis: NIST. Available at: <https://www-s.nist.gov/srmors/certificates/3144.pdf> (accessed 08.11.2021).
21. Salit M. L., Turk G. C. Traceability of Single-Element Calibration Solutions. Analytical chemistry. 2005;77(7):136 A-141 A. <https://doi.org/10.1021/ac053354n>
22. Salit M. L., Turk G. C., Lindstrom A. P., Butler T. A., Beck C. M., Norman B. Single-Element Solution Comparisons with a High-Performance Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometric Method. Analytical chemistry. 2001;73(20):4821–4829. <https://doi.org/10.1021/ac0155097>
23. Rukhin A. L. Compatibility Verification of Certified Reference Materials and User Measurements. Metrologia. 2014;51(1):11–17. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/51/1/11>
24. Rukhin A. L. Maximum Likelihood and Restricted Likelihood Solutions in Multiple-Method Studies. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. 2011;116(1):539–556. <https://doi.org/10.6028/jres.116.004>
25. Levenson M. S., Banks D. L., Eberhardt K. R., Gill, Guthrie W. F., Liu H. K. et al. An Approach to Combining Results L. M. From Multiple Methods Motivated by the ISO GUM. Journal of research of the National Institute of Standards and Technology. 2000;105(4):571–579. <https://doi.org/10.6028/jres.105.047>
26. Parris R. M., Beck C. M., Fassett J. D., Greenberg, R. R., Guenther F. R., Kramer G. W. et al. Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements: NIST. 2000. Available at: <https://www.semanticscholar.org/paper/Definitions-of-Terms-and-Modes-Used-at-NIST-for-of-May-Parris/5f8058db9dbedc27e8d957866c47b55604c5d1b9#paper-header> (accessed 08.11.2021).
27. Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Migal P. V., Goryaeva L. I., Gorbunova E. M., Tabatchikova T. N. et al. On the use of pure inorganic substances in metrology of analytical measurements. Measurement Standards. Reference Materials. 2014;(3):58–67. (In Russ.).
28. Vogl J., Kipphardt H., Richter S., Bremser W. et al. Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison. Metrologia. 2018;55:211–221. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aaa677>
29. RMG 29–2013 State system for ensuring the uniformity of measurements. Metrology. Basic terms and definitions. Standartinform Publ.; Moscow: 2014. 56 p. (In Russ.).
30. GOST 4568–95 Potassium chloride. Specifications. PPC Izdatel'stvo Standartov; Moscow: 1996. 16 p. (In Russ.).
31. GOST 20851.3–93 Mineral fertilizers. Methods for determination of potassium content. PPC Izdatel'stvo Standartov; Moscow: 1995. 44 p. (In Russ.).
32. Skutina A. V., Terentiev G. I. State primary standard of units of mass (mole) fraction and mass (molar) concentration of a component in liquid and solid substances and synthetic materials on the basis of coulometric titration. Measurement Techniques. 2011;54(9): 964–970. <https://doi.org/10.1007/s11018-011-9835-4>
33. Gorbunova E. M., Goryaeva L. I., Medvedevskikh S. V., Migal P. V., Paneva V. I., Sobina E. P., Stepanov A. S. et al. National secondary standard for the units of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in liquids and solid substances and materials. Measurement techniques. 2013;56(7):743–746. <https://doi.org/10.1007/s11018-013-0275-1>
34. Gorshkov V. V., Koryakov V. I., Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V. State primary standard of unit of mass fraction and unit of mass concentration of moisture in solid substances and solid fabricated materials. Measurement Techniques. 2010;53(4):386–390. <https://doi.org/10.1007/s11018-010-9515-9>
35. Liandi1 M. A., Bing W. U., Mariassy M., Pratt K. W., Hwang E. et al. CCQM-K48.2014: assay of potassium chloride. Metrologia. 2016;53:08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/1A/08012>
36. Máriássy M., Hanková Z., Hwang E., Lim Y., Pratt K. W., Hioki A. et al. Final report on key comparison CCQM-K96: Determination of amount content of dichromate. Metrologia. 2013;50:08012. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/50/1A/08012>
37. Molloy J. L., Winchester M. R., Butler T. A., Possolo A. M., Rienitz O., Roethke A. et al. CCQM-K143 comparison of copper calibration solutions prepared by NIMs/Dis. Metrologia. 2020;58:08006. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/58/1A/08006>

