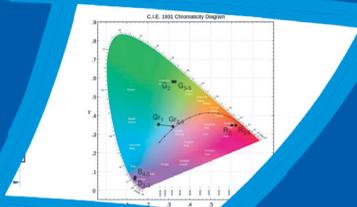
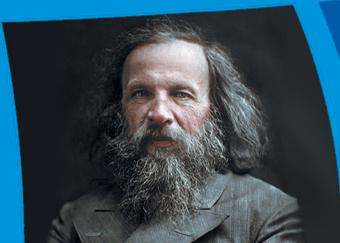
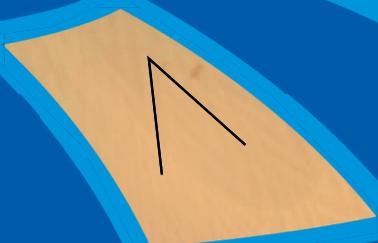


ISSN 2687-0886

ЭТАЛОНЫ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Том
Vol. 20

№ 2
2024



Measurement standards
Reference materials

Издание зарегистрировано Роскомнадзором.
Свидетельство о регистрации печатного издания: ПИ № ФС77-78423 от 29 мая 2020 г. Свидетельство о регистрации электронного издания: Эл № ФС77-79330 от 09 октября 2020 г.
ISSN 2687-0886 (Print)

УЧРЕДИТЕЛЬ ЖУРНАЛА

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева» (ФГУП «ВНИИМ») 190005, г. Санкт-Петербург, пр. 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.rmjournal.ru

Основной целью журнала является аккумулирование научно-технических знаний в области метрологии. Приоритетная задача журнала состоит в создании открытой площадки для обмена информацией, отражающей результаты научных и прикладных исследований, которые связаны с вопросами разработки и внедрения эталонов единиц физических величин; стандартных образцов как средств передачи единицы величины, а также с вопросами разработки новых подходов создания и применения стандартных образцов. В журнале также публикуются исследования по изысканию и использованию физических и химических эффектов с целью создания новых и совершенствования существующих методов и средств измерений высшей точности; освещаются нормативные документы и международные работы, связанные со средствами измерений высшей точности и стандартными образцами.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Медведевских Сергей Викторович
канд. техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Окрепилов Михаил Владимирович
д-р техн. наук, доцент, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Собина Егор Павлович
д-р техн. наук, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

Кремлева Ольга Николаевна
УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

Журнал издаётся с 2005 г., до 2020 г. издавался под названием «Стандартные образцы». Периодичность издания – 4 раза в год.

Журнал входит в список рекомендованных для публикации ВАК по группе специальностей: 2.2.4. Приборы и методы измерения (по видам измерений); 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды; 2.2.10. Метрология и метрологическое обеспечение (технические науки); 2.2.12. Приборы, системы и изделия медицинского назначения. Входит в базу данных «Russian Science Citation Index», «Белый список». Электронные версии статей размещены на сайте журнала, Российской государственной библиотеки, Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU, электронной библиотеки «КиберЛенинка», Google Scholar, в базах данных Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН) и др.

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.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Катков Александр Сергеевич
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

Конопелько Леонид Алексеевич
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

Крылов Анатолий Иванович
д-р хим. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

Литвинов Борис Яковлевич
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

Осинцева Елена Валерьевна
канд. хим. наук, Уральский филиал ФГАУ ДПО «АСМС (учебная)», г. Екатеринбург, Россия

Походун Анатолий Иванович
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

Слав Валерий Абдуллович
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

Степановских Валерий Васильевич
канд. техн. наук, ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия

Сясько Владимир Александрович
д-р техн. наук, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский горный университет», г. Санкт-Петербург, Россия

Чуновкина Анна Гурьевна
д-р техн. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

Шелехова Наталья Викторовна
д-р техн. наук, ВНИИПБТ – филиал ФГБУН «ФИЦ питания и биотехнологии», Москва, Россия

Щелчков Алексей Валентинович
д-р техн. наук, доцент, ВНИИР – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Казань, Россия

Яковлев Анатолий Борисович
канд. техн. наук, доцент, ВНИИР – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Казань, Россия

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Когновицкая Елена Андреевна
канд. физ.-мат. наук, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Тараева Наталия Сергеевна

КОРРЕКТОР

Уханова Маргарита Дмитриевна

ВЕРСТКА, ЦВЕТКОРРЕКЦИЯ

Таскаев Владислав Васильевич

Подписной индекс в электронном каталоге агентств «Пресса России» – Е 102263.

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. Знаком информационной продукции не маркируется.

Подписано в печать 30.06.2024.
Дата выхода в свет 01.07.2024.
Формат 60×90 1/8. Печать офсетная.
Бумага ВХИ. Усл. печ. л. 17,63.
Тираж 200 экз.

Свободная цена.

Отпечатано в ИП Копыльцов П. И., г. Воронеж, ул. Любы Шевцовой, 34
Тел. (995) 49-48-47-7.

The publication is registered by Roskomnadzor.

Certificate of registration of the printed publication: PI No. FS 77-78423 dated May 29, 2020. Certificate of registration of the electronic publication: EI No. FS 77-79330 dated October 9, 2020. ISSN 2687-0886 (Print)

FOUNDER:

D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia

EDITORIAL OFFICE & PUBLISHER

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

The main purpose of the journal is the accumulation of scientific and technical knowledge in the field of metrology. The priority task of the journal is to create an open platform for the exchange of information reflecting the results of scientific and applied research related to the development and implementation of measurement standards, as well as new approaches in the field of creation and application of reference materials. The journal also publishes research on the discovery and use of physical and chemical effects in order to create new and improve existing methods and measuring instruments of the highest accuracy; normative documents and international works related to measuring instruments of the highest accuracy and reference materials are covered.

EDITOR-IN-CHIEF**Sergey V. Medvedevskikh**

Cand. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

DEPUTY CHIEF EDITOR**Mikhail V. Okrepilov**

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

EDITORIAL TEAM**Egor P. Sobina**

Dr. Sci. (Eng.), UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute
for Metrology, Yekaterinburg, Russia

Olga N. Kremleva

UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Yekaterinburg, Russia

The journal has been published since 2005, until 2020 it was published under the name "Reference materials". The frequency of publication is 4 times a year.

The journal is included in the list recommended for publication by the Higher Attestation Commission for the group of specialties: 2.2.4. Devices and measurement technique (by type of measurement); 2.2.8. Methods and devices for monitoring and diagnosing of materials, products, substances and natural environment; 2.2.10. Metrology and metrological provision (technical sciences); 2.2.12. Devices, systems and products for medical purposes. The journal is included in the database of the Russian Science Citation Index, «White List». Electronic versions of the articles are posted on the website of the journal, the Russian State Library, the Scientific Electronic Library eLIBRARY.RU, the CyberLeninka electronic library, Google Scholar, the databases of the All-Russian Institute of Scientific and Technical Information of the Russian Academy of Sciences (VINITI RAS), etc.

All rights reserved. Authors and advertisers are responsible for the accuracy of the information published in articles and advertising materials, as well as for the fact that the materials do not contain data that are not subject to open publication. The opinion of the editors does not always coincide with the authors' view.

EDITORIAL BOARD**Anna G. Chunovkina**

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Aleksandr S. Katkov

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Leonid A. Konopelko

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Anatoliy I. Krylov

Dr. Sci. (Chem.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Boris Ya. Litvinov

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Elena V. Osintseva

Cand. Sci. (Chem.), Ural branch of the «ASMC (educational)»,
Yekaterinburg, Russia

Anatoliy I. Pokhodun

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Valeriy A. Slayev

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

Valeriy V. Stepanovskikh

Cand. Sci. (Eng.), Institute for Reference Materials,
Yekaterinburg, Russia

Vladimir A. Syasko

Dr. Sci. (Eng.), Saint-Petersburg Mining University,
Saint Petersburg, Russia

Natalya V. Shelekhova

Dr. Sci. (Eng.), Russian Scientific Research Institute of Food Biotechnology,
Moscow, Russia

Aleksei V. Shchelchikov

Dr. Sci. (Eng.), assistant professor, VNIIR – Affiliated Branch of the
D.I. Mendeleev Institute for Metrology, Kazan, Russia

Anatoly B. Yakovlev

Cand. Sci. (Eng.), assistant professor, VNIIR – Affiliated Branch of the
D.I. Mendeleev Institute for Metrology, Kazan, Russia

EXECUTIVE SECRETARY**Elena A. Kognovitskaya**

Cand. Sci. (Phys.-Math.), D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Saint Petersburg, Russia

TECHNICAL SECRETARY**Natalia S. Taraeva**

UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleev Institute for Metrology,
Yekaterinburg, Russia

PROOF-READER**Margarita D. Uhanova****LAYOUT, COLOUR CORRECTION****Vladislav V. Taskaev**

Subscription index in the electronic catalog of agencies «Pressa Rossii» – E 102263. Reprinting of materials in whole or in part for educational or research purposes is possible only with reference to the journal's imprint with the obligatory indication of the copyright holder and the authors' names.

Signed for printing: 30.06.2024.

Date of publication: 01.07.2024.

Sheet size 60×90 1/8. Offset printing.

Royal paper. Conventional printed sheets 17.63.

Number of copies 200.

The journal is not marked with the sign of information products.

Printed by IP Kopiltsov P.I., Voronezh, Lyuba Shevtsova St., 34, Russia
Tel. (995) 49-48-47-7

ЭТАЛОНЫ

- | | | |
|---|-----------|---|
| Я. К. Чубченко, А. В. Колобова,
А. В. Ларош, Г. А. Афанасьев | 5 | Разработка эталонной установки для метрологического обеспечения измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе |
| Ю. И. Каменских, В. С. Снегов | 23 | Компарирование гирь с применением циклов взвешивания при нелинейном дрейфе компаратора |

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

- | | | |
|---|-----------|---|
| И. Е. Васильева, Е. В. Шабанова,
Г. Л. Бухбиндер | 33 | Новый стандартный образец вольфрамового концентрата для разработки многоэлементных методик анализа |
| Е. П. Собина, Д. Д. Ноговицын,
Н. М. Куприков, И. П. Аронов,
Д. О. Доронин, А. Н. Тихонов | 65 | Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта |

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

- | | | |
|----------------|-----------|--|
| Е. Н. Савкова | 77 | Исследование линейности методов измерений цвета в колориметрии цифровых изображений |
| А. С. Васильев | 99 | Исследование, разработка и внедрение методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом |

РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В ФЕДЕРАЛЬНОМ ИНФОРМАЦИОННОМ ФОНДЕ

- | | | |
|--------------|------------|--|
| В. В. Сулова | 115 | Сведения о новых типах стандартных образцов |
| В. В. Сулова | 128 | Сведения о стандартных образцах утвержденных типов, в которые были внесены изменения в части срока действия утвержденного типа стандартного образца |



MEASUREMENT STANDARDS

I. K. Chubchenko, A. V. Kolobova, A. V. Larosh, G. A. Afanasyev **5** **Development of a Reference Installation for Metrological Support of the Delta Value Measurements of the Ratio of Carbon and Oxygen Isotopes in Exhaled Air**

Yu. I. Kamenskikh, V. S. Snegov **23** **Comparing Weights According to Weighing Cycles with Nonlinear Drift of the Comparator**

REFERENCE MATERIALS

I. E. Vasil'eva, E. V. Shabanova, G. L. Buchbinder **33** **New Certified Reference Material of Tungsten Concentrate for Developing Multielement Analysis Techniques**

E. P. Sobina, D. D. Nogovitsyn, N. M. Kuprikov, I. P. Aronov, D. O. Doronin, A. N. Tikhonov **65** **Development of Certified Reference Materials Set for Open Porosity of Mammoth Ivory**

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Ya. N. Saukova **77** **Linearity Study of Color Measurement Methods in Digital Image Colorimetry**

A. S. Vasiliev **99** **Research, Development and Implementation of Methods for Determining Surface Density and Mass Fraction of Elements for Multilayer and Multicomponent Coatings by X-Ray Fluorescence Method**

ASPECTS OF MAINTAINING THE STATE REGISTER OF TYPE APPROVED REFERENCE MATERIALS

V. V. Suslova **115** **Data on new Reference Materials Approved**

V. V. Suslova **128** **Data on Type Approved Reference Materials the Validity Period of Which Has Been Extended**



ЭТАЛОНЫ

Научная статья

УДК 54.027+006.86::616.34–008.87

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-5-22>



Разработка эталонной установки для метрологического обеспечения измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе

Я. К. Чубченко  , А. В. Колобова , А. В. Ларош, Г. А. Афанасьев

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

 ycc@b10.vniim.ru

Аннотация: Дыхательные тесты в отечественной и зарубежной медицине признаны эффективным и безопасным способом выявления в желудочно-кишечном тракте патогенов, в частности – бактерии *Helicobacter Pylori*. В конце XX в. для диагностики заболеваний желудочно-кишечного тракта в клиническую практику был введен уреазный дыхательный тест на основе использования мочевины, меченной стабильным изотопом ^{13}C (^{13}C -уреазный дыхательный тест). Суть метода заключается в измерении дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе. За десятилетия клинической практики применения указанного теста накоплен богатый опыт, связанный с диагностикой заболеваний, вызванных, в том числе, бактерией *Helicobacter Pylori*. Значительный массив знаний накоплен и в части метрологического сопровождения измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе.

В настоящей статье описаны процедура и результаты разработки эталонной установки для метрологического обеспечения измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе, реализованные в рамках СЧ ОКР «Система-2020-М» во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. Авторы представили теоретическую проработку, методологию испытаний, их последовательность и результаты. Публикация также содержит отчет о проведении международных сличений CCQM-P204 «Изотопные отношения CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$) в чистом CO_2 » с участием разработанной ВНИИМ эталонной установки. Полученные в ходе сличений метрологические характеристики эталонной установки соответствуют метрологическим характеристикам ведущих метрологических институтов мира в части измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода.

Учитывая высокую востребованность дыхательных тестов в медицинской практике и очевидную перспективность данного вида диагностики, дальнейшие исследования будут направлены на создание Государственного первичного эталона единицы дельта значения отношения изотопов углерода, кислорода, водорода на базе созданной эталонной установки и разработку сертифицированных стандартных образцов отношений изотопов углерода, кислорода, водорода в жидких, твердых и газообразных средах, в том числе – с целью замещения ими материалов зарубежного производства.

Ключевые слова: метрология, стабильные изотопы, изотопная масс-спектрометрия, изотопная инфракрасная спектроскопия, стандартные образцы изотопов, стандартные образцы изотопного состава, изотопный дыхательный тест, ^{13}C -уреазный дыхательный тест, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, отношение изотопов, *Helicobacter Pylori*

Принятые сокращения: ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений; СО – стандартный образец; ССО – сертифицированные стандартные образцы; ЭУ – эталонная установка; БИ – блок управления и обработки информации; КРМ – комплект расходных материалов; ИМС – масс-спектрометр изотопный; ИИКС – изотопная ИК-спектроскопия; СДН – система двойного напуска; СИА – система для изотопного анализа.

Ссылка при цитировании: Чубченко Я. К., Колобова А. В., Ларош А. В., Афанасьев Г. А. Разработка эталонной установки для метрологического обеспечения измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе // Эталон. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 5–22. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-5-22>

Статья поступила в редакцию 29.02.2024; одобрена после рецензирования 03.04.2024; принята к публикации 25.06.2024.

MEASUREMENT STANDARDS

Research Article

Development of a Reference Installation for Metrological Support of the Delta Value Measurements of the Ratio of Carbon and Oxygen Isotopes in Exhaled Air

Ian K. Chubchenko  , Anna V. Kolobova , Artem V. Larosh, Georgy A. Afanasyev

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

 ycc@b10.vniim.ru

Abstract: Breath tests in domestic and foreign medicine are recognized as an effective and safe way to identify pathogens in the gastrointestinal tract, in particular the *Helicobacter Pylori* bacteria. At the end of the 20th century, a urease breath test was introduced into clinical practice to diagnose diseases of the gastrointestinal tract; it was based on the use of urea labeled with a stable isotope ^{13}C (^{13}C -urease breath test). The essence was to measure the delta value of the ratio of carbon and oxygen isotopes in exhaled air.

Over decades of clinical practice of using this test, a wealth of experience related to the diagnosis of diseases caused, including by the *Helicobacter Pylori* bacteria has been accumulated. A significant amount of knowledge has also been accumulated in terms of metrological support of the carbon and oxygen isotope delta in exhaled air.

The article describes the procedure and results of developing a development of a measurement standard of carbon and oxygen isotope delta in exhaled air, implemented within the R&D a/c No. «Sistema-2020-M» at the D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM). The authors presented the theoretical study, test methodology, their sequence and results. The article also contains a report on the international comparisons CCQM-P204 “Isotope ratios of CO_2 ($\delta^{13}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}_{\text{VPDB}}$) in pure CO_2 ” with the application of the measurement standard developed by VNIIM. The metrological characteristics of the measurement standard obtained during the comparisons correspond to the most accurate measurements of the ratio of carbon and oxygen isotopes, which guarantees the recognition of the measurement results at the international level. Considering the high demand for breath tests in medical practice and obvious prospects of this type of diagnostics, further research will be aimed at creating a State Primary Standard for the delta value unit of the ratio of isotopes of carbon, oxygen, hydrogen based on the created measurement standard and the development of certified reference materials of the ratio of isotopes of carbon, oxygen, hydrogen in liquid, solid, and gaseous media, including for the purpose of replacing foreign-made materials.

Keywords: metrology, stable isotopes, isotope mass spectrometry, isotope infrared spectroscopy, isotope reference materials, reference materials of isotope composition, isotope breath test, ^{13}C -urease breath test, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $\delta^{13}\text{C}$, isotope ratio, *Helicobacter Pylori*

Abbreviations used in the article: FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements; RM – reference material; CRM – certified reference material; RI – reference installation; UCPI – control and information processing unit; IMS – isotope mass spectrometer; IIS – isotope infrared spectroscopy; DIS – dual – inlet system; SIA – system for isotope analysis.

For citation: Chubchenko I. K., Kolobova A. V., Larosh A. V., Afanasyev G. A. Development of a reference installation for metrological support of the delta value measurements of the ratio of carbon and oxygen isotopes in exhaled air. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):5–22. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-5-22>

The article was submitted 29.02.2024; approved after reviewing 03.04.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

^{13}C -дыхательные тесты используются в диагностике и лечении заболеваний органов желудочно-кишечного тракта [1, 2] и в перспективе могут быть востребованы в онкологии, эндокринологии, пульмонологии, выявлении болезней центральной нервной системы, сердечно-сосудистой системы, в хирургической практике и ряде других областей медицины [2, 3].

В частности, ^{13}C -уреазный дыхательный тест широко применяется в практическом здравоохранении и, согласно Приказу Минздрава России от 10.06.2021 № 611н¹ [2, 3], входит в клинические рекомендации для верификации хеликобактерной инфекции как проявления функциональной активности микроорганизмов, обладающих уреазной активностью. В российских медицинских лабораториях и клиниках ежемесячно выполняется более 10 000 упомянутых выше тестов [4]. Обычно ^{13}C -уреазный дыхательный тест проводится с помощью изотопных инфракрасных анализаторов [5, 6, 7, 8].

Тест состоит в том, что пациент выдыхает в изотопный анализатор первую пробу воздуха, затем принимает обогащенный изотопом углерода ^{13}C водный раствор мочевины и через некоторое время выдыхает в изотопный анализатор вторую пробу воздуха. В случае наличия в желудке *Helicobacter Pylori* изотопные составы первой и второй проб отличаются [5]. Как показано в работе [9], для улучшения точности измерений и повышения достоверности ^{13}C -уреазного дыхательного теста необходимо использовать СО изотопного состава диоксида углерода. В рамках работы СЧ ОКР «Система-2020-М» [4, 9] разработаны СО изотопного состава диоксида углерода для метрологического обеспечения изотопных инфракрасных анализаторов. Для аттестации указанных СО необходима разработка соответствующей ЭУ.

¹ Об утверждении стандарта медицинской помощи взрослым при язвенной болезни (диагностика и лечение): Приказ Минздрава РФ от 10.06.2021 № 611н.

Целью данной работы является разработка ЭУ для метрологического обеспечения диагностики заболеваний, вызванных инфекцией *Helicobacter Pylori*, на основе определения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе.

Исследователи решают следующие задачи:

- теоретическую проработку технических решений, определение перечня закупаемого и изготавливаемого оборудования;
- разработку рабочей конструкторской документации ЭУ;
- изготовление опытного образца ЭУ;
- разработку методики измерений;
- проведение исследований метрологических характеристик ЭУ;
- участие в международных сличениях для подтверждения метрологических характеристик ЭУ.

Материалы и методы

Номенклатура средств измерений

Разработанная ЭУ, общий вид которой воспроизведен на рис. 1, представляет собой совокупность следующих блоков:

- ИМС, модель iso prime precision;
 - СДН iso DUAL INLET;
 - СИА iso FLOW-C;
 - БИ;
 - КРМ для градуировки и контроля стабильности.
- Функциональная схема ЭУ представлена на рис. 2. Детально рассмотрим каждый блок из состава ЭУ. ИМС состоит из вакуумной системы, ионного источника, магнитного анализатора, системы регистрации и управления, блока питания. На ИМС установлено программное обеспечение IonOS с номером версии 4.5.8.26. СДН является системой пробоподготовки и ввода чистых газов в ИМС. Данная система в связке с ИМС позволяет получать наивысшую точность измерений

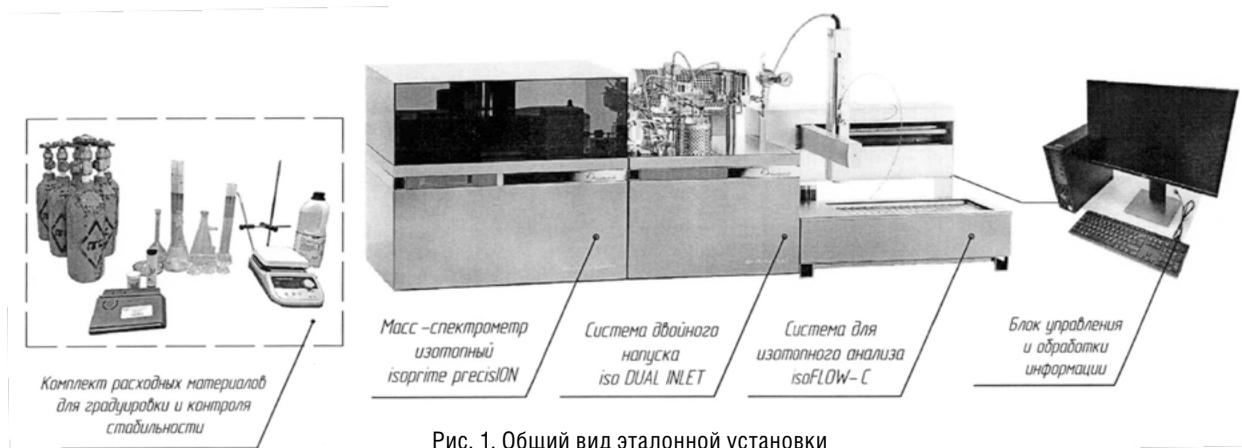


Рис. 1. Общий вид эталонной установки
Fig. 1. General view of the reference installation

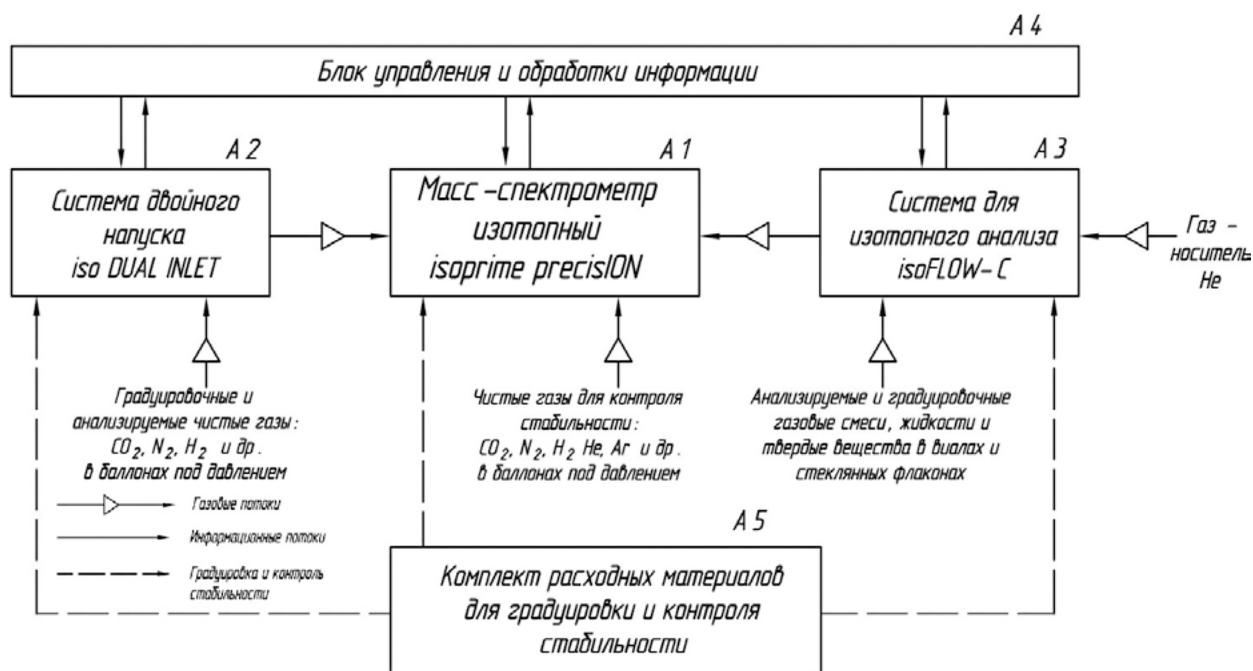


Рис. 2. Функциональная схема ЭУ
Fig. 2. Functional diagram of an electronic installation

изотопного состава чистых газов [10] в сравнении с другими системами пробоподготовки и ввода образцов (например, хроматографом) за счет идентичной пробоподготовки анализируемого и градуировочного газов. В целях уменьшения мертвых объемов газовой системы СДН оснащена 14 специализированными клапанами с корпусами, изготовленными из одного блока нержавеющей стали высокой чистоты. Для уменьшения эффектов памяти между переключениями градуировочного и анализируемого газов используется

отдельный турбомолекулярный насос для переключающего клапана.

СИА – автоматизированная система пробоподготовки и ввода газовых смесей, жидкостей и твердых веществ в ИМС для последующего изотопного анализа. Образцы помещаются в герметичные флаконы (виалы) с септой. Автосэмплер прокалывает септу газовой иглой, и анализируемая газовая смесь или газовая смесь, образующаяся в процессе реакции твердых стандартных образцов с кислотой или реакции изотопного обмена,

проходят через хроматографическую колонку, находящуюся внутри СИА, и поступают в ИМС для анализа.

БИ состоит из персонального компьютера, монитора, принтера и источника бесперебойного питания. Специализированное программное обеспечение, установленное на персональный компьютер, управляющий основными элементами ЭУ (ИМС, СДН, СИА), позволяет задавать параметры рабочих режимов ЭУ, контролировать выполнение анализа, обрабатывать и выводить на экран монитора экспериментальные метрологически значимые данные.

КРМ требуется для градуировки и контроля стабильности эталонной установки. КРМ представляют из себя чистые газы и международные стандартные образцы дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода. Чистые газы позволяют улучшить метрологические характеристики ЭУ за счет контроля стабильности. Для градуировки ЭУ используются международные стандартные образцы дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода, которые помещаются в герметичные флаконы (виалы) с септой. Специальная газовая игла с автодозатором ортофосфорной кислоты прокалывает септу и дозирует определенное количество кислоты. В результате прохождения реакции выделяется диоксид углерода, который поступает в ИМС для анализа.

Представленная конструкция позволяет осуществить высокоточные измерения изотопного состава чистых газов, которые требуются для приготовления образцов отношения стабильных изотопов углерода и кислорода в воздухе, анализируемых газовых смесей и международных стандартных образцов, которые используются для градуировки ЭУ.

Весы неавтоматического действия VM-22G (регистрационный номер в ФИФ ОЕИ – 57513–14) и *пинцет по ГОСТ 21241²* использовались для выполнения измерений массы образцов.

Термогигрометр – прибор комбинированный модели Testo-622 (регистрационный номер в ФИФ ОЕИ – 44744–10) потребовался для контроля условий окружающей среды.

ССО помещались в виалы стеклянные из прозрачного стекла вместимостью 5 см³ с завинчивающимися крышками и тефлоновыми септами для измерения изотопного состава.

Генератор газовых смесей ГГС модификации ГГС-К (регистрационный номер в ФИФ ОЕИ – 62151–15)

применялся для заполнения виал анализируемой газовой смесью.