38. Sobina E. P. COOMET 672 / RU / 15 Pilot comparisons in the field of measuring the mass fraction of iron in pure iron. Available at: http://www.coomet.org/DB/isapi/cmt_docs/2018/10/G6AU0R.pdf (accessed 08.11.2021).
39. Yang Lu, Nadeau K., Pihlagawa I. G., Meija J., Grinberg P., Mester Z. et al. Final report of the SIM.QM-S7 supplementary comparison, trace metals in drinking water. Metrologia. 2018;55:08002. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/55/1A/08002>
40. GOST R34100.3–2017 Measurement uncertainty. Part 3. Guidance on the expression of measurement uncertainty. Standardinform; Moscow: 2018. 105 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Собина Егор Павлович – д-р. техн. наук, директор УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», заведующий лабораторией метрологического обеспечения nano-индустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов, член-корреспондент Метрологической академии. 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: 251@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

Собина Алена Вячеславовна – канд. техн. наук, заведующий лабораторией физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: sobinaav@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>

Шимолин Александр Юрьевич – старший инженер лаборатории физических и химических методов метрологической аттестации стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7288-8254>

Табатчикова Татьяна Николаевна – ведущий инженер лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: ttabat@uniim.ru

Лебедева Елена Леонидовна – канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». 620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: LebedevaEL@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7942-0600>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Egor P. Sobina – D. Sci. (Eng.), Director, UNIIM – Affiliated branch of the D.I. Mendeleyev, head of Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials.
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: sobina_egor@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

Alena V. Sobina – PhD (Eng.), Head of the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendelev Institute for Metrology.
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: sobinaav@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-5873-7326>

Alexandr Yu. Shimolin – Senior Engineer of the Laboratory of Physical and Chemical Methods for Metrological Certification of Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendelev Institute for Metrology.
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: alex-shimolin@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7288-8254>

Tatyana N. Tabatchikova – Leading Engineer of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendelev Institute for Metrology.
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: ttabat@uniim.ru

Elena L. Lebedeva – PhD (Chem.), Researcher of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendelev Institute for Metrology.
4 Krasnoarmeyskaya str., Ekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: LebedevaEL@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7942-0600>

Мигаль Павел Вячеславович – канд. техн. наук, заместитель директора филиала по науке УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», заведующий лабораторией математического моделирования измерительных процессов и систем.

620075, Россия, г. Екатеринбург,

ул. Красноармейская, 4

e-mail: mig@uniim.ru

<https://orcid.org/0000-0003-1951-9868>

Крашенинина Мария Павловна – канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов, УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

620075, Россия, г. Екатеринбург,

ул. Красноармейская, 4

e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

Researcher ID: B-8302–2019

Pavel V. Migal – PhD (Engineering), Deputy Director of the Branch for Science, UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology, Head of the Laboratory for Mathematical Modeling of Measuring Processes and Systems.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russia

e-mail: mig@uniim.ru

<https://orcid.org/0000-0003-1951-9868>

Maria P. Krasheninina – PhD (Engineering), Deputy Head of the Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russia

e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

Researcher ID: B-8302–2019

■ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В ФЕДЕРАЛЬНОМ ИНФОРМАЦИОННОМ ФОНДЕ

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 в 2021 г. в соответствии с Административным регламентом, в который были внесены изменения согласно Приказу Росстандарта № 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. № 2346). Изменения внесены в целях реализации Федерального закона от 27 декабря 2019 г. № 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 от 28 августа 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».

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».

соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний; поверки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов, при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа; давление насыщенных паров, содержащих воздух, кПа

СО представляет собой индивидуальную органическую жидкость, расфасованную в стеклянные флаконы номинальной вместимостью не менее 15 см³, с этикеткой.

ГСО 11738-2021

СО ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ (ДНП-30-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов.

СО могут применяться для: аттестации испытательного оборудования, применяемого при определении давления насыщенных паров нефтепродуктов, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний; поверки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов, при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа; давление насыщенных паров, содержащих воздух, кПа

СО представляет собой индивидуальную органическую жидкость, расфасованную в стеклянные

флаконы номинальной вместимостью не менее 15 см³, с этикеткой.

ГСО 11739-2021

СО ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ (ДНП-40-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов.

СО могут применяться для: аттестации испытательного оборудования, применяемого при определении давления насыщенных паров нефтепродуктов, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний; поверки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов, при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа; давление насыщенных паров, содержащих воздух, кПа

СО представляет собой индивидуальную органическую жидкость, расфасованную в стеклянные флаконы номинальной вместимостью не менее 15 см³, с этикеткой.

ГСО 11740-2021

СО ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ (ДНП-50-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов.

СО могут применяться для: аттестации испытательного оборудования, применяемого при определении давления насыщенных паров нефтепродуктов, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний; поверки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов, при условии его соответствия

обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа; давление насыщенных паров, содержащих воздух, кПа

СО представляет собой индивидуальную органическую жидкость, расфасованную в стеклянные флаконы номинальной вместимостью не менее 15 см³, с этикеткой.

ГСО 11741-2021

СО ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ (ДНП-60-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестация методик измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов.

СО могут применяться для: аттестации испытательного оборудования, применяемого при определении давления насыщенных паров нефтепродуктов, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний; поверки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов, при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа; давление насыщенных паров, содержащих воздух, кПа

СО представляет собой индивидуальную органическую жидкость, расфасованную в стеклянные флаконы номинальной вместимостью не менее 15 см³, с этикеткой.

ГСО 11742-2021

СО ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ (ДНП-100-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов.

СО могут применяться для: аттестации испытательного оборудования, применяемого при определении давления насыщенных паров нефтепродуктов, контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний; поверки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов, при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений давления насыщенных паров нефтепродуктов при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа; давление насыщенных паров, содержащих воздух, кПа

СО представляет собой индивидуальную органическую жидкость, расфасованную в стеклянные флаконы номинальной вместимостью не менее 15 см³, с этикеткой.

ГСО 11743-2021

**СО СОСТАВА ЦЕМЕНТУЕМОЙ ТЕПЛОСТОЙКОЙ
ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ ВКС17 (комплект)**

СО предназначены для установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики средств измерений состава сталей при соответствии метрологических и технических характеристик стандартных образцов требованиям методики измерений; аттестации, валидации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений состава цементуемой теплостойкой подшипниковой стали ВКС17 и аналогичных по химическому составу сталей методами спектрального анализа; поверки средств измерений состава сталей.

СО могут применяться для калибровки средств измерений состава сталей при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.



Область применения: авиационная промышленность, металлургия.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %

СО изготовлены в виде цилиндров из стали типа ВКС17, диаметром (30 ± 5) мм, высотой (30 ± 5) мм. Образцы имеют одну рабочую плоскость, маркировка нанесена на нерабочую плоскость. Образцы промаркированы следующим образом: первая строка: индекс СО; вторая строка: номер комплекта. Комплект СО упакован в коробку с этикеткой. Комплект состоит из пяти экземпляров СО.

ГСО 11744–2021

СО СОСТАВА ВЫСОКОПРОЧНОЙ КОНСТРУКЦИОННОЙ СТАЛИ ВКС18 (комплект)

СО предназначены для установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики средств измерений состава сталей при соответствии метрологических и технических характеристик стандартных образцов требованиям методики измерений; аттестации, валидации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений состава высокопрочной конструкционной стали ВКС18 и аналогичных по химическому составу сталей методами спектрального анализа; поверки средств измерений состава сталей.