Анализируемые газовые смеси в баллонах под давлением подавались на ИМС с помощью трубок газовых диаметром 1/16 дюйма из нержавеющей стали типа Swagelok и двухступенчатого регулятора давления типа Drastar STS316L, а именно:

– в качестве газа-носителя использовался гелий газообразный сжатый (далее – гелий) высокой чистоты марки «6.0» (чистота не менее 99,9999%) по ТУ 0271-001-45905715-02;

– в качестве газа-сравнения для анализа дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода использовался диоксид углерода газообразный и жидкий (далее – CO₂), квалификации «ос. ч.» марки «4.5» (объемная доля двуокиси углерода – не менее 99,995%) по ГОСТ 8050–85.

Секундомер электронный «СЧЕТ-1М» (регистрационный номер в ФИФ ОЕИ – 40929-09) использовался для контроля времени продувки и времени проведения реакции выделения углекислого газа.

Ортофосфорная кислота «ч. д. а.» по ГОСТ 6552 использовалась для проведения реакции выделения углекислого газа из карбоната кальция.

Перечень ССО, задействованных для градуировки и контроля точности ЭУ:

1) IAEA-603 – ССО изотопного состава карбоната кальция, метрологические характеристики: $\delta^{13}\text{C}_{VPDB} = (2,46 \pm 0,01)\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{VPDB} = (-2,37 \pm 0,04)\text{‰}$;

2) IAEA-610 – ССО изотопного состава карбоната кальция, метрологические характеристики: $\delta^{13}\text{C}_{VPDB} = (-9,109 \pm 0,012)\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{VPDB} = (11,5 \pm 0,05)\text{‰}$;

3) IAEA-611 – ССО изотопного состава карбоната кальция, метрологические характеристики: $\delta^{13}\text{C}_{VPDB} = (-30,795 \pm 0,013)\text{‰}$, $\delta^{18}\text{O}_{VPDB} = (26,57 \pm 0,05)\text{‰}$;

4) IAEA-612 – ССО изотопного состава карбоната кальция, метрологические характеристики: $\delta^{13}\text{C}_{VPDB} = (-36,722 \pm 0,015)\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}_{VPDB} = (18,468 \pm 0,064)\text{‰}$;

5) NBS-18 – ССО изотопного состава карбоната кальция, метрологические характеристики: $\delta^{13}\text{C}_{VPDB} = (-5,7014 \pm 0,035)\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}_{VPDB} = (-23,2 \pm 0,1)\text{‰}$.

Подготовка проб анализируемых образцов и СО

Пробы ССО взвешивали на весах и помещали в виалы из светлого боросиликатного стекла, имеющие винтовое соединение для крышки полипропиленовой с отверстием и вкладышем (септой) для ввода иглы. Для

² ГОСТ 21241–89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний» межгосударственный стандарт.

измерения дельта значения отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$ и кислорода $\delta^{18}\text{O}_{VPDB}$ взвешивали 0,2–1,0 мг пробы. Из каждого анализируемого образца и ССО готовилось 15 параллельных проб (на каждую серию измерений готовилось по 3 пробы).

Виалы с пробой ССО плотно закручивали крышкой полипропиленовой с отверстием и вкладышем (септой) и помещали в термостабилизируемый отсек СИА. Заданное значение температуры отсека для измерений карбонатов составляло 25 °С.

После этого добиваясь устранения атмосферного воздуха посредством продувки виал гелием при помощи СИА. Время продувки составляло 2 мин с расходом 0,05 дм³/мин. Далее в виалы вводили ортофосфорную кислоту так, чтобы она полностью покрыла пробу. После этого ждали 24 ч для полного прохождения реакции.

Для исследования анализируемых газообразных образцов баллон с образцом подключали к входу генератора газовых смесей ГГС-К при помощи газовой линии (состав линии: регулятор давления, трубки газовые диаметром 1/16 дюйма из нержавеющей стали) и заполняли пробой виалы с расходом 0,1 дм³/мин в течение 2 мин.

Подготовка оборудования к выполнению измерений

Оборудование готовили к работе в соответствии с руководствами по эксплуатации. После этого последовательно выполнялась установка рабочих параметров изотопного масс-спектрометра:

- 1) давление газа-носителя (гелий) – 400 кПа (4 кгс/см²);
- 2) в источнике ионов масс-спектрометра вакуум – не менее 230×10^{-9} кПа ($2,3 \times 10^{-9}$ кгс/см²);
- 3) в термостабилизируемом отсеке температура – 25 °С; расход гелия СИА – 0,05 дм³/мин.

Перед анализом проб на изотопном масс-спектрометре проводили указанные ниже тесты для проверки исправности прибора.

Встроенный тест Autotune позволил сфокусировать ионные пучки в соответствующие коллекторы ИМС. Значение параметра Focus должно было быть больше 0,5. Если значения параметра Focus было меньше 0,5 – тест повторяли.

Тест Background Scan запускали во встроенном ПО ИМС для регистрации фоновых значений токов, соответствующих ионам CO_2 , N_2 , CO , H_2O , Ar . При этом фоновые значения токов не должны были превышать следующих значений:

- для CO_2 (44 а. е. м.) $\leq 0,15$ нА;
- для CO (28 а. е. м.) $\leq 0,3$ нА;
- для H_2O (18 а. е. м.) $\leq 1,5$ нА;
- для Ar (40 а. е. м.) $\leq 0,03$ нА.

Тест Stability (тест на стабильность работы прибора при подаче чистых газов CO_2 , CO , H_2) во встроенном ПО ИМС запускали для проверки стабильности работы прибора проводили проверку стандартного отклонения повторяемости результатов измерений.

Проверка стандартного отклонения результатов измерений $\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$ в условиях повторяемости проводилась следующим образом:

- 1) переключали ИМС в конфигурацию CO_2 , газ-сравнения диоксид углерода из баллона подавали через газовый интерфейс centrION в ионный источник масс-спектрометра в течение 18 секунд с перерывом в 42 секунды;
- 2) эту процедуру проводили в автоматическом режиме 10 раз, в результате чего получалась последовательность из 10 импульсов ионных токов, соответствующих отношениям m/z 44, 45 и 46;
- 3) при помощи ПО определяли СКО значений $\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$ для полученных 10 импульсов: для достижения требуемых значений расширенной неопределенности СКО не должно было превышать 0,06‰;
- 4) если значения СКО превышало 0,06‰ – процедуру повторяли. В противном случае измерения приостанавливали и выясняли возможные причины.

Тест Calibrate Monitoring Gas во встроенном ПО ИМС предполагал введение в ИМС газа-сравнения под различным давлением. По завершении теста встроенное ПО ИМС выполняло построение зависимости высоты пиков ионных токов от давления газа, используемой для дальнейших измерений.

Тест Linearity во встроенном ПО ИМС запускали для оценки линейности ИМС. По завершении теста встроенное ПО ИМС выполняло построение зависимости дельта значений отношения изотопов от высоты пиков ионных токов. В соответствии с рекомендацией производителя, тест считался пройденным успешно, если значение параметра Linearity для 45/44 не превышало 0,02‰/нА, а значение параметра Linearity для 46/44 не превышало 0,04‰/нА. В противном случае измерения приостанавливали и выясняли возможные причины.

Порядок выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории соблюдали следующие условия:

- 1) температура окружающего воздуха – от 19 до 23 °С;
- 2) атмосферное давление – от 630 до 800 мм рт. ст.;
- 3) относительная влажность воздуха – не более 70%.

Подготовленные, согласно разделу «Подготовка проб анализируемых и стандартных образцов», образцы подают в последовательности, представленной в табл. 1

Таблица 1. Последовательность подачи образцов
Table 1. Sample submission sequence

Очередность	Наименование образца	Количество образцов, шт.
1	ССО № 1 – IAEA-610	3
2	ССО № 2 – IAEA-611	3
3	анализируемый образец	3
4	ССО № 3 – IAEA-612	3
5	ССО № 4 – NBS-18	3
6	ССО № 5 – IAEA-603	3

Примечание. Указанную последовательность повторяли 5 раз.

Обработка результатов измерений

При помощи ПО и встроенной функции Create Batch в автоматическом режиме строилась градуировочная характеристика для выбранной последовательности измерений.

Градуировочная характеристика признавалась приемлемой при выполнении двух условий:

условие 1: полученное значение коэффициента корреляции градуировочной характеристики – не менее значения 0,99;

условие 2: абсолютное отклонение приписанного дельта значения отношения изотопов каждого элемента в каждом ССО от значения, рассчитанного по градуировочной характеристике, по модулю значения для изотопов углерода – не более 0,1‰; для изотопов кислорода – не более 0,4‰.

Если не выполнялось хотя бы одно из перечисленных выше условий – выясняли причины, устраняли их и повторяли выполнение измерений.

За результат измерений $\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$, $\delta^{18}\text{O}_{VPDB}$ принимали среднее арифметическое результатов 15 измеренных значений δX_{cp} , вычисляемое по формуле (1), если выполняется условие приемлемости (3):

$$\delta X_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n \delta X_i}{n}, \quad (1)$$

где n – количество измеренных значений δX_i ($n = 15$);

$$\delta X_i = kx_i + b, \quad (2)$$

где k и b – коэффициенты из уравнения градуировочного графика;

x_i – показание прибора, ‰;

$$\sigma \leq \sigma_r, \quad (3)$$

где σ – СКО результатов измерений δX_i , ‰, вычисляемое по формуле (4)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\delta X_i - \delta X_{cp})^2}{n-1}}, \quad (4)$$

где σ_r – предел допускаемого СКО: для величины $\delta^{13}\text{C}_{VPDB} - 0,05$ ‰; для величины $\delta^{18}\text{O}_{VPDB} - 0,12$ ‰.

Если условие (3) не выполнялось – выясняли причины, устраняли их и повторяли выполнение измерений.

Результаты и обсуждение

Теоретическая проработка

В рамках данной работы была выполнена теоретическая проработка технических решений и определение перечня закупаемого оборудования, указанного в разделе «Материалы и методы». Как будет показано ниже, представленная в разделе «Материалы и методы» конструкция позволяет осуществить высокоточные измерения изотопного состава чистых газов для приготовления образцов отношения стабильных изотопов углерода и кислорода в воздухе, анализируемых газовых смесей и международных ССО, которые используются для градуировки ЭУ. Для определения перечня закупаемого оборудования было выполнено сравнение основных технических и метрологических характеристик оборудования с характеристиками аналогов. Разработана рабочая конструкторская документация ЭУ, представленная в части чертежа общего вида и функциональной схемы на рис. 1 и 2, и изготовлен опытный образец ЭУ, описанный в разделе «Материалы и методы».

Разработана методика измерений $\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$ и $\delta^{18}\text{O}_{VPDB}$ в смесях диоксида углерода, частично описанная в разделах «Подготовка проб анализируемых

и стандартных образцов», «Подготовка оборудования к выполнению измерений», «Порядок выполнения измерений», «Обработка результатов измерений».

Исследования метрологических характеристик

Проведены исследования метрологических характеристик ЭУ. Результаты приведены в табл. 2. Для этого на ЭУ подавали газовые смеси, представленные в табл. 3 и изготовленные в рамках работы [9]. Газовые смеси представляли собой смеси CO₂/воздух, находящиеся под давлением 10 МПа в алюминиевых баллонах Luxfer вместимостью 1,0 дм³.

Результаты измерений

В рамках исследований метрологических характеристик ЭУ выполнена оценка следующих параметров:

- стандартной неопределенности по типу А, В;
- расширенной неопределенности;
- диапазона измерений дельта значения отношения изотопов углерода δ¹³C_{VPDB} и кислорода δ¹⁸O_{VPDB}.

Результаты приведены в табл. 4 и 5. Полученные значения расширенной неопределенности для каждой смеси не превышают указанного в таблицах норматива.

Оценка суммарной стандартной неопределенности (U_C, %) проведена по формуле (5)

$$U_C = \sqrt{U_A^2 + U_B^2}, \tag{5}$$

где U_A – стандартная неопределенность, оцененная по типу А, %;

U_B – стандартная неопределенность, оцененная по типу В, %.

Оценивание расширенной неопределенности (U, %) выполнялось по формуле (6)

$$U = k \cdot U_C, \tag{6}$$

где k – коэффициент охвата, принимался равным 2 (что соответствует доверительной вероятности P = 0,95).

Оценивание вклада U_A выполнялось по формуле (7)

$$U_A = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\delta X_i - \delta X_{cp})^2}{n(n-1)}}. \tag{7}$$

Оценивание вклада U_B выполнялось по формуле (8)

$$U_B = \sqrt{U_{CCO}^2 + U_{ГХ}^2}, \tag{8}$$

Таблица 2. Метрологические характеристики ЭУ

Table 2. Metrological characteristics of an electronic installation

Наименование метрологической характеристики	Значение метрологической характеристики, ‰
Диапазон измерений дельта значения отношения изотопов углерода δ ¹³ C _{VPDB}	от -50 до +3
Диапазон измерений дельта значения отношения изотопов кислорода δ ¹⁸ O _{VPDB}	от -30 до -2
Расширенная неопределенность (при k = 2)	не более 0,4

Таблица 3. Метрологические характеристики газовых смесей

Table 3. Metrological characteristics of gas mixtures

Номер баллона	Номинальное значение молярной доли CO ₂ , %	Номинальное значение δ ¹³ C _{VPDB} , ‰	Номинальное значение δ ¹⁸ O _{VPDB} , ‰	Расширенная неопределенность (U) при k=2 и P=0,95, ‰
M851038	3,95	-5,0	-12,01	0,4
M851066	3,99	-27,5	-29,33	
M851067	3,98	-43,35	-24,95	
M850926	5,97	-5,0	-12,01	
M850935	6,07	-27,5	-29,33	
M850968	5,84	-43,35	-24,95	

Таблица 4. Результаты измерений дельта значения отношения изотопов углерода $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$
 Table 4. Measurement results of the delta value of the carbon isotope ratio $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$

Номер баллона	Стандартная неопределенность, оцененная по типу А, U_A , ‰	Стандартная неопределенность, связанная с неопределенностью ССО, U_{CCO} , ‰	Стандартная неопределенность установления градуировочной характеристики, $U_{\text{ГХ}}$, ‰	Стандартная неопределенность, оцененная по типу В, U_B , ‰	Расширенная неопределенность (при $k = 2$), U , ‰	Норматив, ‰
M851038	0,05	0,035	0,025	0,043	0,13	0,4
M851066	0,04				0,12	
M851067	0,05				0,13	
M850926	0,04				0,12	
M850935	0,04				0,12	
M850968	0,05				0,13	

Таблица 5. Результаты измерений дельта значения отношения изотопов углерода $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$
 Table 5. Measurement results of the delta value of the carbon isotope ratio $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$

Номер баллона	Стандартная неопределенность, оцененная по типу А, U_A , ‰	Стандартная неопределенность, связанная с неопределенностью ССО, U_{CCO} , ‰	Стандартная неопределенность установления градуировочной характеристики, $U_{\text{ГХ}}$, ‰	Стандартная неопределенность, оцененная по типу В, U_B , ‰	Расширенная неопределенность (при $k = 2$), U , ‰	Норматив, ‰
M851038	0,06	0,1	0,097	0,139	0,30	0,4
M851066	0,05				0,29	
M851067	0,06				0,30	
M850926	0,06				0,30	
M850935	0,05				0,29	
M850968	0,05				0,29	

где U_{CCO} – стандартная неопределенность, связанная с неопределенностью ССО, ‰;

$U_{\text{ГХ}}$ – стандартная неопределенность установления градуировочной характеристики, ‰.

Оценивание вклада U_{CCO} выполнялось по формуле (9)

$$U_{\text{CCO}} = \frac{a}{2}, \quad (9)$$

где a – паспортное значение абсолютной расширенной неопределенности ($k = 2$), U , ‰, ССО (при расчете $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$: $a = 0,07$ ‰; при расчете $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$: $a = 0,2$ ‰).

Оценивание вклада $U_{\text{ГХ}}$ выполнялось по формуле (10)

$$U_{\text{ГХ}} = \sqrt{\frac{\sum (\delta X_i - \delta X_{\text{действ}})^2}{m}}, \quad (10)$$

где $\delta X_{\text{действ}}$ – действительное дельта значение отношения изотопов углерода (кислорода), указанное в паспорте ССО;

m – количество ССО, используемых для построения градуировочной характеристики ($m = 5$).

Международные сличения

Метрологические характеристики ЭУ, указанные в табл. 3, подтверждены в международных сличениях CCQM-P204 «Изотопные отношения CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$

и $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ в чистом CO_2 » [11], организованных рабочей группой по измерению отношения изотопов Консультативного Комитета по Количеству Вещества Международного Бюро Мер и Весов с 2019 по 2023 г., количество участников – 19. Для выполнения измерений нами использовалась разработанная ЭУ. В качестве анализируемых образцов выступали четыре образца CO_2 высокой чистоты и разного изотопного состава объемом 50 мл, приготовленные Международным Бюро Мер и Весов (МБМВ) на газосмесительной установке SIRM-Gen [12]. В зависимости от требуемого изотопного состава баллоны наполнялись чистым газом из одного источника или газовой смесью, полученной путем смешивания двух исходных газов разного изотопного состава. Метод включал несколько циклов наполнения, вакуумирования и сушки при повышенной температуре для обеспечения однородности и стабильности образца. Для измерения дельта значения отношения изотопов в рамках исследования однородности и стабильности в МБМВ применялся метод изотопной масс-спектрометрии.

Результаты измерений отношения изотопов углерода и кислорода в образцах сличений по разработанной методике представлены в табл. 6. Полученные результаты подтверждают метрологические характеристики ЭУ, указанные в табл. 2.

Сравнение наших результатов для одного из четырех образцов сличений по разработанной методике с результатами других участников представлено в табл. 7 и на рис. 3 и 4:

– рис. 3: результаты измерений дельта значения отношения изотопов углерода;

– рис. 4: результаты измерений дельта значения отношения изотопов кислорода.

Полученный по разработанной нами методике результат обозначен как «VNIIM». Суммарная стандартная неопределенность измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ составила 0,08 ‰ для результата ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Значение расширенной неопределенности (при $k=2$) измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ по разработанной методике составило 0,15 ‰. Суммарная стандартная неопределенность измерений $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ составила 0,16 ‰ для результата ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Значение расширенной неопределенности (при $k=2$) измерений $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ по разработанной методике составило 0,32 ‰. В результат измерений не вносилась поправка на перекрестное загрязнение, так как предварительные измерения показали отсутствие данного эффекта. В результат измерений была внесена поправка на линейность и ^{17}O методом Craig 1957 [13].

На рис. 3 и 4 представлены результаты измерений наиболее обогащенного тяжелым изотопом углерода образца для каждого участника сличений. Отклонение полученного по разработанной нами методике результата измерений от результатов, полученных организаторов сличений BIPM и IAEA составляет соответственно:

– по углероду – 0,105 и 0,085 ‰;

– по кислороду – 0,1 и 0,11 ‰...

...что значительно меньше заявленной расширенной неопределенности по углероду (0,15 ‰) и кислороду (0,32 ‰). Данный факт устанавливает высокую точность и правильность результатов измерений, полученных на разработанной ЭУ.

Сравнительный анализ полученных результатов в рамках международных сличений CCQM-P204 «Изотопные отношения CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$) в чистом CO_2 » подтверждает правильность и заявленную неопределенность результатов измерений, полученных на разработанной ЭУ.

Таблица 6. Результаты измерений $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ в рамках сличений CCQM-P204 «Изотопные отношения CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$) в чистом CO_2 »

Table 6. Measurement results of $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$ within the CCQM-P204 comparisons «Isotope ratios of CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$) in pure CO_2 »

Образец сличений	Измеренное значение $\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$, ‰	Расширенная неопределенность $U(\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}})$ при $k=2$	Измеренное значение $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$, ‰	Расширенная неопределенность $U(\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}})$ при $k=2$
P204-45	-1,6	0,15	-9,36	0,32
P204-46	-43,31	0,15	-36,55	0,31
P204-47	-9,01	0,15	-14,41	0,32
P204-48	-34,46	0,15	-30,46	0,33

Таблица 7. Результаты международных сличений CCQM-P204 «Измерение отношения изотопов углерода и кислорода в CO₂» [11]Table 7. Results of the CCQM-P204 international comparisons «Measurement of the ratio of carbon and oxygen isotopes in CO₂» [11]

Наименование института	Страна	Метод	$\delta^{13}C_{VPDB}$, ‰	$U(\delta^{13}C_{VPDB})$, ‰	$\delta^{18}O_{VPDB}$, ‰	$U(\delta^{18}O_{VPDB})$, ‰
BIPM	Франция	IRMS	-1,495	0,053	-9,260	0,135
IAEA	Австрия	IRMS	-1,515	0,028	-9,250	0,126
VNIIM	Россия	IRMS	-1,600	0,150	-9,360	0,320
CSIRO	Австралия	IRMS	-1,488	0,030	-9,346	0,046
ECCC	Канада	IRMS	-1,468	0,026	-9,109	0,144
IJS	Словения	IRMS	-1,466	0,042	-9,482	0,110
INMETRO	Бразилия	IRMS	-1,810	0,330	-	-
INSTAAR	США	IRMS	-1,589	0,089	-9,567	0,128
KRISS	Корея	IRMS	-1,500	0,070	-9,570	0,370
LSCE	Франция	IRIS	-1,445	0,012	-9,251	0,048
MPI	Германия	IRMS	-1,487	0,013	-9,402	0,044
MPI.2	Германия	IRMS	-1,483	0,016	-9,405	0,026
NIM	Китай	IRMS	-1,477	0,071	-	-
NIST	США	IRMS	-1,480	0,070	-9,430	0,370
NMIJ	Япония	IRMS	-1,490	0,020	-9,420	0,090
NPL	Англия	IRIS	-1,543	0,192	-9,406	0,439
NRC.1	Канада	IRMS	-1,456	0,011	-9,392	0,031
NRC.2	Канада	IRMS	-1,454	0,010	-9,389	0,031
NRC.3	Канада	IRMS	-1,468	0,011	-9,392	0,031
PTB.1	Германия	IRMS	-1,536	0,017	-9,520	0,026
PTB.2	Германия	IRIS	-1,530	0,099	-9,480	0,120
UME	Турция	IRMS	-1,550	0,080	-	-

Согласно протоколу сличений, каждая участвующая лаборатория выбирала аналитический метод самостоятельно, в итоге сложилась следующая конфигурация:

– метод ИМС использовали 16 участников сличений, из них 14 использовали метод DI-IRMS, в котором в качестве системы ввода пробы выступает система двойного напуска, 2 – методы CF-IRMS и GC-IRMS, в которых анализируемый CO₂ подается в масс-спектрометр в потоке гелия;

– метод ИИКС использовали 3 участника.

Подробная информация о методах измерений и оборудовании, используемом участниками сличений, представлена в табл. 8.

Международные ССО, использованные участниками сличений в рамках измерений, приведены в табл. 9. Использованные в рамках разработанной нами методики такие ССО, как NBS18, IAEA-603, IAEA-610, IAEA-611, IAEA-612, применяли еще пять институтов: IAEA, LSCE, MPI, NRC, UME.

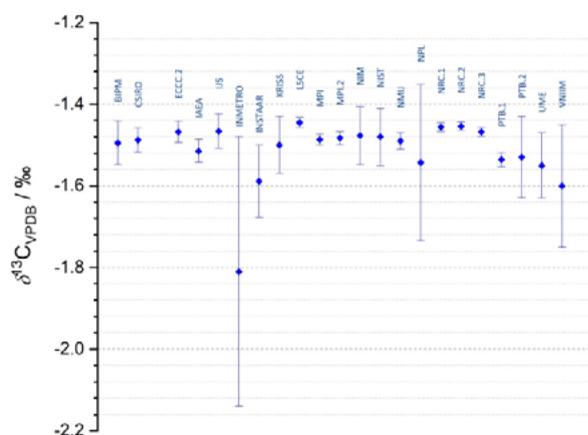


Рис. 3. Результаты международных сличений CCQM-P204 «Изотопные отношения CO₂ (δ¹³C_{VPDB} и δ¹⁸O_{VPDB}) в чистом CO₂» в части измерений δ¹³C_{VPDB} [11]

Fig.3. Results of the CCQM-P204 international comparisons «Isotope ratios of CO₂ (δ¹³C_{VPDB} and δ¹⁸O_{VPDB}) in pure CO₂» regarding measurements of δ¹³C_{VPDB} [11]

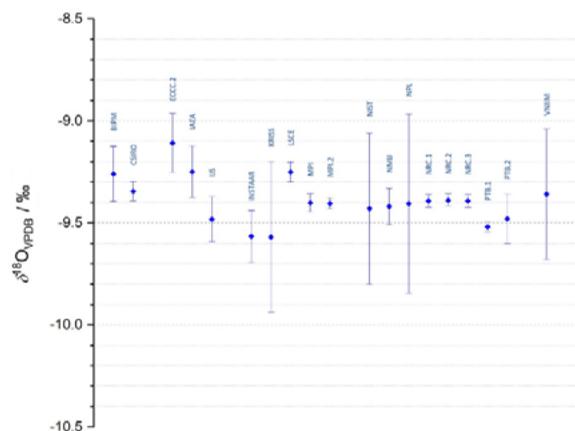


Рис. 4. Результаты международных сличений CCQM-P204 «Изотопные отношения CO₂ (δ¹³C_{VPDB} и δ¹⁸O_{VPDB}) в чистом CO₂» в части измерений δ¹⁸O_{VPDB} [11]

Fig. 4. Results of the CCQM-P204 international comparisons «Isotope ratios of CO₂ (δ¹³C_{VPDB} and δ¹⁸O_{VPDB}) in pure CO₂» regarding measurements of δ¹⁸O_{VPDB} [11]

Таблица 8. Методы измерений и оборудование, использованные участниками сличений CCQM-P204 «Изотопные отношения CO₂ (δ¹³C_{VPDB} и δ¹⁸O_{VPDB}) в чистом CO₂»

Table 8. Measurement methods and equipment used by participants of the CCQM-P204 comparisons «Isotope ratios of CO₂ (δ¹³C_{VPDB} and δ¹⁸O_{VPDB}) in pure CO₂»

Наименование института ¹	Метод измерений	Оборудование	Внесение поправки на перекрестное загрязнение	Внесение поправки на линейность	Внесение 170 поправки	Метод внесения 170 поправки
BIPM	DI-IRMS	MAT253	+	+	+	[14]
IAEA	DI-IRMS	MAT253	+	-	+	[14]
VNIIM	Dual Inlet	Isoprime precisION	-	+	+	[13]
CSIRO	Dual Inlet	MAT253	+	-	+	[14]
ECCC	Dual Inlet	MAT253	-	-	+	[13]
IJS	Dual Inlet	DELTA plus	-	-	+	[15]
INMETRO	CF-IRMS	Delta V Advantage/ Flash HT 2000/ Conflo IV	-	+	+	[15]
INSTAAR	Dual Inlet	Isoprime	-	+	+	[14]
KRISS	Dual Inlet	MAT253	-	+	+	[15]
LSCE	VCOF-CRDS	Self made	-	-	-	-
MPI-BGC	Dual Inlet	MAT253	+	-	+	[14]
NIST	Dual Inlet	MAT253	+	+	+	[13]
NMIJ	Dual Inlet	MAT252	+	-	+	[13]

Окончание табл. 8
End of Table 8

Наименование института ¹	Метод измерений	Оборудование	Внесение поправки на перекрестное загрязнение	Внесение поправки на линейность	Внесение 170 поправки	Метод внесения 170 поправки
NRC	Dual Inlet	Delta+XP	+	-	+	[14]
PTB.1	Dual Inlet	MAT253	-	+	+	[14]
UME	GC-IRMS	MAT253	-	-	-	[15]

¹ BIPM – International Bureau of Weights and Measures, Франция.
IAEA – International Atomic Energy Agency, Австрия.
VNIIM – D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Россия.
CSIRO – Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Австралия.
ECCC – Environment & Climate Change Canada, Канада.
IJS – Jozef Stefan Institute, Словения.
INMETRO – National Institute of Metrology, Quality and Technology, Бразилия.
INSTAAR – Institute of Arctic and Alpine Research, США.
KRISS – Korean Research Institute for Standards and Science, Южная Корея.
LSCE – Climate and Environment Sciences Laboratory, Франция.
MPI – Max Planck Institute for Biogeochemistry, Германия.
NIM – National Institute of Metrology, КНР.
NIST – National Institute of Standards and Technology, США.
NMIJ – National Metrology Institute of Japan, Япония.
NPL – National Physical Laboratory, Великобритания.
NRC.1 – National Research Center, Египет.
PTB.1 – Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Германия.
UME – TÜBITAK Ulusal Metroloji Enstitüsü, Турция.