СО могут применяться для калибровки средств измерений состава сталей при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: авиационная промышленность, металлургия.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %

СО изготовлены в виде цилиндров из стали типа ВКС18, диаметром (35 ± 8) мм, высотой (25 ± 8) мм. Образцы имеют одну рабочую плоскость, маркировка нанесена на нерабочую плоскость. Образцы промаркированы следующим образом: первая строка: индекс СО; вторая строка: номер комплекта. Комплект СО упакован в коробку с этикеткой. Комплект состоит из четырех экземпляров СО.

ГСО 11745–2021

СО СОСТАВА (АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ)

ПОЧВЫ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ЛЕГКОСУГЛИНИСТОЙ (САДП – 09/2021)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений агрохимических показателей при определении состава почвы дерново-подзолистой легкосуглинистой по ГОСТ Р 54650–2011, ГОСТ 26483–85, ГОСТ 26212–91, ГОСТ 26487–85, ГОСТ 26213–91, ГОСТ 26490–85, ГОСТ 26488–85, ГОСТ 26951–86, ГОСТ 26489–85, ГОСТ Р 50688–94, ГОСТ Р 50686–94, ГОСТ Р 50682–94, ГОСТ Р 50687–94, ГОСТ Р 50684–94. Стандартный образец (СО) может быть использован при установлении и контроле стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, испытаниях стандартных образцов в целях утверждения типа при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений, программ испытаний в целях утверждения типа.

Область применения: сельское хозяйство, охрана окружающей среды.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: агрохимические показатели почвы, млн^{-1} , pH, ммоль/г, %

Материал СО изготовлен из почвы дерново-подзолистой легкосуглинистой, высушенной до воздушно-сухого состояния. СО расфасован по 300 г в двойные полиэтиленовые пакеты, снабженные этикетками.

ГСО 11746–2021

СО СОСТАВА (АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ)

ПОЧВЫ «ЧЕРНОЗЕМ БЫКНОВЕННЫЙ ТЯЖЕЛОСУГЛИНИСТЫЙ» (САЧобП-01/2021)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений агрохимических показателей при определении состава почвы «чернозем обыкновенный тяжелосуглинистый» по ГОСТ 26204–91, ГОСТ 26483–85, ГОСТ 26212–91, ГОСТ 26487–85, ГОСТ 26213–91, ГОСТ 26490–85, ГОСТ 26488–85, ГОСТ 26951–86, ГОСТ 26489–85, ГОСТ 27821–88, ГОСТ Р 50686–94, ГОСТ Р 50685–94, ГОСТ Р 50688–94.

Стандартный образец (СО) может быть использован при установлении и контроле стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, испытаниях стандартных образцов в целях утверждения типа при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений, программ испытаний в целях утверждения типа.

Область применения: сельское хозяйство, охрана окружающей среды.

Age Group	Percentage
18-24	~85%
25-34	~75%
35-44	~75%
45-54	~90%
55-64	~85%
65+	~85%

СО представляет собой искусственную газовую смесь в газе-разбавителе гелии (He). В зависимости от компонентного состава и содержания компонентов смесь находится под давлением от 1 до 10 МПа в баллоне из углеродистой или легированной стали по ГОСТ 949–73, или баллоне из алюминиевого сплава по ТУ 1411-016-03455343-2004, или бесшовном баллоне из алюминиевого сплава AA6061 с шероховатостью Ra не более 10 мкм (Luxfer), вместимостью от 1 дм³ до 12 дм³, оборудованном запорным вентилем мембранного типа из нержавеющей стали моделей ВС-16, ВС-16Л, ВС-16М или латунным вентилем моделей KB-1М, KB-1П, KBБ-53М, ВЛ-16 или их аналогами.

ГСО 11750-2021

СО СОСТАВА ИСКУССТВЕННОЙ ГАЗОВОЙ СМЕСИ В АЗОТЕ (N₂-П-О)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли стандартным образцам состава газовых смесей 1 и 2 разрядов; поверки, калибровки, установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, а также контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа; аттестации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений молярной доли компонентов в газовых смесях, полученных по методикам (методам) в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами.

Область применения: автомобильная, нефтеперерабатывающая, химическая промышленность, контроль атмосферных и промышленных выбросов.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, %

СО представляет собой искусственную газовую смесь в газе-разбавителе азоте (N₂). В зависимости от компонентного состава и содержания компонентов смесь находится под давлением от 1 до 10 МПа в баллоне из углеродистой или легированной стали по ГОСТ 949–73, или баллоне из алюминиевого сплава по ТУ 1411-016-03455343-2004, или бесшовном баллоне из алюминиевого сплава AA6061 с шероховатостью Ra не более 10 мкм (Luxfer), вместимостью от 1 дм³ до 12 дм³, оборудованном запорным вентилем мембранного типа из нержавеющей стали моделей ВС-16, ВС-16Л, ВС-16М или латунным вентилем моделей KB-1М, KB-1П, KBБ-53М, ВЛ-16, ВБМ-1 (исп. 43) или их аналогами.

ГСО 11751-2021

СО СОСТАВА АМБРОКСОЛА ГИДРОХЛОРИДА (НЦСО-Амброксол)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции амброксола гидрохлорида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит амброксола гидрохлорид. 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 амброксола гидрохлорида, %

СО представляет собой субстанцию амброксола гидрохлорида (транс-4- {[2-Амино-3,5 -дибромфенил)метил] амино}циклогексан-1-ола гидрохлорид, C₁₃H₁₈Br₂N₂O*HCl), белый или почти белый с желтым оттенком кристаллический порошок, расфасованный по 125 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 11752-2021

СО СОСТАВА ЛИДОКАИНА ГИДРОХЛОРИДА МОНОГИДРАТА (НЦСО-Лидокаин)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции лидокаина гидрохлорида моногидрату, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит лидокаин. 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 лидокаина гидрохлорида моногидрата, %

СО представляет собой субстанцию лидокаина гидрохлорида моногидрата (N-(2,6-Диметилфенил)-2-(диэтиламино)ацетамида гидрохлорид моногидрат, $C_{14}H_{22}N_2O \cdot HCl \cdot H_2O$), белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 150 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 11753-2021

СО МАССОВОЙ ДОЛИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В НЕФТЕПРОДУКТАХ (ХО-НП-СХ)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли хлорорганических соединений в нефтепродуктах методами рентгенофлуоресцентного анализа и потенциометрического титрования, установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений массовой доли хлорорганических соединений в нефтепродуктах при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний.

СО может быть использован для калибровки средств измерений массовой доли хлорорганических соединений в нефтепродуктах при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая доля хлорорганических соединений, мг/кг ($млн^{-1}$)

СО представляет собой однородную смесь изооктана, очищенного от хлора и серы, и органического хлорсодержащего соединения, расфасованную объемом не менее 2 см³ во флаконы из темного стекла или полимерные флаконы с завинчивающейся крышкой вместимостью не менее 2 см³.

ГСО 11754-2021

СО МАССОВОЙ ДОЛИ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ (МПН-01-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах; установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний.

СО может быть использован: для калибровки средств измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки; для поверки средств измерений, при условии соответствия стандартного образца обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая доля механических примесей, %

СО представляет собой смесь кварца молотого пылевидного, сополимеров бутилена и топлива для реактивных двигателей ТС-1 (ГОСТ 10227-86), расфасованную во флаконы из стекла или полимерного материала с завинчивающейся крышкой вместимостью не менее 100 см³.

ГСО 11755-2021

СО МАССОВОЙ ДОЛИ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ (МПН-02-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах; установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических и технических

характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний.