Таблица 9. ССО, использованные в рамках международных сличений CCQM-P204 «Изотопные отношения CO₂ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ и $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$) в чистом CO₂» [11]

Table 9. CRMs used within the CCQM-P204 international comparisons «Isotope ratios of CO₂ ($\delta^{13}\text{C}_{\text{VPDB}}$ and $\delta^{18}\text{O}_{\text{VPDB}}$) in pure CO₂» [11]

Наименование ССО	Наименование институтов-участников																	
	BIPM	CSIRO	VNIIM	IAEA	IJS	INMETRO	INSTAAR	KRISS	LSCE	MPI	ECCC	UME	NIM	NIST	NMIJ	NPL	NRC	PTB
R5391	+																	
R5386	+																	
ST10		+																
NBS19										+	+				+		+	
IAEA-603			+						+	+		+					+	
Air Liquide CO ₂ (R-100)					+													
NBS22						+												
USGS24						+												
IAEA-CH-7						+												

Окончание табл. 9
End of Table 9

Наименование ССО	Наименование институтов-участников																		
	BIPM	CSIRO	VNIM	IAEA	IJS	INMETRO	INSTAAR	KRISS	LSCE	MPI	ECCC	UME	NIM	NIST	NMIJ	NPL	NRC	PTB	
USGS43						+													
USGS63						+													
USGS64						+													
DEWY-001							+												
HUEY-001							+												
NIST RM 8562								+					+	+					
NIST RM 8563								+					+	+					
NIST RM 8564								+				+	+	+					
IAEA-612			+						+						+		+		
NPL cylinder 2775																+			
NPL cylinder 2884																+			
NPL cylinder 2772																+			
NPL cylinder 2886																+			
IAEA-610			+															+	
IAEA-611			+															+	
NBS18			+																
USGS44																		+	
PTB-C02-1																			+
PTB-C02-2																			+
PTB-C02-3																			+
PTB-C02-4																			+

Обобщение результатов

Таким образом, поставленная в исследовании цель достигнута: разработана ЭУ для метрологического обеспечения диагностики заболеваний, вызванных инфекций *Helicobacter Pylori*, на основе определения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе. По ходу исследования решены следующие поставленные задачи:

- проведена теоретическая проработка технических решений;
- определен перечень закупаемого и изготавливаемого оборудования;
- разработана рабочая конструкторская документация;
- изготовлен опытный образец ЭУ;
- разработана методика измерений;
- проведены исследования метрологических характеристик ЭУ.

Для подтверждения метрологических характеристик ЭУ принято участие в международных сличениях CCQM-P204 «Изотопные отношения CO_2 ($\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$ и $\delta^{18}\text{O}_{VPDB}$) в чистом CO_2 ». Результаты указанных выше и описанных в статье сличений подтвердили возможность выполнения измерений отношения изотопов углерода и кислорода на разработанной ЭУ с расширенной неопределенностью (при $k=2$) $\delta^{13}\text{C}_{VPDB}$ и $\delta^{18}\text{O}_{VPDB}$ не более 0,15 и 0,32 ‰ соответственно.

Заключение

В ходе исследования разработана ЭУ для метрологического обеспечения диагностики вызванных инфекций *Helicobacter Pylori* заболеваний на основе определения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе. Полученные в ходе сличений метрологические характеристики эталонной установки соответствуют метрологическим характеристикам ведущих метрологических институтов мира в части измерений дельта значения отношения изотопов углерода и кислорода.

Прослеживаемость результатов измерений к единице величины «дельта значение отношения изотопов», воспроизводимой международной эталонной дельта шкалой отношения изотопов, обеспечена посредством применения соответствующих международных ССО, что гарантирует признание результатов измерений на международном уровне.

Достигнутый результат обладает практической значимостью, так как разработанная ЭУ позволит изготавливать СО изотопного состава диоксида углерода для ^{13}C -уреазного дыхательного теста, а также создать впервые Государственный первичный эталон единицы

дельта значения отношения изотопов углерода, кислорода, водорода.

Дальнейшие исследования будут направлены на создание Государственного первичного эталона единицы дельта значения отношения изотопов углерода, кислорода, водорода на базе созданной ЭУ и разработку ССО отношений изотопов углерода, кислорода, водорода в жидких, твердых и газообразных средах, в том числе – с целью замещения ССО зарубежного производства.

Вклад авторов: Все авторы внесли равный вклад в работу.

Author contributions: All authors have contributed equally to the work.

Конфликт интересов: Авторы подтверждают, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interests: The authors declares no conflict of interest.

Финансирование: Статья выполнена в рамках договора № 02567567/12479/0505–20 от 04.12.2020 «Выполнение СЧ ОКР по разработке эталонного комплекса измерения массового расхода криогенных жидкостей; комплекса государственных первичных референтных методик измерений; эталонных установок и стандартных образцов для метрологического обеспечения измерений в медицинской лабораторной диагностике; комплекса для метрологического обеспечения цифровых электрических подстанций», шифр СЧ ОКР «Система-2020-М».

Все измерения проводились с использованием оборудования научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Funfing: The article was prepared under Contract No. 02567567/12479/0505–20 dated 04.12.2020 “Performing a component part of development of a reference complex for measuring the cryogenic liquids mass flow rate; a complex of state primary reference measurement techniques; standard units and reference materials for metrological support of measurements in medical laboratory diagnostics; a complex for metrological support of digital electric substations,” the R&D a/c No. “Sistema-2020-M” code.

All measurements were carried out using the equipment of the research department of state measurement standards in the field of physical and chemical measurements, D. I. Mendeleev Institute for Metrology.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Хеннесси Е. О. Серологические маркеры целиакии и нарушение моторно-эвакуаторной функции желудка у детей и подростков с сахарным диабетом 1 типа : спец. 14.01.02. «Эндокринология» : автореферат дисс. на соискание степени канд. мед. наук / Е. О. Хеннесси; ФГБУ «Эндокринологический научный центр» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации. М., 2012. Место защиты: ФГБУ «Эндокринологический научный центр» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации.
URL: <https://www.endocrincentr.ru/sites/default/files/specialists/science/dissertation/hennessy.pdf?ysclid=luqw9v9biw282464994> (дата обращения: 17.01.2024).
2. Эльман А. Р., Рапопорт С. И. Стабильно-изотопная диагностика в России: итоги и перспективы. 13C-препараты, приборы, методы // Клиническая медицина. 2014. Т. 92, № 7. С. 5–11.
3. Заикин В. Г. Хромато-масс-спектрометрия в России // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66, № 11. С. 1205–1209.
4. Колобова А. В., Чубченко Я. К., Афанасьев Г. А. Разработка эталонной установки для метрологического обеспечения диагностики заболеваний, вызванных инфекцией *Helicobacter Pylori* на основе определения изотопов углерода и кислорода в выдыхаемом воздухе // Сборник тезисов докладов II Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «За нами будущее» и X Международного конкурса «Лучший молодой метролог КОOMET – 2023», Екатеринбург, 14–16 июня 2023 г. : Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии [и др.]. СПб.: ООО «Издательско-полиграфическая компания «Коста», 2023. С. 236–238.
5. SRS-sensor 13C/12C isotops measurements for detecting *Helicobacter Pylori* / A. Grishkanich [et al.] // Optical fibers and sensors for medical diagnostics and treatment applications XVIII. Vol. 10488. SPIE, 2018. P. 198–209. <https://doi.org/10.1117/12.2295927>
6. Raman sensor with isotopic resolution for medical applications / Y. Chubchenko [et al.] // 2018 International Conference Laser Optics (ICLO). IEEE, 2018. P. 572–572. DOI:10.1109/LO.2018.8435819
7. *Helicobacter pylori* breath test by the Raman spectroscopy gas analyzer / E. E. Popov [et al.] // 2022 International Conference Laser Optics (ICLO). IEEE, 2022. P. 1–1. <https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9840012>
8. ¹³C measurements of a human exhalation / E. E. Popov [et al.] // 2022 International Conference Laser Optics (ICLO), 20–24 June 2022, St. Petersburg, Russia. IEEE, 2022. С. 1–1. <https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9839711>
9. Чубченко Я. К. Разработка стандартных образцов изотопного состава диоксида углерода для 13C-уреазного дыхательного теста // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 4. С. 51–62. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-51-62>
10. Srivastava A., Verkouteren M. R. Metrology for stable isotope reference materials: 13C/12C and 18O/16O isotope ratio value assignment of pure carbon dioxide gas samples on the Vienna PeeDee Belemnite-CO₂ scale using dual-inlet mass spectrometry // Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2018. Т. 410. С. 4153–4163. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1064-0>
11. Final report of CCQM-P204, comparison on CO₂ isotope ratios in pure CO₂ / J. Viallon [et al.] // Metrologia. 2023. Vol. 60, № 1A. P. 08026. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/60/1A/08006>
12. An optimized sampling system for highly reproducible isotope ratio measurements ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of pure CO₂ gas by infrared spectroscopy / J. Viallon [et al.] // Metrologia. 2020. Vol. 57, № 5. P. 055004. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab948c>
13. Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide // Geochimica et cosmochimica acta. 1957. Vol. 12, № 1–2. P. 133–149. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90024-8)
14. Brand W. A., Assonov S. S., Coplen T. B. Correction for the 17O interference in $\delta^{13}\text{C}$ measurements when analyzing CO₂ with stable isotope mass spectrometry (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2010. Vol. 82, № 8. P. 1719–1733. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-01-05>
15. Santrock J., Studley S. A., Hayes J. M. Isotopic analyses based on the mass spectra of carbon dioxide // Analytical Chemistry. 1985. Vol. 57, № 7. P. 1444–1448. <https://doi.org/10.1021/ac00284a060>

REFERENCE

1. Hennessy E. O. Serological markers of celiac disease and impaired motor evacuation function of the stomach in children and adolescents with type 1 diabetes mellitus. PhD (Eng). sci. diss., Endocrinological Research Center of the Ministry of Health and Social Development of the Russian Federation. Available at (In Russ.):
<https://www.endocrincentr.ru/sites/default/files/specialists/science/dissertation/hennessy.pdf?ysclid=luqw9v9biw282464994> [Accessed 17 January 2024].
2. Elman A. R., Rapoport S. I. Stable isotope diagnostics in Russia: results and prospects. 13C-drugs, devices, methods. *Klinicheskaya medicina*. 2014;92(7):5–11. (In Russ.).
3. Zaikin V. G. Chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011;66(11):1090–1094. (In Russ.).
4. Kolobova A. V., Chubchenko Ya. K., Afanasyev G. A. Development of a reference installation for metrological support for the diagnosis of diseases caused by *Helicobacter Pylori* infection based on the determination of carbon and oxygen isotopes in exhaled air. In: Collection of abstracts of the II International Scientific and Practical Conference of Young scientists and specialists «*Za nami budushchee*» and X International Competition «*The best young metrologist KOOMET – 2023*», 14–16 June 2023, Ekaterinburg, Russia. Federal Agency for Technical Regulation and Metrology et al: Saint-Petersburg: ООО «Izdatel'sko-poligraficheskaya kompaniya "Kosta"»; 2023. P. 236–238. (In Russ.).

5. Grishkanich A., Chubchenko Y., Elizarov V., Zhevnikov A., Konopelko L. SRS-sensor $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ isotopes measurements for detecting *Helicobacter Pylori*. In: *Optical fibers and sensors for medical diagnostics and treatment applications XVIII*. Vol. 10488. SPIE; 2018. P. 198–209. <https://doi.org/10.1117/12.2295927>
6. Chubchenko Y., Konopelko L., Elizarov V., Grishkanich A., Zhevnikov A. P., Tishkov V. et al. Raman sensor with isotopic resolution for medical applications. In: *International Conference Laser Optics (ICLO)*. IEEE; 2018. P. 572–572. <https://doi.org/10.1109/LO.2018.8435819>
7. Popov E. E., Polishchuk A. V., Chubchenko I. K., Kuznetsova O. B., Vitkin V. V. *Helicobacter pylori* breath test by the Raman spectroscopy gas analyzer. In: *2022 International Conference Laser Optics (ICLO)*. IEEE; 2022. P. 1–1. <https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9840012>
8. Popov E. E., Polishchuk A. V., Chubchenko I. K., Grigorenko K. M., Kovalev A. V. In: *International Conference Laser Optics (ICLO)*, 20–24 June 2022, Saint-Petersburg, Russia. IEEE; 2022. <https://doi.org/10.1109/ICLO54117.2022.9839711>
9. Chubchenko I. K. Development of isotopic reference materials for ^{13}C -urea breath tests. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(4):51–62. (In Russ.) <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-51-62>
10. Srivastava A., Michael Verkouteren R. Metrology for stable isotope reference materials: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio value assignment of pure carbon dioxide gas samples on the Vienna PeeDee Belemnite- CO_2 scale using dual-inlet mass spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry*. 2018;410:4153–4163. <https://doi.org/10.1007/s00216-018-1064-0>
11. Viallon J., Choteau T., Flores E., Idrees F., Moussay P., Wielgosz R. I. et al. Final report of CCQM-P204, comparison on CO_2 isotope ratios in pure CO_2 . *Metrologia*. 2023;60(1A):08026. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/60/1A/08006>
12. Viallon J., Flores E., Moussay P., Chubchenko I., Rolle F., Zhang T. et al. An optimized sampling system for highly reproducible isotope ratio measurements ($\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$) of pure CO_2 gas by infrared spectroscopy. *Metrologia*. 2020;57(5):055004. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/ab948c>
13. Craig H. Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica et cosmochimica acta*. 1957;12(1–2):133–149. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(57\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(57)90024-8)
14. Brand W. A., Assonov S. S., Coplen T. B. Correction for the ^{17}O interference in $\delta^{13}\text{C}$ measurements when analyzing CO_2 with stable isotope mass spectrometry (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2010;82(8):1719–1733. <https://doi.org/10.1351/PAC-REP-09-01-05>
15. Santrock J., Studley S. A., Hayes J. M. Isotopic analyses based on the mass spectra of carbon dioxide. *Analytical Chemistry*. 1985;57(7):1444–1448. <https://doi.org/10.1021/ac00284a060>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Reference materials characterized for stable isotope ratios. IAEA Reference products for environment and trade. Available from: <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/Pages/Stable-Isotopes.aspx> [Accessed 17 January 2024].

ГОСТ 8050–85 Двуокись углерода газообразная и жидкая. Технические условия : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29 июля 1985 г. № 2423 : издание официальное : дата введения 01.01.87 / разработан Государственной ассоциацией «Агрохим». Москва : Стандартиформ, 2006. 17 с.

ГОСТ 21241–89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26.06.89 № 2022 : издание официальное : дата введения 01.01.90 / разработан Министерством приборостроения, средств автоматизации и систем управления СССР. Москва : Издательство стандартов, 2017. 9 с.

ГОСТ 6552–80 Кислота ортофосфорная. Технические условия : межгосударственный стандарт : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 3 января 1980 г. № 26 : издание официальное : дата введения 01.01.82 / разработан Министерством химической промышленности СССР. Москва : ИПК Издательство стандартов, 2003. 9 с.

Об утверждении стандарта медицинской помощи взрослым при язвенной болезни (диагностика и лечение): Приказ Минздрава РФ от 10.06.2021 № 611н // Банк данных «Нормативно-правовые акты, зарегистрированные в Министерстве юстиции Российской Федерации» [сайт]. URL: <https://minjust.consultant.ru/documents/27426> (дата обращения: 17.01.2024).

ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чубченко Ян Константинович – канд. тех. наук, руководитель лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области измерений отношений изотопов, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

e-mail: ycc@b10.vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3408-5116>

Колобова Анна Викторовна – канд. тех. наук, руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

e-mail: akol@b10.vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6042-6933>

Ларош Артем Вадимович – инженер лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области измерений отношений изотопов, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

e-mail: larosh@b10.vniim.ru

Афанасьев Георгий Александрович – инженер лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области измерений отношений изотопов, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 19

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ian K. Chubchenko – Cand. Sci. (Eng.), Head of the laboratory of measurement standards and scientific research of isotope ratios, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia

e-mail: ycc@b10.vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3408-5116>

Anna V. Kolobova – Cand. Sci. (Eng.), Head of the research department of state measurement standards in the field of physical and chemical measurements, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg,

190005, Russia

e-mail: akol@b10.vniim.ru

<https://orcid.org/0000-0001-6042-6933>

Artem V. Larosh – Engineer of the laboratory of measurement standards and scientific research of isotope ratios, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia

e-mail: larosh@b10.vniim.ru

Georgy A. Afanasyev – Engineer of the laboratory of measurement standards and scientific research of isotope ratios, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia

ЭТАЛОНЫ

Научная статья

УДК 006.91::531.07+681.26.007.2

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-23-32>



Компарирование гирь с применением циклов взвешивания при нелинейном дрейфе компаратора

Ю. И. Каменских ✉, В. С. Снегов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
✉ Y. I. Kamenskih@vniim.ru

Аннотация: Взвешивания по циклам, или циклы взвешивания, применяются метрологами во всем мире, чтобы устранить дрейф показаний компаратора при сравнении массы эталонных гирь. Различные типы циклов и их описания приведены в международной рекомендации по законодательной метрологии OIML R111-1-2004, принятой в Российской Федерации в качестве национального стандарта. В них рассмотрены циклы в предположении линейности дрейфа показаний компаратора. В статье рассматриваются циклы взвешивания, устраняющие нелинейный дрейф компаратора. Предложены модели дрейфа в виде экспоненциального и полиномиального законов, при которых характерны быстрая зависимость показаний в начале цикла и более медленная в конце цикла. Представлена последовательность выведения формул разности между массой поверяемого и исходного эталона по четырем отсчетам компаратора, через равные промежутки времени. Формулы состоят из двух слагаемых: первое совпадает с формулой для случая линейного дрейфа; вторые слагаемые играют роль поправки на отклонение дрейфа от линейности. Формулы верны и для линейного дрейфа, поскольку в этом случае вторые слагаемые обращаются в ноль. Оценки разностей массы сравниваемых гирь с учетом нелинейности дрейфа компаратора позволяют оценить неопределенность измерений для линейного и нелинейного дрейфа и актуализируются при постоянном повышении точности взвешивания, особенно – при сравнении эталонов массы высшей точности.

Ключевые слова: цикл взвешивания, нелинейность, разность массы, дрейф показаний, компаратор

Ссылка при цитировании: Каменских Ю. И., Снегов В. С. Компарирование гирь с применением циклов взвешивания при нелинейном дрейфе компаратора // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 23–32. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-23-32>

Статья поступила в редакцию 06.03.2024; одобрена после рецензирования 11.04.2024; принята к публикации 25.06.2024.

MEASUREMENT STANDARDS

Research Article

Comparing Weights According to Weighing Cycles with Nonlinear Drift of the Comparator

Yurii I. Kamenskikh ✉, Viktor S. Snegov

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia

✉Y. I. Kamenskikh@vniim.ru

Abstract: Cycle weighing is used by metrologists around the world to eliminate drift in comparator readings when comparing the mass of reference weights. Various types of cycles and their descriptions are given in the International Recommendation on legal metrology OIML R111-1-2004 adopted in the Russian Federation as a national standard. They consider cycles under the assumption of linear drift of comparator readings. The article discusses weighing cycles that eliminate nonlinear drift of the comparator. Drift models are proposed in the form of exponential and multinomial laws, which are characterized by a fast dependence of readings at the beginning of the cycle and a slower one at the end of the cycle. The derivation of formulas for the difference between the mass of the verified and the original standard according to four comparator readings at equal time intervals is given. The formulas consist of two components: the first coincides with the formula for linear drift, and the second plays the role of a correction for the drift deviation from linearity. The formulas are also correct for linear drift, since in this case the second components become zero. Estimates of the differences in the mass of the compared weights, taking into account the nonlinearity of the comparator drift, make it possible to estimate the measurement uncertainty for linear and nonlinear drift and become relevant with a constant increase in weighing accuracy, especially when comparing high-precision mass standards.

Key words: weighing cycle, nonlinearity, mass difference, drift, comparator

For citation: Kamenskikh Yu. I., Snegov V. S. Comparing weights according to weighing cycles with nonlinear drift of the comparator. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):23–32. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-23-32>

The article was submitted 06.03.2024; approved after reviewing 11.04.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

Значимость точных взвешиваний в естествознании трудно переоценить. Не проводя точных взвешиваний, невозможно было бы прийти к атомистической структуре веществ. Без точных взвешиваний были бы невозможны многие открытия в химии. Д. И. Менделеев придавал им огромное значение не только в познании природы силы тяжести, но и в метрологии «при регулировке точных гирь» [1]. В качестве основных приняты три метода точного взвешивания: метод Борда, метод Гаусса и метод Менделеева [2, 3]. Они служат для исключения инструментальной погрешности весов, например, из-за неравноплечести коромысла рычажных весов.

Метод Борда, или метод замещения, заключается в том, что после уравновешивания весов измеряемый груз снимают, затем на его место помещают гири массой,

достаточной для приведения весов в исходное положение равновесия. Массу взвешиваемого груза находят по массе гирь и показанию весов.

Метод Гаусса, или метод двойного взвешивания, состоит в двукратном взвешивании измеряемого груза вначале на одной, затем на другой чашке весов. Массу измеряемого груза находят как среднее арифметическое из результатов двух взвешиваний.

В методе Д. И. Менделеева вначале на весы помещают гири массой, равной максимальной нагрузке весов, затем измеряемый груз помещают на чашку с гирями, снимая при этом столько гирь, чтобы весы пришли в прежнее положение равновесия. Массу измеряемого груза находят по массе снятых гирь и по показанию весов.

Независимо от метода, точные взвешивания производят по так называемым циклам взвешивания, чтобы

по возможности исключить дрейф показаний весов, вызванный изменением во времени факторов внешней среды. Известны три вида циклов взвешивания: RTR , $RTTR$ и $RT_1T_2...T_nR^1$, приведенные в Международной рекомендации по законодательной метрологии OIML R111-1-2004 и ее идентичном переводе – национальном стандарте ГОСТ OIML R111-1-2009. Их применение ограничено предположением о линейности дрейфа показаний весов, что не всегда выполняется на практике. В связи с этим целью данной статьи является расширение циклов взвешивания на случай нелинейной зависимости временного дрейфа показаний весов.

Материалы и методы

Для исследования были использованы весы и гиря. Измерения проводились на вакуумном компараторе массы CCL 1007, который является составной частью Государственного первичного эталона единицы массы – килограмма ГЭТ 3–2020. К тому были привлечены дополнительные средства измерения. Обработку результатов измерений осуществляли с помощью компьютерных программ Mathcad и Excel.

Циклы взвешивания в методах точного взвешивания

В современных электронных весах используется метод Борда, при котором измеряемая масса сравнивается с известной массой, например – с массой эталонных гирь. В самых точных весах – компараторах массы – используется метод Д. И. Менделеева, позволяющий получить наивысшую точность компарирования двух гирь. С этой целью, кроме применения методов точного взвешивания, необходимо (а) учитывать влияние окружающей среды, аэростатических и электромагнитных сил; (б) производить взвешивания по так называемым циклам взвешивания, что позволяет уменьшить влияние дрейфа показаний весов из-за вышеназванных причин [4, 5].

В работе [6] приводится уравнение для разности массы между каждой поверяемой гирей и эталонной гирей, учитывающее линейный дрейф показаний компаратора. В этом случае его можно применять при проверке более точных гирь, например, класса E или F. Необходимым

условием применения всех типов циклов взвешивания является то, что отсчеты показаний должны сниматься последовательно через равные промежутки времени.

Рассмотрим цикл $RTTR$, широко применяющийся в метрологической практике при сравнении эталонов массы наивысшей точности. В нашей стране цикл $RTTR$ применяют для сравнения эталонов-копий с национальным прототипом килограмма № 12 из состава Государственного первичного эталона единицы массы [7–9]. Предположение о линейности закона изменения показаний компаратора во времени, т. е. линейности дрейфа, и условие равномерности снятия отсчетов означает, что при линейном дрейфе к каждому следующему показанию должно прибавляться некоторая постоянная величина, характеризующая скорость изменения показаний, которую можно назвать дрейфом показаний за время между двумя последующими отсчетами, т. е.

$$I_{r1} = R, \quad (1)$$

$$I_{t1} = T + \delta, \quad (2)$$

$$I_{t2} = T + 2\delta, \quad (3)$$

$$I_{r2} = R + 3\delta, \quad (4)$$

где I_{r1} , I_{t1} , I_{t2} , I_{r2} – последовательные отсчеты показаний компаратора.

Вычитая из (2) уравнение (1) и из (3) – уравнение (4), получим формулу для разности массы Δ между испытуемой гирей T и эталонной гирей R , приведенную в ¹, в которую не входит величина δ :

$$\Delta = \frac{1}{2} \cdot (I_{t1} - I_{r1} - I_{r2} + I_{t2}), \quad (5)$$

где I_{r1} и I_{r2} – показания компаратора нагруженного эталоном R ;

I_{t1} и I_{t2} – показания компаратора нагруженного поверяемой гирей T .

Циклы взвешивания при нелинейном дрейфе показаний

Известно: ничто, особенно в технике, не подчиняется линейным законам, т. к. они приводят к неограниченно большим величинам. Линейный закон может выполняться только с ограничениями по времени, диапазону и точности измерений. Поэтому закономерен вопрос об использовании циклов взвешивания для нелинейного дрейфа. Следуя последним достижениям в области точной механики, технологии обработки металлов, электронной и компьютерных технологиях, точность компараторов массы существенно возросла, их стандартное отклонение составляет около $1 \cdot 10^{-10}$ кг при чувствительности

¹ Здесь R и T обозначают соответственно эталонную и поверяемую гири, как правило, одинакового номинального значения.

ГОСТ OIML R111-1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов точности E (индекса 1), E (индекса 2), F (индекса 1), F (индекса 2), M (индекса 1), M (индекса 1–2), M (индекса 2), M (индекса 2–3) и M (индекса 3). Часть 1. Метрологические и технические требования.

около $1 \cdot 10^{-11}$ кг [7]. Это приводит к необходимости разработать циклы взвешивания, учитывающие нелинейный характер изменения показаний, при котором показания вначале будут изменяться быстрее, а затем медленнее, приближаясь к некоторому их постоянному значению. Так, при установке на весы измеряемого груза ток в компенсационной катушке возрастает, что вызывает ее дополнительный нагрев и нагрев постоянного магнита магнитной системы весов. Магнитная индукция в зазоре постоянного магнита, где расположена компенсационная катушка, уменьшается, когда ток, поддерживающий нагрузку, возрастает и возрастает измеряемое падение напряжения на опорном (измерительном) сопротивлении. По изменению напряжения на опорном сопротивлении с помощью гирь градуируют отчетное устройство весов в единицах массы. Когда же весы приходят к термодинамическому равновесию, показания весов устанавливаются и на индикаторе появляется знак успокоения весов. Разумно предположить, что чем точнее измерения, тем больше будет проявляться нелинейность. На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость дрейфа показаний вакуумного компаратора CCL 1007 от времени с заметно выраженной нелинейностью. Шесть циклов взвешивания составили 24 измерения.

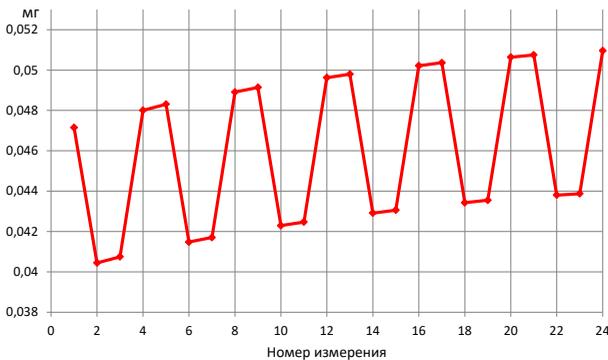


Рис. 1. Показания компаратора за время шести циклов взвешивания *RTTR*

Fig. 1. Comparator readings during six *RTTR* weighing cycles

На рис. 1 для наглядности по оси ординат отложены только числа двух младших разрядов показаний, которые изменяются во время проведения измерений.

Такое поведение компаратора можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью от времени:

$$IR(x) = R + C(1 - e^{-x}), \quad (6)$$

$$IT(x) = T + C(1 - e^{-x}), \quad (7)$$

где $IR(x)$ и $IT(x)$ – показания компаратора, когда на чашке расположены эталонная гиря R и испытуемая гиря T соответственно;

R , T и C – постоянные величины, характеризующие массу эталонов и скорость изменения показаний; x – безразмерное время (в долях цикла).

Этому закону подчиняются многие явления в физике, например, заряд конденсатора, э. д. с. в индуктивных цепях и в законе радиоактивного распада.

В соответствии с 1 для цикла *RTTR* имеем четыре отсчета, снятые через равные интервалы времени. При этом первое и последнее показания в цикле соответствуют исходной эталонной гире R , а второе и третье – поверяемой гире T , устанавливаемых на грузоприемном устройстве компаратора. Введем следующее обозначение независимой переменной

$$\alpha = e^{-0,5n}, n = 1, 2, \dots$$

где n – произвольное целое число, в дальнейшем положим $n = 1$.