СО может быть использован: для калибровки средств измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки; для поверки средств измерений, при условии соответствия стандартного образца обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая доля механических примесей, %

СО представляет собой смесь кварца молотого пылевидного, сополимеров бутилена и топлива для реактивных двигателей ТС-1 (ГОСТ 10227–86), расфасованную во флаконы из стекла или полимерного материала с завинчивающейся крышкой вместимостью не менее 100 см³.

ГСО 11756–2021

СО МАССОВОЙ ДОЛИ МЕХАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТАХ (МПН-03-СХ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах; установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям программ испытаний.

СО может быть использован: для калибровки средств измерений массовой доли механических примесей в нефти и нефтепродуктах при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки; для поверки средств измерений, при условии соответствия стандартного образца обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах, методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений.

Область применения: нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая доля механических примесей, %

СО представляет собой смесь кварца молотого пылевидного и топлива для реактивных двигателей ТС-1 (ГОСТ 10227–86), расфасованную во флаконы из стекла или полимерного материала с завинчивающейся крышкой вместимостью не менее 100 см³.

ГСО 11757–2021

СО СТАЛИ (ИСО УС9)

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений, контроля точности результатов измерений, установления и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении химического состава сталей 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 при условии соответствия его метрологических характеристик требованиям программ испытаний.

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

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент, сравнение со стандартным образцом

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %

Материал СО изготавливают из стали, марка которой регламентирована одним из следующих нормативных документов: ГОСТ 1050–2013, ГОСТ 1435–99, ГОСТ 1414–75, ГОСТ 380–2005, ГОСТ 977–88, ГОСТ 14959–2016 в виде неокисленной стружки толщиной не более 0,4 мм (или порошка крупностью не более 0,4 мм) (ГОСТ 7565–81, ГОСТ Р ИСО 14284–2009). Материал расфасован по (100–300) г в банки, на которые наклеены этикетки. Банки упакованы в коробки с этикетками.

ГСО 11758–2021

СО ПЛОТНОСТИ НЕФТИ (СТ-Н-ПЛ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений плотности нефти и нефтепродуктов,

ОГЛАВЛЕНИЯ ВЫПУСКОВ ЖУРНАЛА В 2021 Г.

Эталоны. Стандартные образцы. № 1/2021

Ступакова Г. А., Деньгина С. А., Игнатьева Е. Э., Щиплецова Т. И., Митрофанов Д. К. Стандартные образцы кормов в системе метрологического обеспечения лабораторий агропромышленного комплекса. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(1):5–20. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-1-5-20>

Сергеева А. С., Вострикова Н. Л., Медведевских М. Ю. Разработка комплекса метрологического обеспечения пищевой промышленности. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(1):21–33. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-1-21-33>

Медведевских М. Ю., Вострикова Н. Л., Сергеева А. С., Студенок В. В. Применение системы лиофильной сушки для подготовки материала стандартных образцов состава пищевых продуктов. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(1):35–45. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-1-35-45>

Агафонов О. С., Прудников С. М. Градуировка ЯМР-анализаторов АМВ-1006М с использованием натуральных образцов и образцов-имитаторов. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(1):47–57. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-1-47-57>

Юшина А. А., Аленичев М. К. Стандартные образцы для оптических наносенсорных систем: восстановленный глутатион и хлорамфеникол. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(1):59–69. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-1-59-69>

Суслова В. В. Сведения о новых типах стандартных образцов. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(1):71–88.

Эталоны. Стандартные образцы. № 2/2021

Аронов И. П., Собина Е. П. Разработка стандартных образцов газопроницаемости. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(2):5–18. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-5-18>

Мишина К. А., Корчагина Е. Н., Казарцев Я. В. Метрологическое обеспечение газовых калориметров и анализаторов числа Воббе. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(2):19–32. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-19-32>

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;17(2):33–47. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-33-47>

Стахеев А. А., Столбоушкина Т. П. Многоэлементный стандартный образец для методов с индуктивно связанной плазмой: разработка и испытания. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(2):49–57. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-49-57>

Каменских Ю. И., Снегов В. С. Эталоны-копии единицы массы: калибровка 2020 года с применением вакуумного компаратора GCL 1007. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(2):59–71. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-2-59-71>

Мосичкина А. В., Окрепилов М. В. Применение профессиональных стандартов при формировании компетенций современного специалиста-метролога. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(2):73–81. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-2-73-81>

Суслова В. В. Сведения о новых типах стандартных образцов. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(2):83–87.