Тогда получим следующие выражения для следующих равномерно друг за другом четырех показаний компаратора, аналогично системе уравнений (1–4):

$$I_{r1} = R, \quad (8)$$

$$I_{t1} = T + C \cdot (1 - \alpha), \quad (9)$$

$$I_{r2} = T + C \cdot (1 - \alpha^2), \quad (10)$$

$$I_{t2} = R + C \cdot (1 - \alpha^3). \quad (11)$$

Откуда для искомой разности массы поверяемого и исходного эталонов Δ , вычитая из (9) уравнение (8), из (9) уравнение (8), из (9) уравнение (11) и из (10) уравнение (11), получим следующие четыре разностных уравнений:

$$\Delta = I_{t1,r1} - C \cdot (1 - \alpha), \quad (12)$$

$$\Delta = I_{t2,r1} - C \cdot (1 - \alpha^2), \quad (13)$$

$$\Delta = I_{t1,r2} + C \cdot (\alpha - \alpha^3), \quad (14)$$

$$\Delta = I_{t2,r2} + C \cdot (\alpha^2 - \alpha^3). \quad (15)$$

Здесь величина I с двойным нижним индексом означает разность между величиной I с первым и величиной с нижним индексом, например $I_{t1,r1} = I_{t1} - I_{r1}$ и т. д.

Сложив последние четыре уравнения (12) – (15) и поделив их на четыре, получим выражение для искомой разности масс сравниваемых эталонов:

$$\Delta = \frac{1}{2} [I_{(t1,r1)} - I_{(r2,t2)} - C \cdot (1 - \alpha - \alpha^2 + \alpha^3)]. \quad (16)$$

Первые два члена дают формулу (5) для линейного дрейфа, второе слагаемое представляет собой поправку на нелинейность дрейфа.

Нелинейный закон, уравнения (6) и (7) для отсчетов показаний в цикле RTTR дает следующие четыре соотношения для нахождения константы A :

$$I_{1,t2} = C \cdot (\alpha^2 - \alpha); \tag{17}$$

$$I_{r2,r1} = C \cdot (1 - \alpha^3); \tag{18}$$

$$I_{t1,r1} - I_{t2,r2} = C \cdot (1 - \alpha + \alpha^2 - \alpha^3); \tag{19}$$

$$I_{t2,r1} - I_{t1,r2} = C \cdot (1 + \alpha - \alpha^2 - \alpha^3). \tag{20}$$

Сложив (17), (18), (19) и (20) и выразив эту сумму относительно постоянной C , получим следующее выражение:

$$C = \frac{3I_{r2,r1} + I_{t1,t2}}{3 - \alpha + \alpha^2 - 3\alpha^3}. \tag{21}$$

Формулы (21) и (16) составляют алгоритм вычисления искомой разности масс сравниваемых эталонов Δ .

Разность масс Δ находят по уравнению (16). Эту же разность масс Δ можно найти по уравнению (5), известному из ¹. Для этого надо аппроксимировать экспоненциальную функцию типа (6) линейной функцией следующего вида:

$$LA(x) = a + bx, \tag{22}$$

где

$$a = \frac{1}{4} \left[\frac{3}{5} (3I_{r1} + I_{t1} - I_{t2} - 3I_{r2}) + \sum_{r,t} I_{r,t} \right], \tag{23}$$

и

$$b = -\frac{1}{10} (3I_{r1} + I_{t1} - I_{t2} - 3I_{r2}). \tag{24}$$

Пользуясь уравнением (22) с коэффициентами a и b , найденными по методу наименьших квадратов, искомую разность находим по уравнению (5).

Для линейного дрейфа показаний при вычислении искомой разности масс по уравнению (16) в нем надо положить $\alpha = 1$, тогда член в круглых скобках обращается в ноль и это уравнение совпадает с формулой, приведенной в ¹.

Для оценки величины расхождения линейной модели дрейфа от нелинейной и правильности алгоритма вычисления зададимся параметрами дрейфа, приводящими к очевидному результату. Пусть имеем следующие параметры: $R = 3$ г, $T = 1$ г, $C = -1,907$ г · с⁻¹. Из двух кривых типа (6) имеем следующие четыре отсчета:

$$I_{r1} = 3, I_{t1} = 0,250, I_{t2} = -0,206, I_{r2} = 1,518.$$

Результаты расчетов разности массы эталонов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что при нелинейности дрейфа нелинейная модель дает идеальное значение измеряемой разности массы. При этом разность результатов по разным моделям тем больше, чем больше нелинейность дрейфа компаратора.

Нетрудно показать, что для цикла RTR измеряемая разность массы испытуемой и эталонной гири и постоянная C будут иметь следующий вид:

$$C = \frac{I_{t1,r1} - I_{t1,t2}}{1 - \alpha^2}, \tag{25}$$

$$\Delta = \left[I_{t1} - (I_{r1} + I_{r2}) - \frac{1}{2} C \cdot (1 - \alpha^2) \right]. \tag{26}$$

Для цикла $RT_1, T_2, \dots, T_n A$ измеряемая разность массы испытуемой k -й и эталонной гирей A и постоянная C будут иметь следующий вид:

$$C = \frac{I_{tn,r1} - I_{tn,r2}}{1 - \alpha^{n+1}}, \tag{27}$$

Таблица 1. Разность T по нелинейной и линейной модели дрейфа

Table 1. T-R difference according to nonlinear and linear drift models

Возрастание показания			
$I_{r1} = 3,$	$I_{t1} = 1,750,$	$I_{t2} = 2,205,$	$I_{r2} = 4,481$
Заданное значение	Нелинейная модель		Линейная модель
-2,000	-2,000		-1,763
Убывающие показания			
$I_{r1} = 3,$	$I_{t1} = 0,250,$	$I_{t2} = -0,206,$	$I_{r2} = 1,518$
Заданное значение	Нелинейная модель		Линейная модель
-2,000	-2,000		-2,237

где n – число поверяемых гирь;

$$\Delta_k = \left[I_{ik} - (I_{r1} + I_{r2}) - \frac{1}{2} C \cdot (1 - 2\alpha^k + \alpha^{n+1}) \right], \quad (28)$$

где $k = 1, 2, \dots, n$.

Можно считать, что формулы (16) и (21), (22) и (23), (24) и (25) составляют нелинейные модели соответствующих циклов.

Для вакуумного компаратора ССЛ 1007 разности массы гирь по нелинейной и линейной моделям различаются от сотых долей до десятков микрограмм, что является значимым по сравнению со стандартным отклонением результата измерений разности массы сравниваемых гирь.

Не всегда экспоненциальная зависимость, для которой характерны быстрые изменения во времени, соответствует реальному дрейфу показаний компаратора. Поэтому рассмотрим нелинейную функцию показаний компаратора в виде более медленной степенной функции от времени x для цикла $RTTR$:

$$I_R(x) = a_0 + a_2x + a_3x^2, \quad (29)$$

$$I_T(x) = a_1 + a_2x + a_3x^2, \quad (30)$$

где a_0, a_1, a_2, a_3 , – коэффициенты полиномов (29) и (30).

Отсчеты в этом цикле можно записать в следующем виде:

$$a_0 = I_{r1} \quad \text{при } x = 0, \quad (31)$$

$$a_1 + a_2 + a_3 = I_{l1} \quad \text{при } x = 1, \quad (32)$$

$$a_1 + 2a_2 + 4a_3 = I_{l2} \quad \text{при } x = 2, \quad (33)$$

$$a_0 + 3a_2 + 9a_3 = I_{r2} \quad \text{при } x = 3. \quad (34)$$

Искомая разность массы ($\Delta = a_1 - a_0$) при этом будет

$$\Delta = I_{l1,r1} - a_2 - a_3, \quad (35)$$

$$\Delta = I_{l2,r1} - 2a_2 - 4a_3, \quad (36)$$

$$\Delta = I_{l2,r2} + a_2 + 5a_3, \quad (37)$$

$$\Delta = I_{l1,r2} + 2a_2 + 8a_3. \quad (38)$$

Почленно сложив равенства с (35)-го по (38)-й, получим выражение для искомой Δ :

$$\Delta = \frac{1}{2} (I_{l1} - I_{r1} + I_{l2} - I_{r2}) + 2a_3, \quad (39)$$

Первое слагаемое со множителем $\frac{1}{2}$ совпадает с Δ для линейного дрейфа, а нелинейность выражена удвоенным коэффициентом при x^2 .

Коэффициенты системы уравнений (31) – (34) будем искать исходя из принципа наименьших квадратов остаточных погрешностей. Их сумму можно записать в виде

$$S = (a_0 - I_{r1})^2 + (a_1 + a_2 + a_3 - I_{l1})^2 + (a_1 + 2a_2 + 4a_3 - I_{l2})^2 + (a_0 + 3a_2 + 9a_3 - I_{r2})^2. \quad (40)$$

Из условия минимума суммы квадратов получим следующую систему четырех нормальных уравнений с четырьмя неизвестными:

$$\frac{\partial S}{\partial a_0} = 2a_0 + 3a_2 + 9a_3 - c0 = 0; \quad (41)$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_1} = 2a_1 + 3a_2 + 5a_3 - c1 = 0; \quad (42)$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_2} = 3a_0 + 3a_1 + 12a_2 + 36a_3 - c2 = 0; \quad (43)$$

$$\frac{\partial S}{\partial a_3} = 9a_0 + 5a_1 + 36a_2 + 98a_3 - c3 = 0, \quad (44)$$

где $c0 = I_{r1} + I_{r2}$, $c1 = I_{l1} + I_{l2}$, $c2 = I_{l1} + 2I_{l2} + 3I_{r2}$, $c3 = I_{l1} + 4I_{l2} + 9I_{r2}$.

В матричном виде ее решение можно записать как

$$A = D^{-1}C^T, \quad (46)$$

где A – вектор решения (коэффициенты системы уравнений (31) – (34));

D – матрица коэффициентов системы нормальных уравнений (41) – (44);

C – вектор свободных членов, равный

$$C = \begin{pmatrix} c0 \\ c1 \\ c2 \\ c3 \end{pmatrix}.$$

Пример: Проверка рабочих эталонов номинальной массой 1 кг, изготовленных из немагнитной нержавеющей стали.

В табл. 2 представлены отсчеты показаний по шести циклам.

Тогда имеем исходя из данных табл. 2:

$$D = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 3 & 9 \\ 0 & 2 & 3 & 5 \\ 3 & 3 & 12 & 36 \\ 9 & 5 & 36 & 98 \end{pmatrix}, C_i = \begin{pmatrix} I_{A1i} + I_{A2i} \\ I_{B1i} + I_{B2i} \\ I_{B1i} + 2I_{B2i} + 3I_{A2i} \\ I_{B1i} + 4I_{B2i} + 9I_{A2i} \end{pmatrix}$$

Таблица 2. Исходные данные, полученные на вакуумном компараторе CCL 1007
 Table 2. Source data obtained using the CCL 1007 vacuum comparator

<i>R</i>	<i>T</i>	<i>T</i>	<i>R</i>
<i>I_{A1}</i>	<i>I_{B1}</i>	<i>I_{B2}</i>	<i>I_{A2}</i>
γ			
0,12802700	0,12910783	0,12910844	0,12802813
0,12802911	0,12910951	0,12910990	0,12802972
0,12803048	0,12911108	0,12911112	0,12803082
0,12803143	0,12911164	0,12911200	0,12803153
0,12803212	0,12911227	0,12911246	0,12803203
0,12803209	0,12911232	0,12911237	0,12803179

и решение по (46):

$$A = \begin{pmatrix} 0,12802697 & 0,128029080 & 0,12803049 & 0,12803138 & 0,12803209 & 0,12803207 \\ 0,1291078 & 0,12910952 & 0,12911101 & 0,12911176 & 0,12911237 & 0,12911242 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0,00000013 & 0,00000007 & 0,00000004 & 0,00000002 & 0 & -0,00000003 \end{pmatrix}.$$

Это искомые коэффициенты полиномов (29) и (30).

Решение по (39) для искомых разностей масс для каждой строки табл. 2 имеет следующий вид:

$$\Delta = \begin{pmatrix} 0.00108084 \\ 0.00108044 \\ 0.00108052 \\ 0.00108038 \\ 0.00108028 \\ 0.00108035 \end{pmatrix}.$$

Обращение матрицы *D* проведено с помощью компьютерной программы **MathCad**.

В табл. 3 представлены искомые разности массы Δ для линейного, экспоненциального и полиномиально-го (степени 2) дрейфа.

Чтобы выбрать, какой модели соответствует дрейф показаний компаратора, необходимо найти формулу тренда при аппроксимации по не менее 10 отсчетам, взятым из протоколов измерений, например, приведенных в табл. 2. По 10 отсчетам в компьютерной программе Excel 2010 построен график зависимости показаний от времени и рассчитаны коэффициенты степенной функции 2-й степени (рис. 2).

Таблица 3. Результаты определения разности масс (г) для различных видов дрейфа
 Table 3. Results of determining the mass difference (g) for various types of drift

Линейный	Экспоненциальный	Полиномиальный
0,00108057	0,00108017	0,00108084
0,00108029	0,00108006	0,00108044
0,00108045	0,00108036	0,00108052
0,00108034	0,00108023	0,00108038
0,00108029	0,00108027	0,00108028
0,00108041	0,00108046	0,00108035

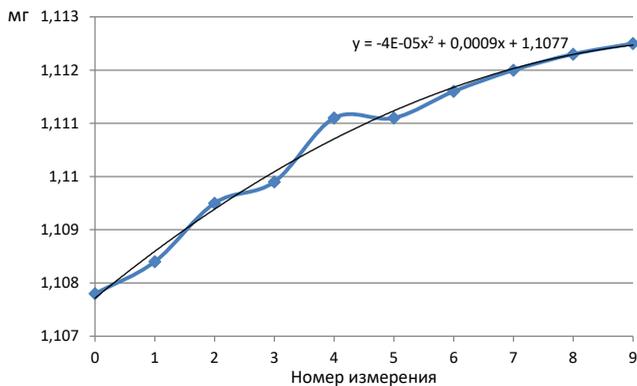


Рис. 2. Зависимость дрейфа от времени

Fig. 2. Dependence of drift on time

Из табл. 3 и рис. 2 видно, что линия тренда наиболее подходит полиномиальной модели.

Выводы

Формулы (15), (22), (24) и (39), (46), представляющие собой обобщение формул для разности сравниваемых масс, рекомендованных в ГОСТ OIML R111-1-2009 ГСИ, выведены для случаев нелинейного дрейфа показаний компаратора в экспоненциальном и полиномиальном виде и могут применяться при поверке высокоточных гирь. Эти формулы верны и для линейной, и для нелинейной модели дрейфа. В частном случае, когда $\alpha = 1$ для экспоненциальной модели и $a_3 = 0$ для полиномиальной модели, — тождественны линейной модели.

Нелинейные модели позволяют оценить неопределенность измерений, обусловленную нарушением предположения о линейности дрейфа, например, установить, насколько значимы или незначимы отклонения от линейности дрейфа показаний компаратора.

Предложенные нелинейные модели поведения компаратора тем эффективнее, чем сильнее выражена эта нелинейность и чем больше требуется точность

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Менделеев Д. И. Сочинения / под ред. акад. В. Г. Хлопина и др. Л.; М. : Изд-во акад. наук СССР, 1950. 865 с.
2. Рудо Н. М. Лабораторные весы и точное взвешивание. М. : Стандартгиз, 1963. 152 с.
3. Смирнова Н. А. Эталоны единицы массы и точное взвешивание. М. : ВНИИКИ, 1980. 61 с.
4. Calibration campaign against the international prototype of the kilogram in anticipation of the redefinition of the kilogram. Part I: Comparison of the international prototype with its official copies / M. Stock [et al.] // Metrologia. 2015. Vol. 52. P. 310–316. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/2/310>
5. Викторов И. В., Каменских Ю. И., Снегов В. С. Сличения эталонов-копий с Государственным первичным эталоном единицы массы в 2014–2015 гг. // Измерительная техника. 2016. № 10. С. 68–72.
6. Снегов В. С., Каменских Ю. И., Сафонов А. В. О циклах взвешивания массы на компараторах // Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2018. № 7. С. 9–12. <https://doi.org/10.30713/0132-2222-2>
7. Снегов В. С. Государственный первичный эталон единицы массы ГЭТ 3–2008 // Мир измерений. 2010. № 9. С. 42–47.
8. 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>

измерений. Они могут применяться при высокоточных сравнениях массы эталонных гирь.

Учитывая тот факт, что в России начаты работы по разработке аппаратуры для воспроизведения единицы массы через постоянную Планка [10] и что измерения при этом занимают значительное время, нелинейные модели дрейфа показаний компаратора могут найти свое применение при сравнении веса пробного тела с электромагнитной силой, уравнивающей это тело.

Вклад авторов: Все авторы внесли равный вклад в работу.

Author contributions: All authors have contributed equally to the work.

Конфликт интересов: Авторы подтверждают отсутствие потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interests: The author declares no conflict of interest.

Финансирование: Работа выполнена в рамках текущих работ по содержанию и применению Государственного первичного эталона единицы массы – килограмма (ГЭТ – 3–2020).

Все измерения проводились с использованием оборудования научно-исследовательской лаборатории государственных эталонов в области измерений массы и силы ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Funding: The work was carried out within the framework of ongoing work on the maintenance and application of the State Primary Standard of the mass unit – kilogram (GET – 3–2020).

All measurements were performed using the equipment of the research laboratory of state standards in the field of mass and force measurements of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM).

9. Снегов В. С., Каменских Ю. И., Викторов И. В. Сличения эталонов-копий с государственным первичным эталоном единицы массы в 2014–2015 гг // Измерительная техника. 2016. № 10. С. 68–72.
10. Медведевских С. В., Чекирда К. В. Исследование макета ватт-весов с верхним пределом измерений 10 грамм // Измерительная техника. 2022. № 2. С. 28–33. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-2-28-33>

REFERENCES

1. Mendeleev D. I. Works. Leningrad, Moscow: Izdatel'stvo akademii nauk SSSR; 1950. 865 p. (In Russ.).
2. Rudo N. M. Laboratory scales and precise weighing. Moscow: Standardgiz; 1963. 152 p. (In Russ.).
3. Smirnova N. A. Standards of unit of mass and accurate weighing. Moscow: VNIKI; 1980. 61 p. (In Russ.).
4. Stock M., Barat P., Davis R. S., Picard A., Milto M. J. T. Calibration campaign against the international prototype of the kilogram in anticipation of the redefinition of the kilogram. Part I: Comparison of the international prototype with its official copies. *Metrologia*. 2015;52:310–316. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/2/310>
5. Viktorov I. V., Kamenskikh Y. I., Snegov V. S. Comparison of duplicate standards with the national primary standard for the unit of mass in 2014–2015. *Measurement techniques*. 2017;59:1125–1131. (In Russ.). <https://doi.org/10.1007/s11018-017-1103-9>
6. Snegov V. S., Kamenskikh Yu. I., Safonov A. V. The cycles of weighing on mass comparators. *Automation, telemechanization and communication in oil industry*. 2018;(7):9–12. (In Russ.). <https://doi.org/10.30713/0132-2222-2018-7-9-12>
7. Snegov V. S. The state primary standard of the unit of mass GET 3–2008. *Mir izmerenij*. 2010;9:42–47. (In Russ.).
8. Kamenskikh Yu. I., Snegov V. S. Reference standards-copies of mass unit: calibration 2020 using vacuum comparator CCL 1007. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(2):59–71. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2021-17-2-59-71>
9. Snegov V. S., Kamenskikh Yu. I., Viktorov I. V. Comparisons of the standard copies with the state primary standard of the unit of mass in 2014–2015. *Izmeritel'naya tekhnika*. 2016;(10):68–72. (In Russ.).
10. Medvedevskikh S. V., Chekirda K. V. Research on a watt-weights layout with an upper measurement limit of 10 grams. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2022;(2):28–33. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-2-28-33>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ГОСТ OIML R111-1-2009 ГСИ. Гири классов E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 и M3. Часть 1. Метрологические и технические требования = State system for ensuring the uniformity of measurements. Weights of classes E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 and M3. Part 1. Metrological and technical requirements. М.: Стандартинформ, 2012.

ГЭТ 3–2020 Государственный первичный эталон единицы массы – килограмма / Институт-хранитель ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1385582> (дата обращения: 06.03.2024).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yurii I. Kamenskikh – Head of the sector of state standards in the field of mass measurements, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: Y. I. Kamenskikh@vniim.ru

Viktor S. Snegov – Cand. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the sector of state standards in the field of mass measurements
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: V. S. Snegov@vniim.ru

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья
УДК 006.9:(543+53.089.6)
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>



Новый стандартный образец вольфрамового концентрата для разработки многоэлементных методик анализа

И. Е. Васильева¹  , Е. В. Шабанова¹ , Г. Л. Бухбиндер²  

¹ФГБУН «Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Иркутск, Россия
 vasira@igc.irk.ru

²ООО «Группа Ай-Эм-Си», г. Москва, Россия,
 icp@imc-group.ru

Аннотация: Разработан новый многоэлементный сертифицированный стандартный образец состава вольфрамового концентрата ГСО 11541–2020 – вольфрамитолюбнеритового (твердосплавного) – КВГ(Т). Метрологические характеристики установлены с использованием результатов, полученных при межлабораторной аттестации. Аналитические исследования выполнены в испытательных лабораториях 13 научных и производственных организаций России, Беларуси, Казахстана и Узбекистана по методикам как одноэлементного химического анализа (гравиметрия, спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия и др.), так и с привлечением современных многоэлементных методов (атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом и индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, рентгенофлуоресцентная спектрометрия). Установлены метрологические характеристики массовых долей 10 аттестованных и 11 рекомендованных элементов; информационные значения указаны для 39 элементов, гигроскопической и кристаллизационной воды. Стандартный образец предназначен для аттестации и валидации одно- и многоэлементных методик измерений, проведения аналитического контроля химического состава руд и продуктов их переработки в горнодобывающей, металлургической, химической промышленности и научных исследованиях. ГСО 11541–2020 имеет более высокий информационный потенциал по сравнению с импортными стандартными образцами.

Ключевые слова: сертифицированный стандартный образец вольфрамового концентрата, атомно-эмиссионная спектрометрия, рентгенофлуоресцентная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, многоэлементные методики химического анализа

Ссылка при цитировании: Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бухбиндер Г. Л. Новый стандартный образец вольфрамового концентрата для разработки многоэлементных методик анализа // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 33–64. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>

Статья поступила в редакцию 29.02.2024; одобрена после рецензирования 20.04.2024; принята к публикации 25.06.2024.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

New Certified Reference Material of Tungsten Concentrate for Developing Multielement Analysis Techniques

Irina E. Vasil'eva¹  , Elena V. Shabanova¹ , Georgy L. Buchbinder²  

¹A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia
 vasira@igc.irk.ru

²IMC Group Ltd, Moscow, Russia
 icp@imc-group.ru

Abstract: A new multielement certified reference material of tungsten concentrate (GSO 11541–2020) – wolframite-hubnerite concentrate (hard-alloyed), KVG(T) was developed. Its metrological characteristics were established via results of interlaboratory experiment. The analytical results were obtained at the testing laboratories of 13 scientific and manufacturing organizations of Russia, Belarus, Kazakhstan, and Uzbekistan using single-element chemical analysis methods (gravimetric, spectrophotometry, atomic absorption spectrometry, etc.), as well as modern multielement methods (atomic emission spectrometry with arc discharge or inductively coupled plasma, inductively coupled plasma mass spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry). The mass fraction values for ten elements certified; for eleven elements recommended; and for 39 elements, as well as hygroscopic and crystallization water, are given as information data. This CRM is intended for certification and validation of single and multielement methods, as well as quality assurance in analysis of the ores and products of their processing in mining, metallurgical, and chemical industries and in scientific research. The information potential of GSO 11541–2020 is higher than that of imported reference materials.

Keywords: tungsten concentrate CRM, atomic emission spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, multielement techniques of chemical analysis

For citation: Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Buchbinder G. L. New certified reference material of tungsten concentrate for developing multielement analysis techniques. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):33–64. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>

The article was submitted 29.02.2024; approved after reviewing 20.04.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

В условиях роста мирового спроса на вольфрам актуальность разработки стандартного образца (СО) вольфрамового концентрата обусловлена разнообразием используемых сырьевых ресурсов и технологий обогащения руд для извлечения полезных компонентов [1–4]. Обеспечение единства измерений требуется на всех стадиях аналитического контроля продукции горнодобывающих, металлургических и химических производств, занимающихся добычей и переработкой вольфрамовых руд и концентратов, изготовлением ферро-, никель-, кобальт- и других

вольфрамовых сплавов [5–8], а также получением высокочистых соединений вольфрама, применяемых в электронике, медицине и нанотехнологиях [9–12]. Однако в настоящее время список сертифицированных стандартных образцов состава (ССО) вольфрамовых руд и концентратов, аттестованных на широкий круг элементов, ограничен (табл. 1). Кроме того, нормой законодательной метрологии в РФ является применение для градуировки методик и аналитического контроля межгосударственных и национальных (государственных) стандартных образцов, соответственно МСО и ГСО.

Таблица 1. Аттестованные, рекомендованные и информационные характеристики (мас. %) элементных составов некоторых СО вольфрамовых концентратов

Table 1. Certified, recommended and informational mass fractions (wt. %) of the elemental compositions of some tungsten concentrate CRMs

Компонент / элемент	ГСО 1710–79 (МСО 1275:2006) ¹	0'zDSN03.1217: 2010 БК-2 ²	NIST SRM 277 ³	NIST SRM 2430 ⁴
	Казахстан	Узбекистан	США	
WO ₃	71,6 ± 0,2	44,440 ± 0,625	67,50 ± 0,13	70,30 ± 0,16
W	56,6 ± 0,16	35,24 ± 0,050	53,52 ± 0,10	55,74 ± 0,13
Al	*			0,4
As		2,735 ± 0,241	0,0120 ± 0,0076	0,0022 ± 0,0007
Bi	0,146 ± 0,008		0,05	0,080 ± 0,009
Ca			0,38 ± 0,22	13,88 ± 0,27
Cu			0,014	0,0086 ± 0,0014
F	0,10			1,3
Fe			7,47 ± 0,92	1,13 ± 0,13
K				0,179 ± 0,023
Mg				0,5
Mn		0,209 ± 0,018	10,2 ± 1,7	0,1178 ± 0,0049
Mo		0,0259 ± 0,0018	0,0598 ± 0,0430	0,22 ± 0,03
Na				0,018 ± 0,005
Nb			1,018 ± 0,078	< 0,02
O			22,0 ± 1,3	
P		0,0432 ± 0,0028	0,034 ± 0,018	0,02
Pb		0,101 ± 0,0052	0,0676 ± 0,0086	
S		14,54 ± 0,019	0,2668 ± 0,0092	0,25 ± 0,04
Sb			< 0,01	< 0,005
Si			0,842 ± 0,032	1,74 ± 0,22
Sn			0,53 ± 0,14	
Ta			0,14	< 0,06
Ti			2,20 ± 0,38	

¹ ГСО 1710–79 (МСО 1275:2006) Стандартный образец состава концентрата вольфрамового: Россия [13].

² 0'zDSN03.1217: 2010 Стандартный образец состава вольфрамового концентрата (БК-2): Узбекистан [14].

³ SRM No 277. Tungsten concentrate: USA.

⁴ SRM No 2430. Scheelite ore: USA.

Окончание табл. 1
End of Table 1

Компонент / элемент	ГСО 1710-79 (МСО 1275:2006) ¹	O'zDSN03.1217: 2010 BK-2 ²	NIST SRM 277 ³	NIST SRM 2430 ⁴
	Казахстан	Узбекистан	США	
Zn		0,0210 ± 0,0018		
Zr			< 0,8	
Дата выпуска (пересмотра)	1979 (2006)	2010	1978 (2013)	1987 (2016)
Годен до	09.2019	2020	01.2048	07.2045

Примечание. * – пустые клетки указывают, что массовая доля элемента не установлена. Аттестованные массовые доли элементов выделены жирным шрифтом.

Note. * – empty cells indicate that the mass fraction of the element is not determined. The certified mass fractions of elements are in bold.

Согласно ГОСТ 213–83¹, в вольфрамовых концентратах требуется определять вольфрам и 10–13 примесных элементов (табл. 2).

Логично предположить, что перечень контролируемых элементов будет пополняться. Наличие в концентрате серебра, бериллия, рения, редкоземельных элементов или фтора значительно ухудшает свойства сплавов,

следовательно, требует внесения изменений в технологии их получения. Поэтому на предприятиях предполагается не только сертификационный, но и входной контроль состава вольфрамовых концентратов, для проведения которого рекомендованы методики химического анализа, разработанные более 40 лет назад:

- ГОСТ 11884.1–78. Концентрат вольфрамовый. Методы определения вольфрама;
- ГОСТ 11884.2–78. Концентрат вольфрамовый. Метод определения закиси марганца;

¹ ГОСТ 213–83 Концентрат вольфрамовый. Технические условия.

Таблица 2. Требования к химическому составу вольфрамового концентрата марки КВГ(Т)
Table 2. Requirements for the chemical composition of tungsten concentrate, KVG(T) grade

№ п/п	Компонент / элемент*	Массовая доля компонента, мас. %	
1	WO ₃	60	не менее
2	MnO	18	не более
3	влага	2	
4	SiO ₂	5	
5	CaO	2,5	
6	P	0,1	
7	S	1,0	
8	As	0,10	
9	Sn	0,6	
10	Cu	0,10	
11	Mo	0,06	

Примечание. * Содержания Pb, Sb, Be, Bi, Ag, Al, F, Fe, PЗЭ и других элементов не нормируются.

Note. * Contents of Pb, Sb, Be, Bi, Ag, Al, F, Fe, REE and other elements are not standardized.

– ГОСТ 11884.3–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения двуокси кремния;
– ГОСТ 11884.4–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения фосфора;
– ГОСТ 11884.5–78. Концентрат вольфрамовый.
Методы определения серы;
– ГОСТ 11884.6–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения мышьяка;
– ГОСТ 11884.7–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения олова;
– ГОСТ 11884.8–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения меди;
– ГОСТ 11884.9–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения молибдена;
– ГОСТ 11884.10–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения кальция;
– ГОСТ 11884.11–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения свинца;
– ГОСТ 11884.12–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения сурьмы;
– ГОСТ 11884.13–78. Концентрат вольфрамовый.
Метод определения висмута;
– ГОСТ 11884.14–78. Концентрат вольфрамовый.
Атомно-абсорбционный метод определения меди и свинца;
– ГОСТ 11884.16–82. Концентрат вольфрамовый.
Спектральный метод определения закиси марганца;
– ГОСТ 11884.17–82. Концентрат вольфрамовый.
Спектральный метод определения окиси кальция.

В настоящее время перечисленные методики, которые являются действующими ГОСТами, устарели и характеризуются рядом существенных недостатков, таких как:

1. низкая информативность – используются одноэлементные методы анализа (гравиметрический, титриметрический, фотоколориметрический, полярографический, атомно-абсорбционный);

2. низкая производительность и большие трудозатраты – время анализа может достигать 3–4 дней (многочисленные, сложные, повторяющиеся процедуры пробоподготовки – большое количество операций растворения, осаждения, повторного растворения, отделения от мешающих элементов, объединения осадков и фильтратов, соосаждения, упаривания, фильтрования, прокаливания до постоянной массы);

3. большие затраты на химреактивы – широкая номенклатура используемых реактивов, их большой расход, в том числе высокотоксичных (азотнокислая ртуть (I), хлористая ртуть (I), бром), утилизация которых нетривиальна, и осложняет обеспечение безопасности работ;

4. реализация этих методик требует большой численности квалифицированного и опытного персонала для обеспечения аналитического контроля производственных технологий, однако даже в этом случае неизбежна длительная задержка в получении результатов, и кроме того, сохраняется субъективная оценка окончания химической реакции;

5. показатели точности и нижние границы определяемых содержаний некоторых элементов недостаточны (при реальных содержаниях мышьяка и сурьмы в концентрате $\leq 0,001$ мас. % пределы определения рекомендуемыми методиками составляют 0,005 мас. %);

6. возникает немало вопросов к используемым приемам приготовления стандартных растворов для градуирования методик измерения и подготовки проб к анализу. Некоторые методические рекомендации вызывают сомнения, поскольку находятся в противоречии с научными основами используемых аналитических методов;

7. в списке ГОСТов отсутствуют методики определения в вольфрамовом концентрате Fe, Ti, Al, Nb, Sc, V, Cr, B, Be, Zn, Ag, Cd и др., влияющих на качество целевого продукта металлургического или химического назначения.

Вероятно, по этим причинам в существующих межгосударственных и российских стандартных образцах состава вольфрамовых концентратов и руд (МСО и ГСО соответственно) аттестованы содержания от двух до 11 элементов-примесей (табл. 1 и 3). Однако по современным технологическим регламентам их число должно быть значительно больше. Например, в стандартном образце USZ 26.99² (Монголия) указаны содержания 23 элементов, в образцах вольфрамовой руды и вмещающей породы GBW07240³ и GBW07241⁴ (Китай) – по 50 элементов, а в переаттестованном сертифицированном стандартном образце W-Mo руды MP-2a-83 (Канада)⁵ – 61 элемент. Многие элементы, массовые доли которых установлены в перечисленных СО, не образуют собственных месторождений, извлекаются из руд попутно и необходимы для реализации современных технологических процессов в металлургии, химической промышленности, материаловедении.

Замена одноэлементных и морально устаревших методов (методик) анализа и способов подготовки вольфрамовых концентратов на современные многоэлементные методы (методики) позволит увеличить

² USZ 26.99 Tungsten-molybdenum ore: Mongolia.

³ GBW07240 Tungsten ore: China.

⁴ GBW07241 Tungsten ore – Constituencies: China.

⁵ MP-2a-83 Tungsten-molybdenum ore: Canada.

Таблица 3. Аттестованные содержания элементов (мас. %) в межгосударственных стандартных образцах вольфрамовых руд

Table 3. Certified mass fractions of elements (wt. %) in interstate tungsten ores CRMs

Компонент / элемент*	Стандартный образец				
	ГСО 1711–79 (МСО 1276:2006) ¹	ГСО 1712–79 (МСО 1277:2006) ²	ГСО 1713–79 (МСО 1278:2006) ³	ГСО 1714–79 (МСО 1279:2006) ⁴	ГСО 1715–79 (МСО 1280:2006) ⁵
WO ₃	0,036±0,002	6,00±0,10	0,17±0,01	1,04±0,02	0,60±0,01
W	0,029±0,002	4,76±0,079	0,135±0,008	0,825±0,016	0,476±0,008
Bi	0,0044±0,0005	1,30±0,03	0,015±0,001	0,089±0,003	0,054±0,003
F	0,48	1,02	0,63	0,73	0,62
Mo	0,0026±0,0004	0,26±0,02	0,011±0,001	0,041±0,002	0,026±0,002
Sn	0,0071±0,0001	0,89±0,03	0,028±0,002	0,113±0,005	0,068±0,004
Be	0,0022±0,0003	0,021±0,001	0,0058±0,0007	нет данных	0,013±0,002
Cu	нет данных	0,077±0,004	нет данных		0,020±0,002
Pb		0,77±0,02			0,049±0,03
Zn		0,28±0,02			0,038±0,001
Ge		0,00039±0,00007			0,00031±0,00005
Ag		0,01503±0,00066		0,00055±0,00004	нет данных

Примечание. * По содержаниям Sb, S, As, Al, Fe, Mn, Ti, PЗЭ и других элементов данных нет.

Note. * No data of the mass fractions of Sb, S, As, Al, Fe, Mn, Ti, REE and other elements are available.

¹ ГСО 1711–79 (МСО 1276:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

² ГСО 1712–79 (МСО 1277:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

³ ГСО 1713–79 (МСО 1278:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

⁴ ГСО 1714–79 (МСО 1279:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

⁵ ГСО 1715–79 (МСО 1280:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой: Россия.

производительность труда в лабораториях, снизить трудозатраты и расход реактивов, уменьшить воздействие вредных веществ на персонал, повысить информативность анализа. Однако такую замену трудоёмких одноэлементных методик анализа вольфрамовых концентратов и руд, рекомендуемых в ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82, сдерживает отсутствие аттестованных многоэлементных методик, которые способны обеспечить одновременное определение элементов-основы и элементов-примесей в широких диапазонах их содержаний. Указанные недостатки можно преодолеть, используя при аттестации СО современные высокопроизводительные методы многоэлементного анализа, такие как атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП и МС-ИСП), рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС). В свою очередь, затруднения с разработкой и аттестацией методик

анализа обусловлены отсутствием надёжных многоэлементных национальных стандартных образцов вольфрамовых концентратов, химический состав которых невозможно полноценно охарактеризовать с использованием списка методик, представленных в ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82. В работах [15–17] было показано, что при разработке СО для контроля правильности результатов определения массовых долей элементов, полученных методами химического анализа в межлабораторном эксперименте, необходимо использовать модальный (минальный) анализ. Модальный состав – это количественный минеральный состав горной породы, выраженный в весовых процентах, т. е. химический состав породы можно вычислить, исходя из данных количественного минералогического анализа. Таким образом, применение минального анализа на этапе профессиональной экспертной оценки качества результатов

определения массовой доли индивидуального макроэлемента позволяет выявить систематические погрешности и их причины, присущие аналитическому методу или методике. Несмотря на достоинства использования модального анализа, неоднократно отмеченные исследователями при создании первых стандартных образцов горных пород для геоанализа, в дальнейшем метрологи разрабатывали и рекомендовали только статистические способы оценки качества результатов химического анализа при формировании выборок данных для установления аттестованного значения массовой доли элемента ГОСТ 8.532-2002⁶ и ГОСТ ISO Guide 35-2015⁷. Однако если рассматривать любой стандартный образец как материальную модель вещества определенного типа [18, 19], необходимо, чтобы такая модель обладала свойствами полноты и устойчивости, т. е. отражала максимально полно особенности этого вещества (валовый минеральный, элементный, изотопный и гранулометрический составы, а также составы и размерности отдельных фаз), из которых вытекает свойство устойчивости или неизменяемости этого вещества в конкретном периоде времени. При использовании современных методов аналитической химии можно охарактеризовать содержания более 50 элементов в веществе будущего СО и использовать модальный (минальный) анализ для оценки достоверности результатов химического анализа.

Цель работы заключалась в разработке и аттестации многоэлементного стандартного образца состава вольфрамового концентрата, который можно было бы использовать для поверки и градуировки средств измерений, разработки, аттестации и верификации, в первую очередь, многоэлементных методик аналитического контроля состава веществ с высоким содержанием вольфрама для совершенствования технологий производства и сертификации готовой продукции.

Материалы и методы

Объектом исследования явился товарный продукт ЗАО «Закаменск» (Республика Бурятия, РФ) – вольфрамовый концентрат, полученный при обогащении песков Инкурской вольфрамовой россыпи. Вещество представляет собой порошок темно-серого до черного цвета с металлическим блеском.

⁶ ГОСТ 8.532-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.

⁷ ГОСТ ISO Guide 35-2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

Минеральный состав порошка вольфрамового концентрата был изучен оптико-минералогическим и микраграфическим методами. Рентгенографический количественный фазовый анализ (ПКФА) минерального состава порошка проведён в ИГХ СО РАН (г. Иркутск) на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, США). Расчеты выполнены методом Ритвильда, программное обеспечение TOPAS4 [20]. Качественный рентгенофазовый анализ выполнен в ИМЕТ УрО РАН на рентгеновском дифрактометре марки XRD7000 (Shimadzu, Япония). Идентификацию фаз проводили с использованием базы данных PDF2 / ICDD-2012.

Гранулометрический состав порошка определен на лазерных дифракционных анализаторах частиц с использованием двух вариантов диспергирования. Десять навесок массой 10 мг были измерены при диспергировании в воде с добавкой спирта на лазерном анализаторе Analysette22 Compact (Fritsch GmbH, Германия) [21]. В сухом варианте на лазерном анализаторе HELOS/BR (Sympatec GmbH, Германия) оценивали гранулометрический состав порошка из навесок 500 и 1000 мг как среднее для трех измерений.

Гомогенизацию вещества проводили на смесителе-гомогенизаторе типа «вращающийся стол» диаметром 1800 мм с механически встряхивающимися ситами-сегментами (размер ячеек 1×1 мм) [22]. Однородность распределения элементов оценивали по величинам относительной погрешности неоднородности (V_n), которые были рассчитаны по измеренным интенсивностям спектральных линий макро- и микроэлементов согласно ГОСТ 8.531-2002⁸.

Для установления метрологических характеристик массовых долей элементов использовали способ межлабораторной аттестации (МЛА). Порядок проведения межлабораторной аттестации и статистическая обработка аналитических данных выполнены в соответствии с ГОСТ 5.532-2002⁹ после предварительного рассмотрения полученных результатов согласно процедурам, рекомендованным в нормативной документации ГОСТ ISO Guide 35-2015, ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002¹⁰,

⁸ ГОСТ 8.531-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

⁹ ГОСТ 5.532-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ.

¹⁰ ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002¹¹, ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ¹². Подтверждение достоверности массовых долей элементов, установленных по результатам МЛА как аттестованные, рекомендованные и информационные, проведено на основе применения балансовых моделей вещественного (минального) и элементного составов образца КВГ(Т).

Результаты и обсуждение

Минеральный состав

По данным оптико-минералогического и минералогического методов установлено, что основное вещество вольфрамового концентрата составляют минералы вольфрамитового ряда (вольфрамит, гюбнерит и ферберит, с преобладанием гюбнерита), а также шеелит и железистые минералы (магнетит и ильменит). (вольфрамит, гюбнерит и ферберит, с преобладанием гюбнерита), а также шеелит и железистые минералы (магнетит и ильменит). В небольшом количестве присутствуют рудные (пирит, галенит, сфалерит, халькопирит, молибденит, флюорит и др.) и нерудные (кварц, полевые шпаты, слюдяные агрегаты, циркон и др.) минералы.

Метод РКФА идентифицирует все минералы группы вольфрамитового ряда как «гюбнерит», поэтому пропорция

¹¹ ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике.

¹² ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов.

между массовыми долями вольфрамовых минералов весьма условна и может изменяться в широких пределах. Рудные и нерудные минералы не обнаружены методом РКФА, т. е. присутствуют в порошке СО в количествах существенно меньше предела обнаружения (<0,1 мас. %). Однако количество этих минералов необходимо учитывать при пересчете результатов химического анализа в миналы или конечные члены твердых растворов со сходным химическим составом. Качественным рентгенофазовым анализом дополнительно идентифицированы содержащиеся железо и титан минералы, такие как титано-магнетит и мангано-ильменит в количестве около 1-2 % мас. Рудные и нерудные минералы, массовые доли которых составляют первые проценты или близки к пределу обнаружения метода РКФА (0,1 % мас.), обычно распределены в материале СО неоднородно, что может привести к расширению интервалов погрешности (неопределенности) содержания, входящих в них элементов, таких как: Sn, Mo, Cu, Ag, Pb, Zn, Bi, Cd, S, F и др.

Гранулометрический состав

В табл. 4 представлены средние значения массовых долей отдельных размерных фракций частиц, полученные при измерении гранулометрического состава в вариантах сухого и водного со спиртом диспергирования порошка СО.

При использовании разных анализаторов массовая доля частиц крупностью < 0,08 мм составила 99,99 и 99,71 %, что полностью соответствует требованию к порошкам СО, когда фракция частиц размером менее 0,08 мм должна составлять более 75 % [22].

Таблица 4. Гранулометрический состав СО КВГ(Т)

Table 4. Particle-size distribution of the KVG(T) CRM

Средний размер класса (фракции) частиц, мкм	Массовая доля фракции, % отн.	
	Analysette 22 COMPACT	HELOS/BR
<10	Нет данных	78,56 ± 0,054
>10–25	91,7 ± 2,2	12,33 ± 0,038
>25–40	6,4 ± 1,4	4,91 ± 0,028
>40–63	1,8 ± 0,8	3,14 ± 0,052
>63–80	0,093 ± 0,099	0,77 ± 0,052
>80–100	0,004 ± 0,007	0,027 ± 0,017
>100–125	0,003 ± 0,004	0,010 ± 0,010
>125–140	0,006 ± 0,006	0

Массовая доля частиц размером менее 0,08 мм в порошке КВГ(Т) составила более 98%. Количество более крупных частиц (классы 63 ÷ 140 мкм) варьирует значительно (рис. 1), что может привести к увеличению массы представительной пробы и разбросу аналитических данных при определении содержаний ряда микроэлементов, которые входят в состав присутствующих минеральных фаз в количестве 2–5% (биотит, молибденит, галенит, халькопирит, сфалерит, циркон, флюорит и др.).

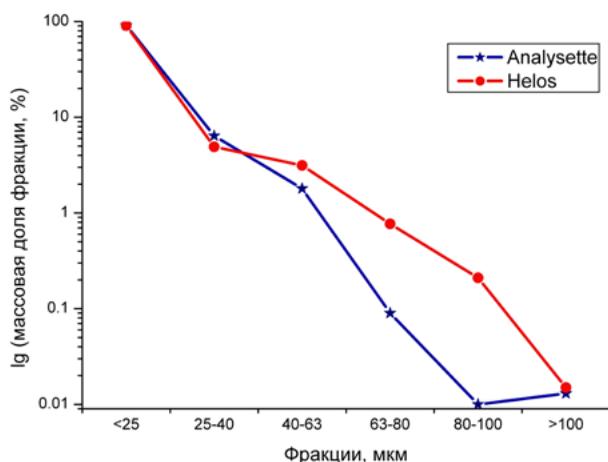


Рис. 1. Гранулометрический состав порошка КВГ(Т), измеренный на лазерных дифракционных анализаторах частиц Analysette 22 COMPACT и HELOS/BR

Fig. 1. Particle-size distribution of KVG(T) powder measured using laser diffraction particle size analyzers Analysette 22 COMPACT and HELOS/BR

Исследование гранулометрического состава порошка СО на лазерных анализаторах показало, что представительная проба соответствует массе не более 100 мг без дополнительного усреднения вещества СО. Однако за счет попадания более крупных частиц в аналитическую навеску увеличивается вероятность разброса аналитических данных при определении Al, Si, P, F, Mo, Pb, Cu, Bi, Zn, Zr, Sb, As, Cd и других микроэлементов.

Однородность и стабильность материала

Эксперимент по оценке гомогенности вещества заключался в расчете характеристик неоднородности распределения (V_H). Использовали измеренные интенсивности спектральных линий 17 элементов, до начала усреднения (нулевой цикл) и через несколько циклов перемешивания (усреднения). За один цикл принимали процесс, начинающийся подачей материала на механические сита, затем на смеситель и оканчивающийся снятием перемешанного вещества со стола. Отбор 5 проб весом по 4–5 г каждая проводили после 3, 5, 7, 10, 17, 19 и 21-го

циклов гомогенизации. Измерения интенсивности аналитических линий элементов выполняли по аттестованной методике прямого атомно-эмиссионного анализа порошков по способу вдувания-просыпки порошка в плазму дугового разряда ФР.1.31.2008.05150¹³. Для каждого элемента при расчете V_H использовали план однофакторного эксперимента ($p \times j$): 5 проб \times 10 измерений согласно ГОСТ 8.531-2002. Экспериментальные оценки V_H в зависимости от номера цикла приведены на рис. 2. Гомогенизацию признали удовлетворительной после 21 цикла усреднения, когда для большинства контролируемых элементов значения V_H снизились до постоянных величин и составили менее 10% отн.

Методика АЭС ФР.1.31.2008.05150 оперирует исходной навеской 0,150 г. Однако фактический коэффициент использования вещества для образования аналитического сигнала составляет около 70% или ~ 0,100 г. Поэтому при расчете погрешности от неоднородности (S_H) масса аналитической навески (M) совпадает с наименьшей представительной пробой $M_0 = M = 0,100$ г. Пример расчета относительной характеристики неоднородности (V_H) распределения кремния (эмиссионная линия Si 288,15 нм) в материале СО после 21 цикла гомогенизации показывает, что вещество СО удовлетворяет требованиям современных методов химического анализа, в том числе многоэлементных (табл. 5). Аналитическая навеска 0,100 г является удобной для перевода пробы в раствор, например, с помощью микроволнового автоклава разложения проб в смесях минеральных кислот.

Экспериментальное измерение интенсивности спектральных линий всех элементов невозможно было выполнить из-за ограниченного разрешения спектрального оборудования. Для таких элементов вклады погрешностей от неоднородности были рассчитаны по элементам-индикаторам, с которыми они образуют устойчивые минеральные ассоциации ГОСТ 8.531-2002. Экспериментальная оценка характеристики однородности распределения кальция (входит в состав флюорита, анортита и биотита) была приписана фтору и магнию; серебра (входит в рудные сульфидные минералы) – кадмию, цинку, сере; железа – ванадию и скандию (изоморфным примесям вольфрамит). Распределение Au экспериментально не исследовали. Экспериментальные и приписанные значения относительных характеристик однородности (V_H) для макро- и микроэлементов были использованы при расчете значений погрешности

¹³ Методика ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки. Определение массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом.

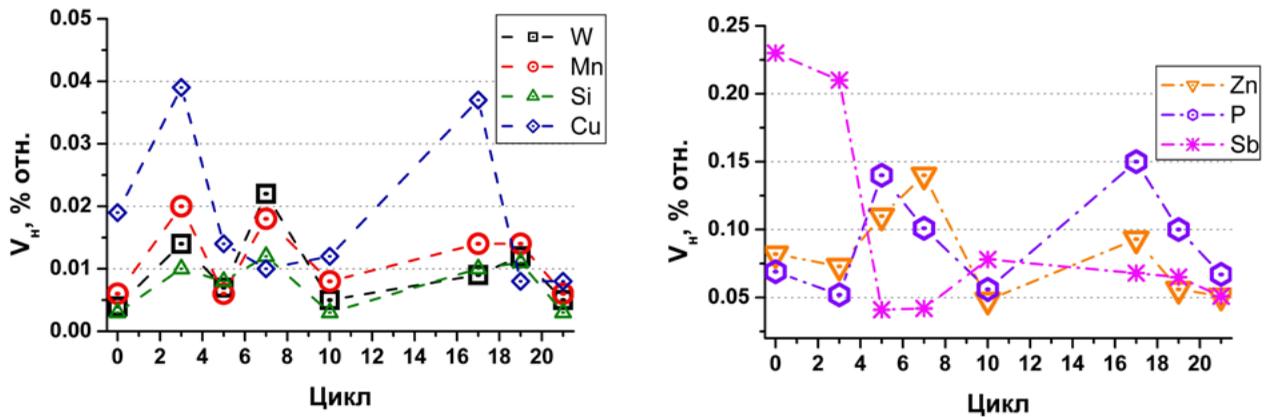


Рис. 2. Экспериментальные оценки характеристик однородности распределения (V_H) в материале вольфрамового концентрата W, Mn, Si, Cu, Zn, P и Sb в зависимости от номера цикла усреднения

Fig. 2. Experimentally estimated distribution homogeneity (V_H) of W, Mn, Si, Cu, Zn, P, and Sb in tungsten concentrate material depending on the number of the averaging cycle

Таблица 5. Оценка характеристики однородности распределения кремния в материале СО КВГ(Т)
Table 5. Homogeneity estimation of silicon distribution in KVG(T) material

Номер пробы (p)	Количество измерений (j)										Средний результат \bar{X}_n
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
21.1	304	310	301	312	304	307	304	300	301	300	304
21.2	295	306	306	300	301	299	303	308	303	297	302
21.3	300	308	307	305	305	296	300	297	307	295	302
21.4	298	303	301	305	301	305	301	305	297	303	302
21.5	300	292	304	296	307	298	303	299	301	299	300

Масса наименьшей представительной пробы, г	M	0,100
Масса анализируемой пробы, г	M_o	$M_o = M = 0,100$
Количество проб	p	5
Количество измерений	j	10
Среднее арифметическое всех результатов измерений	\bar{X}_n	302
Сумма квадратов SS_e	SS_e	772
Сумма квадратов SS_H	SS_H	97
Квадрат отклонений внутри проб	\overline{SS}_e	17
Квадрат отклонений между пробами	\overline{SS}_H	24
Характеристика однородности для относительных интенсивностей, вычисленная как $S_H' = \left[\frac{(\overline{SS}_H - \overline{SS}_e)}{5} \right]^{0.5}$ либо при $\overline{SS}_H < \overline{SS}_e$ как $S_H = (1/3) \cdot (SS_e)^{0.5}$ при условии, что масса аналитической и представительной навесок СО совпадают $M_o = M = 0,100$ г и $j = 10$;	S_H'	0,85
Относительная характеристика однородности	V_H	0,003
Установленное аттестованное значение, мас. %	A	2,03
Оценка характеристики однородности $S_H = A \cdot V_H$.	S_H	0,0061

от неоднородности (S_H) и включены в погрешности аттестованных и рекомендованных значений массовых долей элементов согласно ГОСТ 8.532-2002.

При выполнении эксперимента по оцениванию характеристик однородности распределения элементов в материале КВГ(Т) одновременно были получены эти же характеристики для материала межгосударственного стандартного образца состава вольфрамового концентрата МСО 1275:2006 (ГСО 1710–79) по схеме однофакторного эксперимента (матрица 2×26 для интенсивностей одних и тех же аналитических линий). Оценки V_H и S_H для МСО 1275:2006 оказались существенно больше по сравнению с аналогичными оценками для КВГ(Т) при близких или сопоставимых значениях интенсивностей 15 спектральных линий (рис. 3). Однородность распределения большинства элементов в КВГ(Т) оказалась лучше, чем в МСО 1275:2006, для которого срок годности материала определен до 40 лет. Это указывает на необходимость при длительном хранении дополнительно перемешивать вещество перед выполнением анализа.

Аттестованные и найденные результаты определения содержания W и Bi в МСО 1275:2006, полученные в условиях методики прямого атомно-эмиссионного анализа по способу полного испарения порошка в дуговом разряде СТП ИГХ-015–01 [23], сопоставимы и демонстрируют прослеживаемость при удовлетворительной погрешности измерений (табл. 6).

Опыт работы с порошковыми пробами вольфрамовых концентратов и руд свидетельствует о долговременной (более 20 лет) стабильности этих веществ, поэтому стабильность материала КВГ(Т) специально не исследовали, и погрешность от нестабильности вещества КВГ(Т) не включали в погрешность аттестованного значения при установлении массовых долей элементов. Так, стандартный образец вольфрамового концентрата SRM 277 (NIST, США), выпущенный в 1978 году, был пересмотрен через 25 лет в 2013 г. (табл. 1), его срок годности

установлен до 2045 года или 67 лет. По аналогии для КВГ(Т) срок годности назначен равным 20 лет или 1/2 срока годности МСО 1275:2006 и менее 1/3 SRM 277.

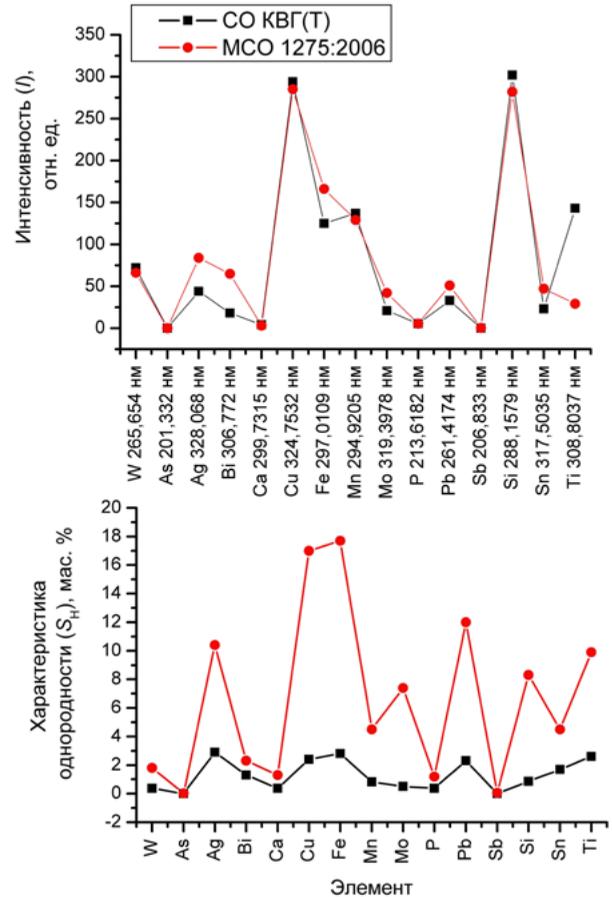


Рис. 3. Экспериментальные значения интенсивностей (I) и погрешностей от неоднородности (S_H) материала стандартных образцов вольфрамовых концентратов: КВГ(Т) и МСО 1275:2006 (ГСО 1710–79)

Fig. 3. Experimental values of intensities (I) and errors due to the material inhomogeneity (S_H) of tungsten concentrate CRMs: KVG(T) and MSO 1275:2006 (GSO 1710–79)

Таблица 6. Аттестованные и найденные содержания (мас. %) вольфрама и висмута в МСО 1275:2006 (ГСО 1710–79)

Table 6. Certified and determined tungsten and bismuth mass fractions (wt. %) in MSO 1275:2006 (GSO 1710–79)

Компонент / элемент	МСО 1275:2006 (ГСО 1710–79)		Расхождение	
	$C_{атт}$	$C_{найл.}$	фактическое	допустимое
WO ₃	71,6 ± 0,2	72,1 ± 2,3	0,5	0,8
Bi	0,146 ± 0,008	0,143 ± 0,015	0,003	0,004

Примечание. Найденное содержание W пересчитано на WO₃
 Note. The determined W mass fraction was converted to WO₃

Межлабораторная аттестация

На основании предварительной информации о содержании элементов в разрабатываемом СО состава вольфрамитогюбнеритового концентрата КВГ(Т) была составлена программа межлабораторной аттестации, которая включала перечень аттестуемых элементов, планируемый диапазон значений аттестуемых характеристик, рекомендации по выполнению измерений и представлению результатов. Однако по причине крайне сложного и нетривиального минерального состава в МЛА приняли участие только 13 лабораторий, в том числе аккредитованных на техническую компетентность в национальных системах аккредитации.