Суслова В. В. Сведения о стандартных образцах утвержденных типов, в которые были внесены изменения в части срока действия утвержденного типа стандартного образца. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(2):88–90.

* Примечание редакции:

По соглашению с автором редакция дополняет текст статьи (Том 17, 2021, № 2, С. 69):

Благодарности:

Исследование выполнено в рамках научно-исследовательской работы «Совершенствование ГЭТ 3–2008 Государственного первичного эталона единицы массы (килограмма)».

Эталоны. Стандартные образцы. № 3/2021

Крылов А. И., Михеева А. Ю., Будко А. Г., Ткаченко И. Ю. Метрологическое обеспечение измерений содержания фталатов: стандартный образец состава раствора шести приоритетных фталатов в метаноле. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(3):5–19. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-5-19>

Гегечкори В. И., Шульга Н. А., Щепочкина О. Ю., Гороховец Н. В., Левко А. А., Чадова Н. Н., Шестаков В. Н. Методика идентификации материала стандартного образца состава азитромицина с использованием спектральных методов. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(3):21–34. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-21-34>

Чугунова М. М., Грязских Н. Ю., Зябликова И. Н., Иванов А. В., Шобина А. Н. Измерения в области люминесценции: стандартный образец состава водного раствора аденозинтрифосфата натрия. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(3):35–44. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-35-44>

Шабанова Е. В., Васильева И. Е., Таусенев Д. С., Scherbarth S., Pierau U. Характерные свойства стандартных образцов кластера «Растения» в коллекции ИГХ СО РАН. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(3):45–61. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-45-61>

Неклюдова А. А., Демьянов А. А. О выборе материалов для производства новых типов стандартных образцов вязкости жидкости, аттестуемых в интервале допускаемых значений температуры от –40 °С до –5 °С. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(3):63–71. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-3-63-71>

Суслова В. В. Сведения о новых типах стандартных образцов. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(3):73–87.

Суслова В. В. Сведения о стандартных образцах утвержденных типов, в которые были внесены изменения в час-ти срока действия утвержденного типа стандартного образца. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(3):88–95.

Эталоны. Стандартные образцы. № 4/2021

Чернышенко А. А., Каменских Ю. И. Вакуумная система Ватт-весов: аспекты разработки. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(4):5–12. <https://doi.org/10.20915/2077.1177.2021.17.4-5-12>

Матвеева И. Н., Толмачев В. В. Разработка стандартных образцов для обеспечения прослеживаемости измерений механических напряжений акустическим видом неразрушающего контроля. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(4):13–21. <https://doi.org/10.20915/2687.0886.2021.17.4-13-21>

Громов А. А., Жанжора А. П., Коваленко О. И. Применение стандартных образцов поглощённой дозы при валидации процессов радиационной стерилизации медицинских изделий и радиационной обработки пищевой продукции. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(4):23–32. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-4-23-32>

Шаталов К. В., Власенкова Л. А. Метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(4):33–46. <https://doi.org/10.20915/2687.0886.2021.17.4-33-46>

Ступакова Г. А., Игнатьева Е. Э., Деньгина С. А., Щиплецова Т. И., Митрофанов Д. К., Ветрова Е. Ю., Холяева О. В. Исследование долговременной стабильности стандартных образцов почв. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(4):47–63. <https://doi.org/10.20915/2687.0886.2021.17.4-47-63>

Суслова В. В. Сведения о новых типах стандартных образцов. Эталоны. Стандартные образцы. 2021;17(4):85–94.