В эти лаборатории вместе с программой аттестации был разослан материал в количестве 0,10–0,20 кг. Аналитические данные (более 3000 элементо-определений) о содержании элементов в образце КВГ(Т) были получены в течение 2011–19 годов методами, имеющими разные физические основы и разнообразные варианты пробоподготовки вещества к измерениям (табл. 7). Вклад каждого метода представлен на рис. 4. Суммарный вклад многоэлементных методов (АЭС, МС-ИСП и РФС) превысил 70 %, при этом более 50 % пришлось на АЭС с разными источниками возбуждения атомов и способами пробоподготовки, что весьма характерно для современных металлургических предприятий. Однако большинство использованных

АЭС и РФС методик являются внутренними методиками предприятий, разработанными для других объектов и верифицированными при анализе стандартных образцов из табл. 3. Включение в поэлементные выборки данных, полученных при использовании этих многоэлементных нестандартизованных и не всегда валидированных методик, оказалось существенным препятствием при метрологической экспертизе. Хотя согласно ГОСТ ISO Guide 35–2015 при аттестации СО обработка только данных, полученных с использованием аттестованных методик, не обязательна. Опыт показывает, что нередко уникальный материал невозможно было бы

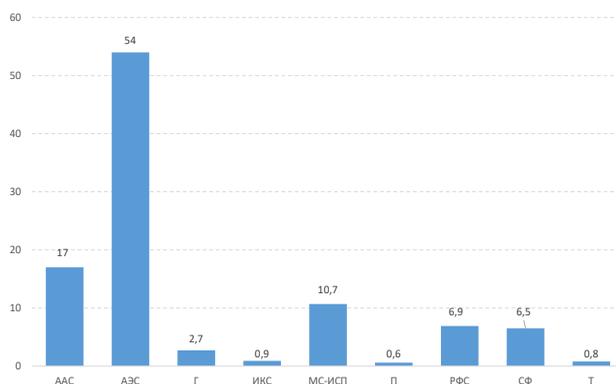


Рис. 4. Вклад аналитических методов в результаты МЛА, %
 Fig. 4. Contribution of analytical methods to the interlaboratory certification results, %

Таблица 7. Методы и методики химического анализа, использованные при МЛА

Table 7. Chemical analysis methods and techniques used in the interlaboratory certification

Шифр	Метод	Методика
1	Гравиметрия (Г)	ГОСТ 11884.1–78 НСАМ 3-Х НСАМ 120-Х НСАМ-163-Х НСАМ 340-Х МВИ О'zО'U № 343:2007 МВИ О'zО'U № 0593:2013
1.1	Пробирно-гравиметрический (ПрГ)	ФР.1.31.2010.07231 ИАЦ 43–2004 МА 117–2
2	Титриметрия (Т)	ГОСТ 11884.10–78 НСАМ 138-х МВИ О'zО'U № 0178.07:2002 (ред. 2012)

Продолжение табл. 7
Continuation of Tabl. 7

Шифр	Метод	Методика
2.1	Фототитриметрия (Т)	ГОСТ 11884.5–78
6	Потенциометрия (П)	МП ПМ УрО РАН
11	Спектрофотометрия (СФ)	ГОСТ 11884.3–78 ГОСТ 11884.4–78 ГОСТ 11884.5–78 ГОСТ 11884.6–78 ГОСТ 11884.9–78 ГОСТ 11884.13–78 МВИ О'zО'У № 0178.01:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 0178.02:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 0178.03:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 0178.04:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 0178.05:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'У № 299:2007 Методика ВСЕГИИ-1974 НСАМ 5-Х НСАМ 17-Х НСАМ 138-Х НСАМ 163-Х НСАМ 197-Х Инструкция № 02/2001 ИМЕТ УрО РАН
11.1	Фотоколориметрия (СФ)	ГОСТ 11884.1–78
14.3	Атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым разрядом, КХА (АЭС-ДР)	ФР.1.31.2008.05150 ФР.1.31.2015.20474 СТП ИГХ-004–08 СТП ИГХ-015–01
14.7	Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), химическая пробоподготовка – кислотное разложение, сплавление	ПНД Ф 16.1:2.3:3.11 НСАМ 478-ХС НСАМ 499-АЭС/МС ФР.1.31.2010.07431 ТОМС СТО АЦ 3.001-2011 ИАЦ-73–2011 МП ИЛ ОАО «ЗИЦентр» № 213-ИСП-2015 ИМЕТ УрО РАН НДП 01.07.539-2006 ИМЕТ УрО РАН Инструкция № 03/2005 ИМЕТ УрО РАН Инструкция № 04/2005

Окончание табл. 7
End of Table 7

Шифр	Метод	Методика
16	Атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС)	НСАМ 130-С НСАМ 155-ХС НСАМ 164-ХС НСАМ 172-С НСАМ 237-С НСАМ 238-Х НСАМ 341-ХС ФР.1.31.2005.01474 МВИ О'zО'U № 0178.08:2002 (ред. 2012) МВИ О'zО'U № 0501:2010
16.1	Атомно-абсорбционная спектрометрия с атомизатором «печь-пламя» (ААС)	ФР.1.31.2011.09402
17	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФС)	ФР.1.31.2005.01681 МП ИЗК СО РАН МП ИГХ СО РАН (в усл НСАМ 455-РС)
17.1	Приближенно-количественная рентгенофлуоресцентная спектрометрия (ПК РФС)	ПК РФС ИГХ СО РАН
19.2	Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), кислотное разложение	НСАМ 499-АЭС/МС СТБ 17.13.05-13-2010 / ISO 14869-1:2001 + СТБ ИСО 17294-2
23	Инфракрасная спектрометрия (ИКС)	ТОМС МП АЛ01/2011

аттестовать без привлечения результатов, полученных с использованием нестандартных аналитических подходов. В тоже время аттестация многоэлементных методик без наличия многоэлементных СО проблематична и весьма затратная задача.

Прослеживаемость результатов измерений массовых долей элементов, полученных в рамках МЛА, к единице СИ реализована посредством участия компетентных, в том числе аккредитованных на соответствие ГОСТ ИСО/МЭК испытательных лабораторий, применявших поверенные средства измерений, а также межгосударственные и национальные стандартные образцы состава вольфрамовых концентратов и руд (табл. 1 и 3).

Все лаборатории использовали методы элементного анализа, поэтому результаты представленные, в протоколах в виде оксидов элементов, были пересчитаны на индивидуальные химические элементы. Результаты аналитических методик, использующих навески от 10 до 50 мг, объединяли и усредняли до результата, характеризующего представительную массу пробы (~0,100 г). Этот прием был применен при объединении исходных данных прямых методик атомно-эмиссионной (14.3)

и атомно-абсорбционной (16.1) спектрометрии. Если результаты определения элементов в стандартных образцах, использованных в лабораториях для контроля правильности, указывали на присутствие относительной систематической погрешности более 1,5 % отн., выполняли корректировку исходных данных с целью исключения систематического расхождения. Данные для каждого элемента составляли в выборки по методам (методикам) анализа и лабораториям. Результаты сортировали в порядке возрастания от минимального C_{\min} до максимального C_{\max} согласно пп. 4.9–5.2 ГОСТ 8.532-2002. Для каждого элемента выборки отличались по числу лабораторий, по набору методов (методик), способам химической пробоподготовки и аналитическим навескам, использованным в лабораториях при получении результатов анализа.

Выборки полученных результатов по каждому элементу были проверены на межлабораторную совместимость для выявления выбросов (квазивыбросов) с помощью критериев Граббса и Кохрена, по ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 и ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Практически для всех элементов пометодные выборки данных

оказались небольшого объема (от одной до пяти методик). Проводили их объединение, если для пометодных выборок полученные значения F -статистик были менее табличных величин. Сравнение по критерию Стьюдента средних значений одного элемента, полученных разными аналитическими методами, нередко оказывалось некорректным из-за малых размеров пометодных выборок. Полученные в ходе МЛА данные для всех элементов были аналогично сгруппированы в выборки по лабораториям и методам (методикам) и оценены на межметодную совместимость.

Для каждого элемента оценивали статистические параметры (медиану M и среднее арифметическое C_{cp}) объединенной выборки. В случае симметричного распределения данных – рассчитывали аттестованные характеристики согласно ГОСТ 8.532-2002. В случае асимметричного распределения – применяли последовательное исключение результатов из общей выборки данных до получения симметричного распределения для усеченной выборки.

Погрешность аттестованного значения массовой доли элемента с учетом погрешности неоднородности оценивали по формуле

$$\Delta_{CO} = \sqrt{\Delta_A^2 + 4 \cdot S_H^2},$$

где Δ_A – характеристика погрешности МЛА; S_H – погрешность неоднородности. Значения Δ_{CO} округлены до количества знаков, как для аттестованного значения.

Условие аттестации элемента считалось достигнутым для Δ_{CO} при количестве данных в усеченной выборке $N \geq n \geq 8$ для результатов, полученных как минимум двумя аналитическими методами при значении $\Delta_{CO} \leq \Delta_d$, где Δ_d – абсолютная погрешность аттестованного значения (для элемента), равная значению допускаемой абсолютной погрешности воспроизводимости (d_{RL}), установленной в ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82 на методики определения отдельных элементов или компонентов в вольфрамовом концентрате. Если ГОСТ на определение элемента отсутствует, рассчитывали $\Delta_{CO} \leq \Delta_d = 1/3\sigma_{d,r}$, где $\sigma_{d,r}$ – интервальная оценка допустимого среднеквадратического отклонения результатов количественного химического анализа по ОСТ 41-08-212-04.

Содержания элементов, по которым выборки данных составили $N \geq n = 7 \div 5$, даны как рекомендованные (Р) и информационные (И) значения (рассчитанные $\Delta_{CO} \geq \Delta_d$). Для них указаны только медианы.

Результаты расчета метрологических характеристик проведены для всех элементов, по которым лаборатории-участники МЛА, представили данные (табл. 8). Для каждого элемента указаны:

– количество выборок аналитических результатов в полной (N) и усеченной (n) выборках: $N \geq n \geq 8$ – одно из необходимых условий аттестации (А) массовой доли элемента;

– минимальные и максимальные содержания в выборке (C_{min} и C_{max});

– медиана (M) и среднее значение ($C_{cp} = A$);

– абсолютная погрешность, характеризующая способ МЛА (Δ_A);

– относительная (V_H) и абсолютная (S_H) погрешности, обусловленные неоднородностью распределения элемента в материале СО;

– метрологические характеристики ($A \pm \Delta_{CO}$) и их статус аттестации массовой доли элемента: аттестованные (А), рекомендуемые (Р) и информационные (И) содержания;

– абсолютные допускаемые расхождения воспроизводимости на определение различных элементов соответствуют ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82, в том числе в пересчете из оксидов на элементы;

– допустимые значения погрешности аттестации по ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ ($\Delta_{CO} \leq \Delta_d = 1/3\sigma_{d,r}$), которые были использованы в случае, если на определение элемента или компонента отсутствует соответствующая методика в ранге ГОСТ.

Соответствие допустимых значений погрешности массовой доли аттестуемых элементов нормативам соответствующих ГОСТов считали приоритетным в числе перечисленных аттестационных критериев.

Для большинства лабораторий-участниц МЛА применение современных многоэлементных методов анализа, таких как атомно-эмиссионная спектрометрия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, оказалось пионерским решением. Стало очевидным, что анализ такого сложного объекта требует дополнительного изучения вариантов его пробоподготовки (открытое, автоклавное кислотное разложение или сплавление), предполагает выбор условий получения спектров, поиск аналитических линий, свободных от наложений линий вольфрама, способов учета спектральных помех и матричных влияний и т. д. Так, два из трёх результатов определения кальция при анализе КВГ(Т) титриметрическим методом по ГОСТ 11884.10–78 показали завышение в лабораториях, которые его использовали, и были исключены из рассмотрения при формировании усеченной выборки данных.

Для каждого элемента в табл. 8 указаны методы анализа и общее число результатов, представленных лабораториями и вошедших в усеченные выборки данных. Преимущественно данные для установления

Таблица 8. Результаты статистической обработки аналитических данных и нормативы воспроизводимости
Table 8. Results of the statistically treatment of the analytical data and reproducibility norms

Элемент / компонент	Единицы измерения	Число групп данных (выборок) по лабораториям и методам		Характеристики усеченной выборки						Погрешность межлабораторной аттестации
		исходные данные МЛПА	усеченная выборка	Общее число данных	Минимальное	Максимальное	Медиана	Среднее	Методы анализа (число данных, полученных указанным методом)	
										N
W	мас. %	16	11	69	45,01	47,86	46,09	46,15	Г(6), СФ(18), АЭС(33), РФС(11), МС-ИСП(3)	0,41
Ag	млн ⁻¹	9	8	50	6,09	10,83	7,60	7,59	ААС(36), АЭС(15), МС-ИСП(3)	0,6
Al	мас. %	12	10	57	0,6	0,86	0,74	0,72	СФ(12), АЭС(33), РФС(8), ААС(4)	0,06
As	млн ⁻¹	9	5	16	4,2	4,9	4,5	4,53	АЭС-ДР(4), АЭС-ИСП(10)	1,31
Au	млн ⁻¹	6	4	30	15,3	37,3	21,8	24,1	ПрААС(10), ААС(14), МС-ИСП(6)	17,7
B	млн ⁻¹	1	1	8	1,6	8,3	4,1	5,72	АЭС-ДР(8)	-
Ba	млн ⁻¹	2	2	8	<40	39,5	41	41,1	АЭС-ИСП(6), АЭС-ДР(2)	-
Be	млн ⁻¹	3	3	13	9,6	12,6	10,6	10,9	АЭС(6), МС-ИСП(7)	4,82
Bi	млн ⁻¹	9	7	47	59	95	74	73	АЭС(19), ААС(16), МС-ИСП(6), СФ(6)	15,8
Ca	мас. %	13	10	71	1,49	2,07	1,85	1,83	АЭС(43), ААС(14), РФС(8), СФ(6)	0,11
Ce	млн ⁻¹	1	1	6	22,9	24,8	23,4	23,6	АЭС-ИСП(8)	-
Cd	млн ⁻¹	7	7	46	3,21	6,63	4,1	4,0	16(23), АЭС(16), МС-ИСП(7)	0,74
Co	млн ⁻¹	5	5	24	9,3	32,2	15	14	АЭС(19), ААС(4), МС-ИСП(1)	3,36
Cr	млн ⁻¹	4	4	11	40,6	71,8	56	60	АЭС(6), ААС(4), МС-ИСП(1)	26,6
Cu	млн ⁻¹	15	14	79	32,4	67,5	54,8	54,7	ААС(43), АЭС(29), МС-ИСП(7)	4,00
Dy	млн ⁻¹	1	1	6	8,48	8,81	8,64	8,63	МС-ИСП(6)	-
Er	млн ⁻¹	1	1	6	9,66	10,01	9,81	9,83	МС-ИСП(6)	-
Eu	млн ⁻¹	1	1	6	1,47	1,54	1,48	1,49	МС-ИСП(6)	-
Ga	млн ⁻¹	1	1	1	2				АЭС-ДР(1)	-
Gd	млн ⁻¹	1	1	6	4,04	4,40	4,17	4,19	МС-ИСП(6)	-

Относительная погрешность от неоднородности	Абсолютная погрешность от неоднородности	Метрологические характеристики массовой доли элемента ($P=0.95$)		Допускаемая абсолютная погрешность воспроизводимости результатов, Δ_d ГОСТ			Допуск ОСТ 41-08-212-2004 МПР и Э	Статус аттестации массовой доли
		Среднее значение / Медиана*	Доверительные границы среднего значения					
0,0051	0,24	46,15	0,62	0,63	0,8	11884.1–78	-	A
0,031	0,76	7,59	0,76	ГОСТ отсутствует			0,78	A
0,014	0,01	0,72	0,067	ГОСТ отсутствует			0,068	A
0,046	0,21	4,5*	1,4	30	-	11884.6–78	0,89	P
-	-	24 / 22*	-	ГОСТ отсутствует			2,1	И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	11*	-	ГОСТ отсутствует			0,32	И
0,071	5,2	73	19	20	-	11884.13–78	12	A
0,012	0,02	1,83	0,12	0,29	0,4	11884.10–78	0,1	A
				0,21	0,3	11884.17–82		
								И
0,031	0,12	4	0,78	ГОСТ отсутствует			0,78	P
0,022	0,31	15*	-	ГОСТ отсутствует			2,72	И
0,022	1,3	56*	-	ГОСТ отсутствует			6,15	И
0,008	0,44	54,7	4,1	30	-	11884.8–78; 11884.14–82	11	A
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И

Продолжение табл. 8
Continuation of Tabl. 8

Элемент / компонент	Единицы измерения	Число групп данных (выборок) по лабораториям и методам		Характеристики усеченной выборки						Погрешность межлабораторной аттестации
		исходные данные МЛД	усеченная выборка	Общее число данных	Минимальное	Максимальное	Медиана	Среднее	Методы анализа (число данных, полученных указанным методом)	
										N
F	мас. %	2	2	28	0,311	0,311	0,311	0,311	П(16), АЭС(12)	0,0
Fe	мас. %	17	9	65	5,8	7,98	7,48	7,45	АЭС(27), ААС(26), СФ(8), РФС(4)	0,5
Hf	млн ⁻¹	1	1	6	2,21	3,45	3,15	3,02	АЭС-ИСП(6)	-
Ho	млн ⁻¹	1	1	6	2,21	2,30	2,24	2,25	МС-ИСП(6)	-
K	мас. %	2	2	7	0,014	0,28	0,134	0,105	РФС(1), АЭС-ИСП(6)	-
La	млн ⁻¹	1	1	6	9,22	10,16	9,595	9,66	АЭС-ИСП(6)	-
Li	млн ⁻¹	1	1	6	21,1	22,30	21,85	21,72	АЭС-ИСП(6)	-
Lu	млн ⁻¹	1	2	7	6,08	6,89	6,72	6,66	МС-ИСП(7)	-
Mg	мас. %	3	3	16	0,136	0,194	0,16	0,163	АЭС-ДР(8), АЭС-ИСП(8)	0,1
Mn	мас. %	14	10	59	11,21	12,8	11,65	11,69	АЭС(26), ААС(20), МС-ИСП(5), СФ(4), РФС(4)	0,38
Mo	млн ⁻¹	14	10	67	15,5	32,8	23,45	23,14	АЭС(33), СФ(8), РФС(8), МС-ИСП(8)	2,62
Na	мас. %	3	3	9	0,016	0,126	0,047	0,05	АЭС-ИСП(6), АЭС-ДР(2), РФС(1)	-
Nb	млн ⁻¹	4	4	16	232	582	362	384	АЭС(8), МС-ИСП(8)	326
Nd	млн ⁻¹	1	1	6	12,3	13,8	13,05	13,08	МС-ИСП(6)	-
Ni	млн ⁻¹	2	2	4	15	143	61,5	70,25	ААС(4), АЭС(3)	-
P	млн ⁻¹	9	5	17	87	134	121	116	СФ(11), АЭС(6)	39
Pb	млн ⁻¹	16	14	86	598	866	755	754	АЭС(38), ААС(33), РФС(9), МС-ИСП(6)	39
Pr	млн ⁻¹	1	1	6	2,94	3,17	3,05	3,06	МС-ИСП(6)	-
Rb	млн ⁻¹	1	1	6	28,4	30,3	29,35	29,42	АЭС-ИСП(6)	-
S	мас. %	14	12	73	0,14	0,229	0,167	0,167	ИКС(22), Г(18), АЭС(14), РФС(5), Т(4)	0,02
Sb	млн ⁻¹	6	6	22	4,0	14,0	9,1	9,9	ААС(14), МС-ИСП(8)	6,21

Относительная погрешность от неоднородности	Абсолютная погрешность от неоднородности	Метрологические характеристики массовой доли элемента ($P=0.95$)		Допускаемая абсолютная погрешность воспроизводимости результатов, Δ_d ГОСТ			Допуск ОСТ 41-08-212-2004 МПР и Э	Статус аттестации массовой доли
		Среднее значение / Медиана*	Доверительные границы среднего значения					
		A (Элемент)	Δ_{CO} (Элемент)	$d_{R,L}$ (Элемент)	$d_{R,L}$ (Оксид)	ГОСТ		
0,012	0	0,311	0,01	ГОСТ отсутствует			0.021	Р
0,022	0,16	7,5	0,6	ГОСТ отсутствует			0.14	Р
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
0,012	0	0,16*	0,1	ГОСТ отсутствует			0.13	И
0,006	0,07	11,69	0,41	0,39	0,5	11884.2–78	0,12	Р
0,079	1,83	23,1	4,5	40 для Mo > 50 млн ⁻¹		11884.9–78	4,5	А
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	360*	-	ГОСТ отсутствует			47,7	И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
0,067	7,8	120*	42	50	-	11884.4–78	18	И
0,035	26	754	66	100	-	11884.11–78; 11884.14–82	79	А
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
0,022	0	0,167	0,02	0,03	-	11884.5–78	0,015	А
0,051	0,5	9,9	6,29	30	-	11884.12–78	1,94	И

Окончание табл. 8
End of Table 8

Элемент / компонент	Единицы измерения	Число групп данных (выборок) по лабораториям и методам		Характеристики усеченной выборки						Погрешность межлабораторной аттестации
		исходные данные МЛА	усеченная выборка	Общее число данных	Минимальное	Максимальное	Медиана	Среднее	Методы анализа (число данных, полученных указанным методом)	
										<i>N</i>
Sc	млн ⁻¹	5	5	39	67,3	78,2	73,3	73,0	АЭС-ИСП(33), АЭС-ДР(6)	10,3
Si	мас. %	10	9	45	1,89	2,36	2	2,03	СФ(27), АЭС(14), РФС(4)	0,09
Sm	млн ⁻¹	1	1	6	3,23	3,41	3,31	3,31	МС-ИСП(6)	-
Sn	млн ⁻¹	8	8	46	165	424	308	306	АЭС(29), РФС(16), МС-ИСП(1)	83,1
Sr	млн ⁻¹	2	2	8	61,5	120	62,4	74,4	АЭС-ИСП(6), АЭС-ДР(2)	-
Ta	млн ⁻¹	1	1	1	4,36	4,36	4,36	4,36	МС-ИСП(1)	-
Tb	млн ⁻¹	1	1	6	0,95	1,02	1,01	1,0	МС-ИСП(6)	-
Te	млн ⁻¹	1	1	8	1,27	1,9	1,45	1,5	ААС «печь-пламя» (8)	-
Th	млн ⁻¹	1	1	6	2,10	2,28	2,17	2,17	МС-ИСП(6)	-
Ti	мас. %	13	9	64	3,38	4,29	3,98	3,9	АЭС(32), СФ(32)	0,31
Tl	млн ⁻¹	2	2	8	<3	2	2		МС-ИСП(6), АЭС-ДР(2)	-
Tm	млн ⁻¹	1	1	6	2,62	2,74	2,66	2,67	МС-ИСП(6)	-
U	млн ⁻¹	3	3	13	12,9	17,2	14,0	15,0	МС-ИСП(13)	6,33
V	млн ⁻¹	7	7	58	134	205	202	202	АЭС(39), СФ(12), МС-ИСП(7)	2,51
Y	млн ⁻¹	6	5	40	25,9	41,3	28	28	АЭС(39), МС-ИСП(1)	3,5
Yb	млн ⁻¹	1	1	6	30,2	31,2	30,9	30,8	АЭС-ИСП(6)	-
Zn	млн ⁻¹	12	7	37	184	347	207	206	АЭС(23), ААС(8), МС-ИСП(6)	25,7
Zr	млн ⁻¹	3	3	17	108	571	220	300	АЭС(11), МС-ИСП(6)	707
H ₂ O ⁻	мас. %	3	3	12	0,105	0,268	0,17	0,18	Г(12)	0,27
H ₂ O ⁺	мас. %	1	1	4	0,44	0,5	0,47	0,47	Г(4)	0,46

Примечание. Жирным шрифтом выделены элементы, для которых установлены аттестованные метрологические характеристики, т. к. $\Delta_{Co} \leq \Delta_{дгост} = d_{R,L}$ или $\Delta_{Co} \leq \Delta_{дост} = 1/3 \sigma_{д.г.}$ * Значения медиан округлены в большую сторону, т. к. составили соответственно (млн⁻¹): Р 116 и Sb 9,9.

Note. Bold font indicates elements for which certified metrological characteristics are established, i. e., $\Delta_{CRM} \leq \Delta_{perm GOST} = d_{R,L}$ or $\Delta_{CRM} \leq \Delta_{perm OST} = 1/3 \sigma_{perm, r.}$ * The median values are rounded up; they amounted to 116 ppm P and 9,9 ppm Sb, respectively.

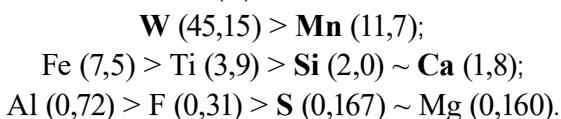
Относительная погрешность от неоднородности	Абсолютная погрешность от неоднородности	Метрологические характеристики массовой доли элемента ($P=0.95$)		Допускаемая абсолютная погрешность воспроизводимости результатов, Δ_d ГОСТ			Допуск ОСТ 41-08-212-2004 МПР и Э	Статус аттестации массовой доли
		Среднее значение / Медиана*	Доверительные границы среднего значения					
0,022	1,61	73	11	ГОСТ отсутствует			14,3	Р
0,003	0,01	2,03	0,09	0,093	0,2	11884.3–78	0,12	А
-	-	-	-	-	-	-		И
0,051	16	306	89	200	-	11884.7–78	37	А
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
0,018	0,07	3,9	0,34	ГОСТ отсутствует			0,12	Р
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	-	-	-	-	-		И
-	-	14*	-	ГОСТ отсутствует			0,43	И
0,22	4,4	202	9,2	ГОСТ отсутствует			24,16	А
0,006	0,17	28	3,5	ГОСТ отсутствует			0,71	Р
-	-	-	-	-	-	-		И
0,014	2,9	206	26	ГОСТ отсутствует			27	А
-	-	220*	-	ГОСТ отсутствует			35,3	И
-	-	0,17*	-	H ₂ O < 2 мас. %		213–83	0,14	И
0,48	0,5	0,44	-				0,47	И

аттестованных и рекомендованных характеристик элементов получены 3–4 методами анализа с широкими вариациями методик и использованного поверенного аналитического оборудования.

Исключением явилось оценивание метрологических характеристик массовой доли фтора. Результаты были получены только двумя методами. Однако их физико-химические и физические основы принципиально отличаются. Использованный метод Методика НСАМ № 189-Х¹⁴ потенциометрии предусматривает переведение проб в раствор и измерение изменения электрического потенциала на ион-селективном электроде. Методика ФР.1.31.2015.20474¹⁵ атомно-эмиссионного анализа основана на введении порошковой пробы и спектроскопического буфера в плазму дугового разряда, где происходит химическая реакция образования молекулы СаF. Определение содержания фтора проводят при регистрации и обработке интенсивности молекулярной полосы в эмиссионных спектрах с использованием многомерной градуировки. Присутствие фтора в вольфрамовых концентратах обусловлено магматическими процессами образования вольфрамовых руд. Определять фтор необходимо для оптимизации условий их технологического передела.

Установление массовой доли олова оказалось проблематичным из-за сложностей химической пробоподготовки. Однако получен существенный фактической запас погрешности $\Delta_{\text{Co}} = 0,0095$ для усеченной выборки из 6 групп данных (46 результатов получены методами АЭС, РФС и МС-ИСП в 4-х лабораториях) при допустимом расхождении 0,0200. Поэтому установлена массовая доля олова 0,0307 мас. %.

Макроэлементы, которые оценены в материале СО КВГ(Т), представлены следующими средними значениями массовых долей (%):



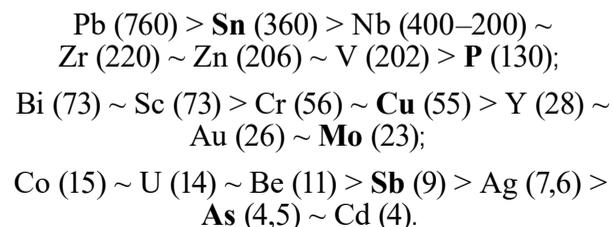
Допустимые нормы воспроизводимости результатов установлены в ГОСТах только на массовые доли пяти элементов – **W, Mn, Si, Ca и S** (выделены жирным

¹⁴ НСАМ № 189-Х. Ионметрическое определение фтора в минеральном сырье.

¹⁵ Методика ФР.1.31.2015.20474. Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки.

шрифтом). Для других элементов использованы нормативы допусков по ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ.

Содержания микроэлементов, нормируемых в марке КВГ(Т) и установленных при межлабораторных исследованиях, представлены рядами (млн⁻¹):



Из списка микроэлементов табл. 8 в соответствии с ГОСТ 213–83 нормируются содержания только шести элементов – **Sn, P, Cu, Mo, Sb и As** (выделены жирным шрифтом). Метрологические характеристики массовых долей **Mn, Fe и Ti** аттестовать оказалось невозможно, несмотря на наличие большого количества данных, полученных многими методами в разных лабораториях. Нормативы их содержаний для вольфрамовых концентратов отсутствуют, а допуски по ОСТ не отражают особенностей состава вольфрамовых концентратов и трудности их анализа. В табл. 8 также представлены рекомендуемые средние содержания элементов, в том числе **Fe, Mn, Sc, Ti и Y**, и их погрешности. Для достаточно высокого содержания золота погрешность неоднородности его распределения в материале не оценивали, поэтому невозможно было рассчитать суммарную погрешность среднего значения. Элементы, для аттестации которых оказалось недостаточно согласованных исходных данных, приведены в статусе информационных (табл. 8). Полученные результаты определения фосфора малочисленны и противоречивы – от < 0,002 до 0,1135 мас. %, что не позволяет провести их статистическую обработку. Методики определения сурьмы и мышьяка также имеют неудовлетворительные пределы обнаружения и недостаточно селективны. Содержания **P, As и Sb** указаны качественно, как присутствующие менее установленных медианных значений.

При выполнении МЛА некоторые лаборатории определили в образце КВГ(Т), используя многоэлементные методы анализа с предварительным переведением пробы в раствор (табл. 8): АЭС-ИСП – **Li, K, Na, Rb, Ba, Sr, Ce, La, Y, Zr и Hf**; МС-ИСП – **Dy, Er, Eu, Gd, Ho, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb, U, Ta, Tl и Zr**; а также прямые методы без химической пробоподготовки АЭС-ДР – **B, Be, Na, Ba, Sr, Ga, Ni, Co, Zr и Tl**; ААС «печь-пламя» – **As, Cd, Bi, Sb и Te**. Полученные результаты демонстрируют реальные возможности многоэлементного анализа сложных объектов этими методами.

В результате проведенных работ подготовлен и исследован материал стандартного образца состава концентрата вольфрамитогюбнеритового (твердосплавного) марки КВГ(Т), для которого в ходе межлабораторной аттестации установлены метрологические характеристики 10 элементов и разработана техническая документация. Тип СО с регистрационным номером ГСО 11541–2020¹⁶ утвержден приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 1122 от 29.06.2020 г. (Свидетельство RU.T.04.442.F № 6641) и включен в Федеральную государственную информационную систему Росстандарта (ФГИС «Аршин»). ГСО 11541–2020 внесен в Реестр СО КОOMET под номером СО КОOMET 0116–2020-RU и допускается к применению без ограничений в Беларуси, Болгарии, Казахстане, Словакии и Узбекистане.

Достоверность результатов аттестации

Достоверность результатов аттестации ГСО 11541–2020 состава вольфрамитогюбнеритового концентрата была оценена с использованием минимального анализа (табл. 9), т. е. по установленным содержаниям химических элементов рассчитали формульные составы минералов, присутствие и количество которых было установлено в ходе минералогических и рентгеноструктурных исследований. Рассчитанная по балансовой модели сумма минеральных фаз оказалась близка к 100 %, подтверждающая надёжность минералогического анализа.

Аналогично вещественному составу были составлены элементные балансовые модели для двух образцов вольфрамовых концентратов: ГСО КВГ(Т) и SRM 277 (табл. 10). Суммы составили 96,46 и 98,81 %. Отличие в 2,3 %, вероятно, связано с тем, что в результатах определения W методами, которые использовали перед анализом кислотное разложение пробы КВГ(Т), не удалось систематическое занижение учесть полностью. Данные контроля правильности определения W в образцах вольфрамовых руд (табл. 4) были ниже аттестованного значения в среднем на 1–2 мас. %. Таким образом, из-за опасений лабораторий показать некомпетентность при анализе сложного объекта в результаты определения элемента основы, а, следовательно, в оценки его метрологических характеристик, оказалось включено «влияние человеческого фактора» [24]. Тем не менее, незначительное отличие сумм содержания элементов в образцах КВГ(Т) и SRM 277, согласно требованиям, к погрешностям результатов III категории

точности Классификации ОСТ 41-08-212-2004, свидетельствует об удовлетворительной надёжности установленных оценок содержания элементов.

Ограниченность применения балансовых моделей для оценки достоверности аттестованного химического состава многоэлементных стандартных образцов обусловлена отсутствием необходимой и достаточной аналитической информации о вещественном и элементном составе образцов-кандидатов в СО. Такой подход не предусмотрен нормативной документацией по разработке СО, и поэтому нередко сумма макро- и микроэлементов в стандартных образцах оказывается существенно выше 100 мас.%. К причинам этого также относится некорректная запись массовых долей макроэлементов в виде оксидов, несмотря на то, что в большинстве СО для геоанализа даже массовая доля валового кислорода не определена, не говоря о том, что формы Na_2O , K_2O , P_2O_5 и оксиды других элементов нестабильны в природных условиях. Исходя из закона сохранения массы, балансовая модель для результатов полного химического анализа с учетом погрешности измерений, т. е. сумма массовых долей компонентов, если определены все компоненты, содержание которых в пробе выше 0,01 мас. %, должна составлять $99,9 \pm 0,8$ мас. % согласно ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ. Поэтому выполненная оценка достоверности установленных массовых долей элементов (табл. 9 и 10) позволяет рассматривать ГСО 11541–2020 как материальную модель [18, 19] вольфрамового концентрата, которая обеспечивает хранение и передачу единиц величин массовых долей элементов при поверке и калибровке средств измерений, в целях получения надёжных данных о химическом составе объектов анализа – продуктов современных технологий в металлургии специальных сплавов, горнодобывающей и химической промышленности.

Однако нужны ли такие детально изученные многоэлементные стандартные образцы хотя бы для научных исследований? Пожалуй, не нужны. В научных журналах достаточно много публикаций по определению 1–2 элементов или ограниченного списка элементов с использованием многоэлементных методов, таких как АЭС-ИСП и РФС. Например, методом АЭС-ИСП определяют только кремний [25], бор [26] или вольфрам [27]. Конечно, в анализе сложных объектов такие применения многоэлементных методов тоже нужны. В перечисленных статьях убедительно продемонстрированы улучшение точности результатов определения как примесей, так и основного компонента, снижение нижней границы определения аналитов, несмотря на то, что преимущество методов – многоэлементность – утрачено

¹⁶ ГСО 11541–2020 Стандартный образец состава концентрата вольфрамитогюбнеритового (твердосплавного) марки КВГ(Т).

Таблица 9. Балансовая модель по данным минералогического, рентгенофазового анализов и расчетных миналов по данным МЛА

Table 9. Balance model using data on mineralogical and X-ray phase analysis and endmembers obtained in the interlaboratory certification

Минерал		Формула	Массовая доля минерала, %	
			РКФА	Минальный анализ
Вольфрамит	Вольфрамит	(FeMn)WO ₄	75,2–87,4	15
	Гюбнерит	MnWO ₄		51
	Ферберит	FeWO ₄		8
Шеелит	Шеелит	CaWO ₄	6,5–8,3	7
Ильменит	Ильменит	FeTiO ₃	3,2–8,4	6,75
	Мангано-ильменит	Fe _{0,8} Mn _{0,2} TiO ₃		1
Гематит	Магнетит	Fe ₂ O ₃	0,1–4,8	1
	Титано-магнетит	Fe ₂ TiO ₄		2
Силикаты	Кварц	SiO ₂	1,2–4,7	2,5
	Анортит	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1,0–1,8	3
	Биотит	K (Mg, Fe, Ti) ₃ [Si ₃ AlO ₁₀][OH, F] ₂	~2	2
Рудные минералы	Молибденит*	MoS ₂	не обнаружены	0,1
	Галенит*	PbS		0,1
	Халькопирит*	CuFeS ₂		0,1
	Пирит*	FeS ₂		0,1
	Сфалерит*	ZnS		0,1
Нерудные минералы	Флюорит*	CaF ₂		0,1
	Циркон*	ZrO ₂		0,1
Сумма				99,48

Примечание. * – минералы установлены оптико-минералогическим и минераграфическим методами.

Note. * – minerals were identified using optic mineralogical and mineralogical methods.

Таблица 10. Содержания элементов / компонентов (мас.%) в образцах вольфрамовых концентратов GSO 11541 KBГ(T) и SRM 277

Table 10. Mass fractions of elements/components (wt.%) in tungsten concentrate reference materials GSO 11541 KVG(T) and SRM 277

Элемент / компонент	GSO 11541 KBГ(T)	SRM 277
	Данные МЛА	Содержание по сертификату
W	46,15 ± 0,62	53,53 ± 0,10
Ag	0,000759 ± 0,000076	
Al	0,72 ± 0,07	

Продолжение табл. 10
Continuation of Tabl. 10

Элемент / компонент	ГСО 11541 КВГ(Т)	SRM 277
	Данные МЛА	Содержание по сертификату
As	0,00045 ± 0,00014	0,0120 ± 0,0076
Au	0,0022	
B	0,0004	
Be	0,0011	
Bi	0,0073 ± 0,0019	0,05
Ca	1,83 ± 0,12	0,38 ± 0,22
Cd	0,00040 ± 0,00008	
Co	0,0015	
Cr	0,0056	
Cu	0,0055 ± 0,0004	0,014
F	0,311 ± 0,010	
Fe	7,5 ± 0,6	7,47 ± 0,92
K + Na + Li + Rb	0,1951	
Mn	11,7 ± 0,4	10,2 ± 1,7
Mg + Ba+ Sr	0,1795	
Mo	0,0023 ± 0,0005	0,0598 ± 0,0430
Nb	0,0362	1,018 ± 0,078
Ni	0,0067	
O	20,86*	22,0 ± 1,3
P	<0,012	0,034 ± 0,018
Pb	0,0754 ± 0,0066	0,0676 ± 0,0086
S	0,167 ± 0,020	0,2668 ± 0,0092
Sb	<0,001	<0,01
Sc	0,0073 ± 0,0011	
Si	2,03 ± 0,09	0,842 ± 0,032
Sn	0,0306 ± 0,0089	0,53 ± 0,14
Ta	0,00044	0,14
Te	0,000145	
Th	0,00022	

Окончание табл. 10
End of Table 10

Элемент / компонент	ГСО 11541 КВГ(Т)	SRM 277
	Данные МЛА	Содержание по сертификату
Ti	3,90 ± 0,34	2,20 ± 0,38
∑РЗЭ	0,0113	
V	0,0202 ± 0,0009	
U	0,0014	
Y	0,0028 ± 0,0004	
Zn	0,0206 ± 0,0026	
Zr	0,022	<0,8
Вода	0,64	
Сумма массовых долей	96,46	98,81

Примечание. Массовые доли аттестованных элементов выделены жирным шрифтом; * содержание кислорода рассчитано по миналам минералов. Пустые клетки – нет данных.

Note. The mass fractions of certified elements are in bold; * oxygen content is calculated using the endmembers of minerals. Empty cells indicate absence of data.

и не используется, т. к. в таких методиках аргоновая плазма горит для каждого анализата в отдельности. Хорошо, когда в производственной сфере работают высококвалифицированные аналитики, которые понимают и используют преимущества многоэлементных аналитических методов, хотя бы для увеличения производительности труда. Так, в аналитических службах Новолипецкого и Западно-Сибирского металлургических комбинатов – гигантов российской металлургии – исследуют возможности современных многоэлементных методов АЭС-ИСП и РФС и разрабатывают методики анализа от сырья до готовой продукции. К сожалению, методики этих предприятий аттестованы для одновременного определения только 10–17 элементов.

Почему многоэлементные методы (АЭС-ИСП и др.), заявляемые на одновременное определение 50–70 элементов, «не справляются» в реалиях с практическими задачами? Вероятно, это тема для фундаментальных исследований уже в рамках аналитической химии, а не аналитической службы. В работе [28] показано, что основными причинами отказа от одновременного многоэлементного анализа сложных объектов являются нелинейные процессы возбуждения и излучения атомов элементов в плазменных разрядах (ИСП, дуга и др.) в условиях одновременной регистрации и обработки очень слабых и очень больших аналитических сигналов. Классические варианты линейной

регрессии (одномерные градуировки) для этих условий не справляются с решением прямых и обратных задач химического анализа. Поэтому будущее за многомерными градуировками, которые за счет учета матричных и спектральных влияний при одновременной регистрации аналитических сигналов элементов основы и примесей обеспечат повышение точности результатов многоэлементного химического анализа сложных по составу объектов методами атомно-эмиссионной, рентгенофлуоресцентной и масс-спектрометрии. Кроме этого, применение ГСО 11541–2020 способно обеспечить расширение возможностей многоэлементных методов анализа материалов с высоким содержанием вольфрама за счет идентификации и учета полиатомных помех в методиках МС-ИСП, матричных влияний и спектральных наложений в методиках АЭС-ИСП, АЭС-ДР, РФС, а также совершенствование способов химической пробоподготовки (кислотное разложение в автоклавах и сплавление) перед измерением для одно- и многоэлементных методик.

Заключение

Разработан многоэлементный СО состава вольфрамового концентрата ГСО 11541–2020 – КВГ(Т), в котором аналитическими методами с разными химическими и физическими основами определены содержания 60 элементов, влаги и внутримолекулярной воды.

Аттестованы массовые доли 10 элементов (W, Al, Ca, S, Si, Ag, Cu, Mo, Pb, Sn) и рекомендованы массовые доли 11 элементов (F, Fe, Mn, Ti, As, Bi, Cd, Sc, V, Y, Zn). Достоверность полученных данных подтверждена балансowymi моделями вещественного и элементного составов.

ГСО 11541–2020 имеет более высокий информационный потенциал по сравнению с импортными стандартными образцами и представляет интерес для актуальных научных исследований по изучению процессов химического разложения веществ аналогичного состава, количественной оценки влияния матрицы и вклада спектральных помех в аналитические сигналы, измеряемые в одно- и многоэлементных методиках с разными физическими принципами.

Вещество сертифицированного многоэлементного стандартного образца можно использовать для любых операций аналитического процесса, таких как: разработка и верификация высокопроизводительных многоэлементных методик АЭС-ИСП, АЭС-ДР, РФС и др., аналитический контроль и сертификация готовой продукции в испытательных лабораториях горнодобывающей, металлургической и химической промышленности.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность аналитикам и руководителям испытательных лабораторий, которые принимали участие в межлабораторной аттестации ГСО 11541–2020 состава вольфрамито-гюбнеритового концентрата (твердосплавного) КВГ(Т):

– Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований», РФ, г. Иркутск

– Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт метрологии» (БелГИМ), Отдел испытаний пищевой и сельскохозяйственной продукции, Республика Беларусь, г. Минск

– Товарищество с ограниченной ответственностью «Центргеоланалит», Испытательный центр, Республика Казахстан, г. Караганда

– Открытое акционерное общество «Иргиредмет» (АО «Иргиредмет»), Испытательный аналитический центр, РФ, г. Иркутск

– Федеральное государственное унитарное геологическое предприятие «Институт минералогии и геохимии редких элементов» (ФГУГП ИМГРЭ), ОНПАР, РФ, г. Москва

– Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский и проектный институт «Технологии обогащения минерального сырья» (ООО НИИПИ «ТОМС»), РФ, г. Иркутск

– Государственное предприятие «Республиканский аналитический центр», РФ, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ

– Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт земной коры Сибирского отделения Российской академии наук, Аналитический центр, г. Иркутск

– Закрытое акционерное общество «Закаменск», Пробирно-аналитическая лаборатория, РФ, Республика Бурятия, г. Закаменск

– Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, РФ, г. Екатеринбург

– Акционерное общество «Западно-Сибирский испытательный центр», РФ, г. Новокузнецк

– INTERTECH Corp., Официальный представитель концерна Thermo Scientific в России, РФ, г. Новосибирск

– Государственный комитет по геологии и минеральным ресурсам Республики Узбекистан. Государственное предприятие «Центральная лаборатория», Республика Узбекистан, г. Ташкент.

Acknowledgments

The authors express their deep gratitude to the analysts and heads of testing laboratories who participated in the interlaboratory certification of GSO 11541–2020 for the composition of wolframite-hubnerite concentrate (hard-alloyed), KVG(T):

– A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS), Shared Use Center for Isotopic and Geochemical Researches, Irkutsk, Russian Federation

– Belarusian State Institute of Metrology (BelGIM), Department of Food and Agricultural Product Testing, Minsk, Republic of Belarus

– «Tsentrgeolanalit» Testing Center, Karaganda, Republic of Kazakhstan

– Irgiredmet, Testing Analytical Center, Irkutsk, Russian Federation

– Institute of Mineralogy, Geochemistry and Crystallochemistry of Rare Elements (IMGRE), Department of Research and Production Analysis, Moscow, Russian Federation

– Limited Liability Company «Scientific Research and Design Institute «Technologies of mineral processing» (LLC NIPI «ТОМС»), Irkutsk, Russian Federation

– Republican Analytical Center, Ulan-Ude, Republic of Buryatia, Russian Federation

– Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Analytical Center, Irkutsk, Russian Federation

– Zakamensk JSC, Fire assay laboratory, Zakamensk, Republic of Buryatia, Russian Federation

– Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

– West Siberian Testing Center, Novokuznetsk, Russian Federation

– INTERTECH Corp., an official representative of Thermo Scientific in Russia, Novosibirsk, Russian Federation

– State Committee for Geology and Mineral Resources of the Republic of Uzbekistan, State-owned enterprise «Central Laboratory», Tashkent, Republic of Uzbekistan.

Вклад соавторов: Авторы статьи внесли равноценный вклад в данную работу и декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с содержанием настоящей статьи.

Contribution of the authors: The authors of the article made an equal contribution to this work; and declare the absence of obvious and potential conflicts of interest related to the content of this article.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interests: The author's states that she has no potential conflict of interest in relation to the study in this paper.

Финансирование: Материал статьи частично подготовлен в рамках государственного задания ИГХ СО РАН проект № 0284-2021-0005.

Funding: The material of the article was partially prepared within the framework of the IGC SB RAS state task № 0284-2021-0005.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Рынок вольфрама 2023 // Группа анализа рынков сырья, металлов и продукции : [сайт]. URL: https://www.metalresearch.ru/tungsten_market.html (дата обращения 19.02.2024).
2. Боярко Г. Ю. Обзор мирового рынка вольфрама. Часть 2. Товарные потоки сырьевых вольфрамовых продуктов // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2023. Т. 334, № 5. С. 37–53. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/5/3909>
3. Егорова И. В., Лаптева А. М. Прогноз добычи минерального сырья и обеспеченность мировой экономики его ресурсами // Руды и металлы. 2019. № 3. С. 4–11. <https://doi.org/10.24411/0869-5997-2019-10018>
4. Аналитический контроль вторичного металлсодержащего сырья / Ю. А. Карпов [и др.] // Цветные металлы. 2015. № 12. С. 36–41. <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.12.06>
5. Archer M., McCrindle R. I., Rohwer E. R. Analysis of cobalt, tantalum, titanium, vanadium and chromium in tungsten carbide by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2003. Vol. 18, № 12. P. 1493–1496. <https://doi.org/10.1039/b310482f>
6. Черникова И. И., Остроухова У. А., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка в анализе ферровольфрама, силикокальция и ферробора методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 2. С. 11–17. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-2-11-17>
7. Совершенствование пробоподготовки при анализе ферросплавов методом АЭС-ИСП / И. И. Черникова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 5. С. 11–17. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-5-11-17>
8. Разработка методики анализа вольфрамсодержащего шлама методом АЭС-ИСП / А. В. Вячеславов [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85, № 3. С. 20–25. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-3-20-25>
9. Simultaneous improvement of efficiency and lifetime of quantum dot light-emitting diodes with a bilayer hole injection layer consisting of PEDOT: PSS and solution-processed WO₃ / L. Chen [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. Vol. 10, № 28. P. 24232–24241. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00770>
10. Tungsten injector for scrape-off layer impurity transport experiments in the Tore Supra tokamak / M. Kočan [et al.] // Review of Scientific Instruments. 2013. Vol. 84, № 7. P. 073501. <https://doi.org/10.1063/1.4812341>
11. Combined flame and electrodeposition synthesis of energetic coaxial tungsten-oxide/aluminum nanowire arrays / Z. Dong [et al.] // Nano Letters. 2013. Vol. 13, № 8. P. 4346–4350. <https://doi.org/10.1021/nl4021446>
12. Experimental analysis about the evaluation of tungsten carbide-bur, piezoelectric and laser osteotomies / D. De Santis [et al.] // Minerva Stomatol. 2013. Vol. 62, Suppl 8. P. 9–17.
13. Анфилатова О. В. Реестр межгосударственных стандартных образцов состава и свойств веществ и материалов государств – участников соглашения // Стандартные образцы. 2011, № 2. С. 72–95.
14. Актуальные вопросы аналитической службы геологической отрасли // Материалы научно практического семинара, 13 февраля 2012 г. / Отв. редактор И. Б. Турамуратов, Госкомгеологии РУз, ГП Центральная лаборатория. Ташкент: Изд-во Extremum-Press, 2013. 136 с.
15. Friedman G. M. Chemical analysis of rocks with the petrographic microscope // The American Mineralogist, 1960. V. 45, № 1–2. P. 69–78.

16. Heier K. S. Estimation of the chemical composition of rocks // *The American Mineralogist*. 1961. Vol. 45, № 5–6. P. 728–732.
17. Fleischer M., Stevens R. S. Summary of new data on rock samples G-1 and W-1. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(62\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(62)90103-5)
18. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения (обзор) // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72, № 2. С. 99–118. <https://doi.org/10.7868/s0044450217020141>
19. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // *Журнал аналитической химии*. 2021. Т. 76, № 2. С. 99–123. <https://doi.org/10.31857/s0044450221020146>
20. Bruker AXS. Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data : User's Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS, 2008. 72 p.
21. Fritsch GmbH. Laser Particle Sizer ANALYSETTE22 COMPACT: User's Manual. Manufacturers of Laboratory Instruments, Germany: Fritsch GmbH, 2000. 102 p.
22. Лонцих С. В., Петров Л. Л. Стандартные образцы состава природных сред. Новосибирск: Наука сибирское отделение, 1988. 277 с.
23. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Дуговой атомно-эмиссионный анализ для исследования геохимических объектов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1 (II). С. 14–24.
24. Kuselman I., Pennecchi F., Fajgelj A., Karpov Y. Human errors and reliability of test results in analytical chemistry // *Accreditation and Quality Assurance*. 2013. Vol. 18, № 1. P. 3–9. <https://doi.org/10.1007/s00769-012-0934-y>
25. Определение оксида кремния в рудном сырье методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / А. В. Майорова [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79, № 12. С. 9–15.
26. Евдокимова О. В., Печищева Н. В., Шуняев К. Ю. Выбор условий определения бора в шлаках методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82, № 8. С. 5–12.
27. Разработка методики ИСП-АЭС определения вольфрама в ферровольфраме с использованием термодинамического моделирования / А. В. Майорова [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18, № 2. С. 136–149. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2014.18.2.002>
28. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Этапы развития дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии в приложении к анализу твердых геологических образцов // *Аналитика и контроль*. 2021. Т. 25, № 4. С. 280–295. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>

REFERENCES

1. Tungsten Market 2023. International Metallurgical Research Group. November 01, 2023. Accessed February 19, 2024. (In Russ.). https://www.metalresearch.ru/tungsten_market.html.
2. Boyarko G. Y. Overview of the global tungsten market. Part 2. Commodity flows of raw tungsten products. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University-Geo Assets Engineering*. 2023;334(5):37–53. (In Russ.). <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/5/3909>.
3. Egorova I. V., Lapteva A. M. Forecast for mineral production and mineral resource sufficiency for global economy. *Ores and Metals*. 2019;(3):4–11. (In Russ.). <https://doi.org/10.24411/0869-5997-2019-10018>
4. Karpov Yu. A., Baranovskaya V. B., Loleyt S. I., Belyaev V. N. Analytical control of secondary metal-bearing raw materials. *Tsvetnye Metally*. 2015;(12):36–41. (In Russ.). <https://doi.org/10.17580/tsm.2015.12.06>.
5. Archer M., McCrindle R. I., Rohwer E. R. Analysis of coupled plasma-optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2003;18(12):1493–1496. <https://doi.org/10.1039/b310482f>.
6. Chernikova I. I., Ostroukhova U. A., Ermolaeva T. N. Microwave sample preparation in analysis of ferrotungsten, silicocalcium, and ferrobore by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2018;84(2):11–17. (In Russ.). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-2-11-17>.
7. Chernikova I. I., Tumneva K. Y., Bakaldina T. Y., Ermolaeva T. N. Improvement of sample preparation in tungsten carbide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) analysis of ferroalloys. *Inorganic Materials*. 2019;56(14):1384–1390. <https://doi.org/10.1134/S0020168520140034>.
8. Vyacheslavov A. V., Tsepikova V. V., Titova A. D., Rybin D. S., Ermolaeva T. N. Development of a technique for analysis of tungsten-containing sludge using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). *Inorganic Materials*. 2020;56(14):1369–1373. <https://doi.org/10.1134/S0020168520140150>
9. Chen L., Wang S., Li D., Fang Y., Shen H., Li L., Du Z. Simultaneous improvement of efficiency and lifetime of quantum dot light-emitting diodes with a bilayer hole injection layer consisting of PEDOT: PSS and solution-processed WO₃. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018;10(28):24232–24241. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00770>
10. Kočan M., Gunn J. P., Lunt T., Meyer O., Pascal J. Y. Tungsten injector for scrape-off layer impurity transport experiments in the Tore Supra tokamak. *Review of Scientific Instruments*. 2013;84(7):073501. <https://doi.org/10.1063/1.4812341>.
11. Dong Z., Al-Sharab J. F., Kear B. H., Tse S. D. Combined flame and electrodeposition synthesis of energetic coaxial tungsten-oxide/aluminum nanowire arrays. *Nano Letters*. 2013;13(8):4346–4350. <https://doi.org/10.1021/nl4021446>
12. De Santis D., Gerosa R., Zanotti G., Cigikov N., Cenzi A., Chiarini L., Rossetto A., Nocini P. F., Bertossi D. Experimental analysis about the evaluation of tungsten carbide-bur, piezoelectric and laser osteotomies. *Minerva Stomatol*. 2013;62(8):9–17.

13. Anfilatova O. V. The Register of Interstate certified reference materials for composition and properties of substances and materials of State parties to the Agreement. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2014;(4):53–60. (In Russ.).
14. Current issues of the analytical service of the geological industry In: Turamuratov I. B., State Committee for Geology of the Republic of Uzbekistan, State Enterprise Central Laboratory, eds. *Materials of scientific and practical work*; February 13, 2012; Brisbane, Australia. Accessed August 12, 2022. Tashkent: Publishing house Extremun-Press; 2013. 136 p. (In Russ.).
15. Friedman G. M. Chemical analysis of rocks with the petrographic microscope. *The American Mineralogist*. 1960;45(1–2):69–78.
16. Heier K. S. Estimation of the chemical composition of rocks. *The American Mineralogist*. 1961;45(5–6):728–732.
17. Fleischer M., Stevens R. S. Summary of new data on rock samples G-1 and W-1. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1962;26(5):525–543. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(62\)90103-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(62)90103-5)
18. Vasil'eva, I.E., Shabanova, E. V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(2):129–146. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>
19. Vasil'eva, I.E., Shabanova, E. V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021;76(2):137–155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>
20. Bruker AXS. Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data: User's Manual. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS; 2008. 72 p.
21. Fritsch GmbH. Laser Particle Sizer ANALYSETTE22 COMPACT: User's Manual. Manufacturers of Laboratory Instruments, Germany: Fritsch GmbH, 2000. 102 p.
22. Lontsikh S. V., Petrov L. L. Reference materials of the composition of natural media. Novosibirsk: Nauka Sibirskoe otdelenie; 1988. 227 p. (In Russ.).
23. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Arc atomic-emission analysis in geochemical research. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2012;78(1(II)):14–24. (In Russ.).
24. Kuselman I., Pennecci F., Fajgelj A., Karpov Y. Human errors and reliability of test results in analytical chemistry. *Accreditation and Quality Assurance*. 2013;18(1):3–9. <https://doi.org/10.1007/s00769-012-0934-y>
25. Maiorova A. V., Vorontsova K. A., Pechishcheva N. V., Ivleva A. S., Pupyshv A. A., Shunyaev K. Yu. Determination of silica in ore raw materials by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2013;79(12):9–15. (In Russ.).
26. Evdokimova O. V., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu. Selection of optimal conditions for ICP-AES determination of boron in slags. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2016;82(8):5–12. (In Russ.).
27. Mayorova A. V., Pechishcheva N. V., Shunyaev K. Yu., Bunakov A. V. Development of the tungsten ICP-AES determination in ferrotungsten procedure using thermodynamic modeling. *Analitika i Kontrol*. 2014;18(2):136–149. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2014.18.2.002>
28. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Stages of arc atomic emission spectrometry development as applied to the solid geological samples' analysis. *Analitika i Kontrol*. 2021;25(4):280–295. (In Russ.). <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.4.007>

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Particle size and particle size distribution with laser diffraction for lab applications ranging from below 0.1 μm to 8,750 μm // Copyright by Sympatec GmbH [website]. URL: <https://www.sympatec.com/en/particle-measurement/sensors/laser-diffraction/helos/> (Accessed: 19.02.2024).
- SRM No 277. Tungsten concentrate // National Institute of Standards and Technology; U. S. Department of Commerce. [website]. URL: https://shop.nist.gov/ccrz__ProductDetails?sku=277&cclcl=en_US (Accessed: 19.02.2024).
- SRM No 2430. Scheelite ore // National Institute of Standards and Technology; U. S. Department of Commerce. [website]. URL: https://shop.nist.gov/ccrz__ProductDetails?sku=2430&cclcl=en_US (Accessed: 19.02.2024).
- O'zDSN03.1217: 2010 Стандартный образец состава вольфрамового концентрата (BK-2): изготовитель Узбекистан // O'zstandart [website]. URL: https://new.standart.uz/upload/file/reestr/gosreestr_si_3.pdf (Accessed: 19.02.2024).
- USZ 26.99 Стандартный образец вольфрам-молибдений: изготовитель Монголия // ООО ИСО-Центр [сайт]. URL: <http://www.mbh.ru/Catalogues%202011/Catalog%20CGL%202020.pdf>
- GBW07240 Tungsten Ores. // National Institute of Metrology, China [website]. URL: <https://www.ncrm.org.cn/Web/OrderingEn/MaterialDetail?autoID=7287> (Accessed: 19.02.2024).
- GBW07241 Tungsten Ores. // National Institute of Metrology, China [website]. URL: <https://www.ncrm.org.cn/Web/OrderingEn/MaterialDetail?autoID=7288> (Accessed: 19.02.2024).
- MP-2a-83 Tungsten-molybdenum ore // CCRMP CANMET-MMSL (NRCan), Canada [website]. URL: <https://natural-resources.canada.ca/mining-materials/resources/canadian-certified-reference-materials-project/price-certificates-list/certificate-analysis-mp-2a/8143> (Accessed: 19.02.2024).

ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации) = Reference materials – General and statistical principles of certification. М.: Стандартинформ, 2017. 65 с.

ГОСТ 8.531-2002. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности = Reference materials of composition of solid and disperse materials. Ways of homogeneity assessment. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 15 с.

ГОСТ 8.532-2002 Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ = Certified reference materials of composition of substances and materials. Interlaboratory metrological certification. Content and order of works. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. 12 с.

ГОСТ 213–83 Концентрат вольфрамовый. Технические условия = Tungsten concentrate. Specifications. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 7 с.

ГОСТ 11884.1–78 – ГОСТ 11884.17–82. Концентрат вольфрамовый. Методы определения = Tungsten concentrate. Methods of determination of tungsten anhydride. М.: ИПК Издательство стандартов, 2010. 9 с.

ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений = Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2002. 51 с.

ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике = Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 6. Use in practice of accuracy values. М.: Стандартинформ, 2006. 51 с.

ГСО 1710–79 (МСО 1275:2006) Стандартный образец состава концентрата вольфрамового // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394097> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1711–79 (МСО 1276:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394096> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1712–79 (МСО 1277:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394095> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1715–79 (МСО 1280:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394092> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1713–79 (МСО 1278:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394094> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 1714–79 (МСО 1279:2006) Стандартный образец состава руды вольфрамовой // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394093> (дата обращения: 19.02.2024).

ГСО 11541–2020 Стандартный образец состава концентрата вольфрамитогюбнеритового (твердосплавного) марки КВГ(Т) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1305769> (дата обращения: 19.02.2024).

Методика ФР.1.31.2008.05150. Атомно-эмиссионный анализ геологических образцов по способу вдувания-просыпки. Определение массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом / Отв. исп. Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2008. 42 с

Методика ФР.1.31.2015.20474. Определение массовых долей фтора в порошковых пробах. Методика количественного химического анализа горных пород, рыхлых отложений, донных осадков, почв, зол, шлаков, руд и продуктов их переработки методом дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии с фотоэлектрической регистрацией спектров и введением вещества в дуговой разряд по способу вдувания-просыпки / Отв. исп. Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2014. 24 с.

НСАМ № 189-Х. Ионметрическое определение фтора в минеральном сырье. М.: ВИМС, 1981. 23 с.

ОСТ 41-08-212-2004 МПРиЭ. Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов = Standards of error in determining the chemical composition of mineral raw materials and classification of methods of analysis according to the accuracy of the results. М.: ФНМЦ ВИМС, 2004. 24 с.

Реестр утвержденных типов стандартных образцов // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19> (дата обращения: 19.02.2024).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Васильева Ирина Евгеньевна – д-р техн. наук, главный научный сотрудник группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов ФГБУН Институт геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН)

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А

Researcher ID: E-7873-2013

orcid.org/0000-0001-6315-083X

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Шабанова Елена Владимировна – д-р физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, руководитель группы атомно-эмиссионных методов анализа и стандартных образцов

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

Россия, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1А

Researcher ID: E-4333-2013

orcid.org/0000-0002-6444-612X

e-mail: shev@igc.irk.ru

Бухбиндер Георгий Львович – канд. хим. наук, заместитель директора, ООО «Группа Ай-Эм-Си»

117638, Россия, г. Москва, ул. Криворожская, д. 23, корп. 3, оф. 23

orcid.org/0009-0005-1207-6293

e-mail: icp@imc-group.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina E. Vasil'eva – Dr. Sc. (Eng.), Chief scientist, Group of Atomic Emission Analysis Methods and Reference Materials, A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)

1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russia

Researcher ID: E-7873-2013

orcid.org/0000-0001-6315-083X

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Elena V. Shabanova – Dr. Sc. (Phys.-Mat.), Senior researcher, Head of the Group of Atomic Emission Analysis Methods and Reference Materials, A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IGC SB RAS)

1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russia

Researcher ID: E-4333-2013

orcid.org/0000-0002-6444-612X

e-mail: shev@igc.irk.ru

Georgiy L. Buchbinder – Cand. Sci. (Chem.), Associate Director, IMC Group Ltd.

23, bld. 3, Krivorozhskaya str., office 23, Moscow, 117638, Russia

orcid.org/0009-0005-1207-6293

e-mail: icp@imc-group.ru

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.91:543.08+599.61

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-65-76>



Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта

Е. П. Собина¹  , Д. Д. Ноговицын², Н. М. Куприков^{3,4} , И. П. Аронов¹ , Д. О. Доронин⁴,
А. Н. Тихонов⁵ 

¹УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

 sobina_egor@uniim.ru

²ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Республике Саха (Якутия)», г. Якутск, Россия

³Институт 9 Московского авиационного института (национальный исследовательский университет), г. Москва, Россия

⁴ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Санкт-Петербург, Россия

⁵ФГБУН «Зоологический институт Российской академии наук», г. Санкт-Петербург, Россия

Аннотация: Бивень мамонта востребован в ювелирной промышленности, в народных промыслах и при изготовлении косметических средств. Этот уникальный природный ресурс является альтернативой запрещенной к добыче слоновой кости. Потребителям принципиально важно идентифицировать исходное сырье однозначно как бивень мамонта, точно определять сортность материала.

В статье представлены результаты исследования, по итогам которого разработан комплект стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта различных сортов. Образцы представляют собой цилиндры внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм. Аттестованные значения открытой пористости определены методом газовой пикнометрии. Стандартные образцы предназначены для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений открытой пористости бивня мамонта в лабораторных условиях. Стандартные образцы можно применять для различных видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик стандартных образцов установленным требованиям.

Материалы исследования имеют прикладной характер для целого ряда отраслей экономики, где в качестве сырья применяют бивень мамонта. Стандартные образцы бивня мамонта востребованы в материаловедении, биологии, геологии, других естественных науках, в экспертной деятельности – для определения подлинности изделий из бивня мамонта. Статья может быть интересна также обучающимся и преподавателям естественнонаучных специальностей высшей школы, а также всем, кого интересуют артефакты древней фауны.

Ключевые слова: открытая пористость, стандартный образец, пикнометр газовый, мамонтовый бивень

Ссылка при цитировании: Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта / Е. П. Собина [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 65–76. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-65-76>

Статья поступила в редакцию 04.03.2024; одобрена после рецензирования 02.04.2024; принята к публикации 25.06.2024.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Development of Certified Reference Materials Set for Open Porosity of Mammoth Ivory

Egor P. Sobina¹  , Dmitriy D. Nogovitsyn², Nikita M. Kuprikov^{3,4} , Ilya P. Aronov¹ ,
Denis O. Doronin⁴, Alexey N. Tikhonov⁵ 

¹UNIIM – Affiliated branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia
 sobina_egor@uniim.ru

²FBI State Regional Center for Standardization, Metrology and Testing in the Republic of Sakha (Yakutia), Russia

³Institute 9 of the Moscow Aviation Institute (NIU), Moscow, Russia

⁴D. I. Mendeleev Institute of Metrology, St.-Petersburg, Russia

⁵Zoological Institute of Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg, Russia

Abstract: Mammoth ivory is in demand in the jewelry industry, folk crafts and in the manufacture of cosmetics. This unique natural resource is an alternative to the prohibited extraction of ivory. It is fundamentally important for consumers to identify the raw material unambiguously as mammoth ivory and to accurately determine the grade of the material.

The article presents the results of a study, which resulted in the development of a reference materials set of open porosity of the mammoth ivory. The reference materials are cylinders with an outer diameter of 30 mm and a height of 30 mm. Certified values of open porosity were determined by gas pycnometry. Reference materials are intended for certification of measurement methods and control of the accuracy of measurement results of open porosity of mammoth ivory in laboratory conditions. Reference materials can be used for various types of metrological control if the metrological characteristics of reference materials correspond to the established requirements.

The research materials are of an applied nature for a number of economic sectors where mammoth ivory is used as a raw material. Reference materials of mammoth ivory are in demand in materials science, biology, geology, and other natural sciences, and in expert activities to determine the authenticity of products made from mammoth ivory. The article may also be of interest to students and teachers of natural sciences in higher education, as well as anyone interested in artifacts of ancient fauna.

Key words: opened porosity, reference material, gas pycnometer, mammoth ivory

For citation: Sobina E. P., Nogovitsyn D. D., Kuprikov N. M., Aronov I. P., Doronin D. O., Tikhonov A. N. Development of certified reference materials set for opened porosity of mammoth ivory. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):65–76. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-65-76>

The article was submitted 04.03.2024; approved after reviewing 02.04.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

Бивень мамонта – это уникальный природный ресурс биогенного происхождения. Бивень мамонта являются перспективным материалом для изготовления художественных и ювелирных изделий, косметических средств. В последнее время бивни мамонта привлекают не только палеонтологов и археологов для воссоздания экосистем палеолита, но и исследователей биоминералов. Мамонтовая кость является уникальным природным сырьём биогенного происхождения и с древних времён используется человеком [1–4].

В настоящее время аналогичный материал – слоновая кость запрещена к добыче и продаже в рамках Конвенции о международной торговле видами фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения (СИТЕС)¹. Учитывая, что правила торговли слоно-

¹ Конвенция о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой уничтожения, подписанная 3 марта 1973 года в г. Вашингтоне: принята Постановлением Совета Министров СССР № 612 от 4 августа 1976 года и Постановлением Совета

вой костью не распространяются на вымершие виды, вырос спрос мирового рынка на ископаемую мамонтовую кость – бивень мамонта [5]. Этот законно добытый источник бивня мамонта, зачастую вызывает затруднения идентификации как у потребителя, так и у таможенных служб, ведь сложно визуальным образом различить изделия, изготовленные из мамонтовой и слоновой кости.

Научные исследования физико-технических свойств состава и структуры мамонтовой кости показали, что бивень мамонта – это трёхкомпонентный композит, состоящий из органического материала (коллаген), минерального материала (образованную из слоев цемента, эмали и дентина, с костномозговой полостью пульпы) и жидкостей (вода) [6–14]. Костные ткани как типичные биоминеральные агрегаты представляют из себя сложные образования и содержат минеральные и органические составляющие, имеют неповторимый рельеф, форму, текстуру поверхности, микро- и нанопоры, специфический микроэлементный и изотопный состав. Его характерной отличительной особенностью, указывающей на то, что бивень принадлежал именно мамонту, является наличие узора, образованного линиями Шрегера – пересекающимися линиями дентина на поперечном срезе бивня у хоботных млекопитающих. Для бивня мамонта угол, образованный линиями Шрегера всегда меньше 90° [15–17].

Структура бивня мамонта, однородная и плотная, имеет тонкий слой наружной эмали, который называется «коркой бивня» из-за его высокой минерализации. Корка бивня пригодна для рельефной резьбы экранов (декоративных панелей) или подставок для основного изделия.

Сортность бивня мамонта определяется наличием радиальных и продольных трещин, образовавшихся вследствие продолжительного пребывания в грунте. Цвет бивня предопределен условиями залегания в грунте, степенью разложения (мергелизации) и минерализации – от белого, бежевого с оттенками до темно-коричневого.

В настоящее время в Российской Федерации отсутствует единая система классификации мамонтовых бивней. Разработанные в 80–90 годы XX века отраслевые документы ТУ 421-001-92 «Технические условия на ископаемый бивень и его обломки, добываемые на территории Республики Саха (Якутия)» и ТУ 41-07-006-81 «Кость мамонтовая в сырье» устарели.

Можно предположить, что при добыче, для более точной идентификации бивня мамонта, была бы полезной классификация материала, основанная на эмпирических данных. Такая классификация помогла бы

установить систему критериев, по которым можно будет безошибочно определить принадлежность бивня к определенному сорту. Таким образом стоит выделить шесть сортов бивня мамонта: от 1 сорта – экземпляров наилучшего качества, с минимальным количеством трещин и дефектов и до 6 сорта – мелких осколков и порошка.

Отправной точкой стала гипотеза: бивень мамонта представляет собой пористое тело. В связи с этим можно предположить, что разные сорта бивней могут различаться физическими свойствами, а именно – пористостью или плотностью. Следовательно, для лучшего сорта – 1 сорта – характерно наименьшее число дефектов, трещин и прочих изъянов, наличие которых увеличивается по возрастанию нумерации сортов.

Цель работы – разработка стандартных образцов (далее – СО) бивня мамонта для обеспечения разделения по сортам заданной классификации.

Основные задачи работы:

- 1) выбрать исходный материал из бивня мамонта определенных сортов для измерений физических свойств;
- 2) изготовить образцы в виде цилиндров диаметром 30 мм и высотой 30 мм;
- 3) провести экспериментальные исследования физических свойств и оценить их корреляции от различного сорта бивня мамонта;
- 4) разработать стандартные образцы открытой пористости бивня мамонта.

Материалы и методы

Материал

Исходные заготовки для СО открытой пористости бивня мамонта были изготовлены из бивней мамонта I–III сорта (сертификат: серия AA № 001 от 6 сентября 2017 г., выдан ООО «Якутский экспортный перерабатывающий завод»). Часть материалов было оставлено в виде срезов цельного бивня, которые изолировались от атмосферы воздуха с помощью эпоксидной смолы. Из другой части были отобраны по два цилиндра диаметром и высотой 30 мм (рис. 1).

Оборудование

Для характеристики СО использована эталонная установка из состава ГЭТ 210-2019², реализующая метод гелиевой пикнометрии при атмосферных условиях [18, 19]. В состав установки входит следующее оборудование:

² ГЭТ 210-2019 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов.

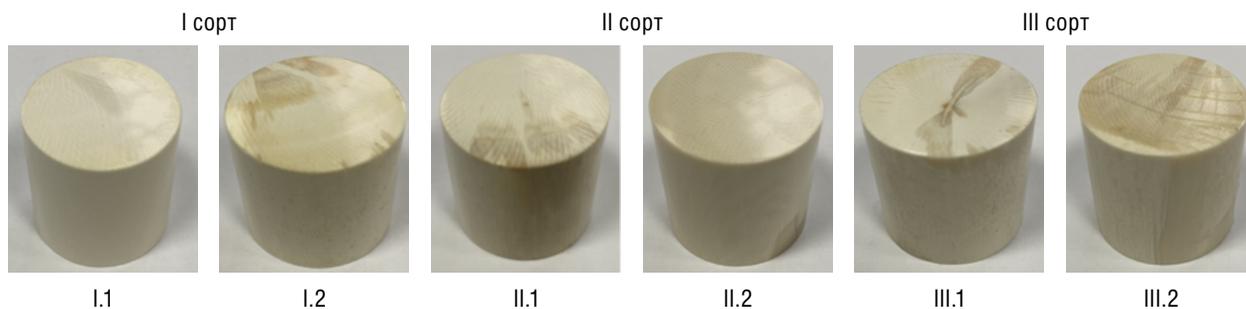


Рис. 1. Внешний вид цилиндров, отобранных в двух параллелях от исходных образцов разного сорта, и их индексы

Fig. 1. Appearance of the cylinders, which were selected in two parallels from the original samples of different types and their indices

– весы электронные GX-1000 (A&D Company Ltd., Япония), I (специальный) класс точности по ГОСТ OIML R76-1-2011 «ГСИ. Весы неавтоматического действия. Ч. 1. Метрологические и технические требования. Испытания (с Поправкой)», ФИФ № 20325–06, наименьший предел взвешивания 0,1 г, наибольший предел взвешивания 1 100 г, дискретность показаний массы 0,001 г, пределы допускаемой погрешности измерений в диапазонах (0,1–500) г и (500–1 100) г – соответственно $\pm 0,01$ и $\pm 0,02$ г при уровне доверия $P=0,95$;

– пикнометр газовый Русномат АТС (Thermo Fisher Scientific, Италия), ФИФ № 64386–16, диапазон измерений объема (3–100) см³, пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 0,5\%$ при $P=0,95$;

– микрометр цифровой 293-241-30 (Mitutoyo Corporation, Япония), ФИФ № 30740–12, диапазон измерений длины (25–50) мм, пределы допускаемой погрешности измерений ± 2 мкм при $P=0,95$;

– термогигрометр электронный CENTER313 (CENTER Technology Corp., Тайвань), ФИФ № 2212909, диапазон измерений температуры (10–35) °C и пределы допускаемой погрешности измерений $\pm 0,7$ °C при $P=0,95$, диапазон измерений относительной влажности (10–90)% с пределами допускаемой погрешности измерений $\pm 2,5\%$ при $P=0,95$;

– СО открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) утвержденного типа ГСО 10583–2015 (комплект ОПТВ СО УНИИМ), диапазон аттестованных значений открытой пористости (5–50)%, границы абсолютной погрешности аттестованных значений $\pm 0,05\%$ при $P=0,95$ (расширенная неопределенность аттестованного значения 0,05% при $k=2$);

– гелий газообразный высокой чистоты (сжатый), марка А по ТУ 0271-001-37924839-2014.

Методика измерений

Метод измерений открытой пористости бивня мамонта с помощью газового пикнометра основан

на изменении давления газа в измерительной камере пикнометра в результате расширения газа и его вытеснения из вспомогательной камеры в измерительную камеру с исследуемым образцом [20]. В ходе экспериментов регистрировали показания встроенного в пикнометр датчика давления до и после открытия клапана в измерительную камеру с исследуемым образцом. Измерительная камера пикнометра оснащена термостатом, измерения проводили в термостатированных условиях при температуре 20 °C.

Для измерения объема твердой фазы образец помещали в измерительную камеру (кювету) пикнометра номинальным объемом 20 или 40 см³ и термостатировали в ней на протяжении 1 ч. После этого вводили в управляющую программу пикнометра Русномат АТС параметры анализа (время продувки потоком гелия 60 с, количество циклов очистки 10, время установления давления 20 с, среднее квадратическое отклонение (СКО) не более 0,1%, число измерений 10) и начинали измерение.

После измерения объема твердой фазы измеряли геометрические параметры образца. Для этого термостатированный образец извлекали из измерительной камеры пикнометра и в максимально короткое время (не более 5 мин) микрометром измеряли его длину и диаметр. Длину l_i и диаметр d_i образца измеряли соответственно в равноотстоящих друг от друга точках.

Открытую пористость A вычисляли по формулам:

$$A = (1 - \bar{V}/V_{06}) \cdot 100; \quad (1)$$

$$\bar{V} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N V_i; \quad (2)$$

$$V_0 = \pi \bar{d}^2 l / 4, \quad (3)$$

где \bar{V} – среднее значение объема твердой фазы, см³; V_{06} – объем образца, см³; N – количество измерений;

V_i – i -й результат измерений объёма твёрдой фазы, см³; \bar{l} , \bar{d} – средние значения длины и диаметры, которые рассчитывают аналогично формуле (2), см.

Истинное значение открытой пористости A с учётом всех источников неопределённости для данного СО можно представить в виде

$$A = A_{am} + \delta A_x + \delta A_{нд} + \delta A_{нс}, \quad (4)$$

где δA_x , $\delta A_{нд}$, $\delta A_{нс}$ – погрешности аттестованного значения СО, обусловленные соответственно характеристикой, неоднородностью и нестабильностью СО (в расчётах математическое ожидание принимается равным нулю, а в общий бюджет неопределённости аттестованного значения СО добавляется соответствующая стандартная неопределённость, связанная с характеристикой, неоднородностью и нестабильностью), %.

С учётом уравнений (1)-(3) аттестованное значение СО вычисляли как

$$A_{am} = \left(1 - \frac{4\bar{V}}{\pi \bar{d}^2 \bar{l}} \right) \cdot 100. \quad (5)$$

Оценивание стандартной неопределённости, обусловленной характеристикой стандартного образца

Оценивание проводили в соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008. Модель источников неопределённости аттестованного значения СО $\delta A_{хар}$ формируется из следующих вкладов:

$$\delta A_{хар} = \delta A_{п} + \delta A_{ин}, \quad (6)$$

где $\delta A_{п}$ – погрешность аттестованного значения СО, зависящая от повторяемости измерений открытой пористости (оценивается как стандартная неопределённость измерений по типу А), %; $\delta A_{ин}$ – погрешность аттестованного значения СО, связанная с инструментальными погрешностями измерений открытой пористости (оценивается как стандартная неопределённость измерений по типу В исходя из сертификатов калибровки применяемых средств измерений), %.

Стандартную неопределённость типа А результата измерения открытой пористости рассчитывали по формуле

$$u_A(A) = \sqrt{[c_l u_A(l)]^2 + [c_d u_A(d)]^2 + [c_V u_A(V)]^2}, \quad (7)$$

где c_l , c_d , c_V – коэффициенты чувствительности; $u_A(l)$, $u_A(d)$, $u_A(V)$ – стандартные неопределённости типа А результатов измерений длины l и диаметра d образца, а также объёма V твёрдой фазы образца.

Стандартную неопределённость типа А результата измерения длины вычисляли как

$$u_A(l) = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum (l_i - \bar{l})^2}, \quad (8)$$

где N – количество измерений; l_i – i -й результат измерений длины образца, см; \bar{l} – среднее значение измеренной длины образца, см.

Коэффициенты чувствительности находили по формулам

$$c_l = \frac{\partial A}{\partial l} = \frac{4\bar{V}}{\pi \bar{d}^2 \bar{l}^2} \cdot 100; \quad (9)$$

$$c_d = \frac{\partial A}{\partial d} = \frac{8\bar{V}}{\pi \bar{d}^2 \bar{l}^2} \cdot 100; \quad (10)$$

$$c_V = \frac{\partial A}{\partial V} = -\frac{4}{\pi \bar{d}^2 \bar{l}} \cdot 100. \quad (11)$$

Стандартную неопределённость типа В результата измерения открытой пористости A рассчитывали аналогично формуле (4), где вместо стандартных неопределённостей типа А для входных величин использовали соответствующие значения стандартных неопределённостей типа В, равные стандартным неопределённостям из сертификатов калибровки используемых средств измерений:

$$u_B(A) = \sqrt{[c_l u_B(l)]^2 + [c_d u_B(d)]^2 + [c_V u_B(V)]^2}. \quad (12)$$

Оценивание стандартных неопределённостей измерений, связанных с неоднородностью и нестабильностью стандартного образца

Исследование однородности не проводили, поскольку для каждого экземпляра СО устанавливали индивидуальное значение открытой пористости. В связи с этим неопределённость, обусловленная неоднородностью, отсутствует.

Оценка стандартной неопределённости от нестабильности была взята из результатов исследований корундовых образцов ГСО 11116–2018 – ГСО 11119–2018, которые крошатся при эксплуатации и заведомо менее стабильны чем бивни мамонта.

Результаты и обсуждение

Определение метрологических характеристик стандартного образца

В качестве аттестованных значений СО приняты значения открытой пористости, полученные при

температуре 20 °С. Метрологические характеристики СО приведены в табл. 1, 2.

Проведённые исследования показали, что расширенная неопределённость аттестованных значений СО в диапазоне (5,47–17,43) % находится в интервале (0,04–0,4)%. Прослеживаемость аттестованных значений комплекта, разработанных СО к единице открытой пористости (процентам) обеспечена применением ГЭТ 210-2019.

Значения плотности для исследуемых образцов бивня мамонта графически представлены на рис. 2, на рис. 3 для открытой пористости.

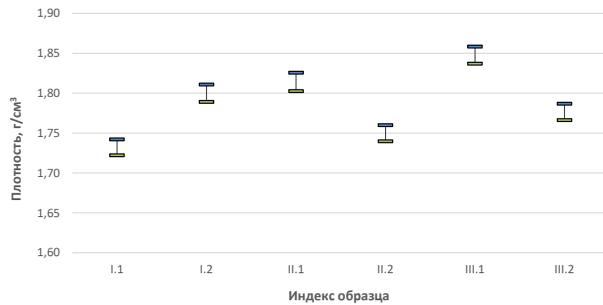


Рис. 2. Значения плотности для исследуемых образцов бивня мамонта

Fig. 2. Density values for the studied mammoth ivory samples

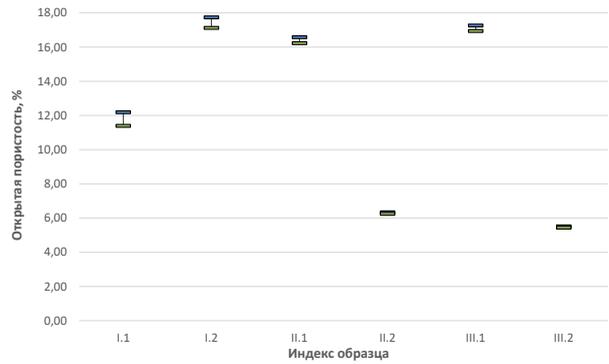


Рис. 3. Значения открытой пористости для исследуемых образцов бивня мамонта

Fig. 3. Open porosity values for the studied mammoth ivory samples

Анализ данных показал, что физические свойства (открытая пористость и плотность) исследуемых образцов не имеют зависимости от сорта происхождения, т. к. их значения внутри сорта от образца к образцу варьируются сильнее чем при переходе от сорта к сорту бивня мамонта.

Гипотеза о том, что разные сорта бивня имеют различную трещиноватость и возможность построения шкалы

Таблица 1. Параметры и аттестованные значения открытой пористости экземпляров СО № I.1, № I.2, II.1
Table 1. Parameters and certified values of open porosity of RM № I.1, № I.2, II.1

Индекс СО	I.1		I.2		II.1	
	Значение	$U(k=2)$	Значение	$U(k=2)$	Значение	$U(k=2)$
Диаметр, мм	28,117	0,145	27,222	0,443	27,431	0,239
Длина, мм	29,322	0,019	29,255	0,085	28,947	0,018
Масса, г	27,812	0,004	25,305	0,003	25,942	0,004
Плотность, г/см³	1,732	0,010	1,800	0,011	1,814	0,012
Открытая пористость, %	11,79	0,40	17,428	0,31	16,40	0,18

Таблица 2. Параметры и аттестованные значения открытой пористости экземпляров СО № II.2, № III.1, III.2
Table 2. Parameters and certified values of open porosity of RM № II.2, № III.1, III.2

Индекс СО	II.2		III.1		III.2	
	Значение	$U(k=2)$	Значение	$U(k=2)$	Значение	$U(k=2)$
Диаметр, мм	29,39	0,040	28,098	0,177	30,029	0,025
Длина, мм	29,629	0,123	29,154	0,103	29,976	0,096
Масса, г	33,068	0,004	27,688	0,004	35,648	0,003
Плотность, г/см³	1,750	0,010	1,848	0,011	1,776	0,010
Открытая пористость, %	6,29	0,05	17,10	0,16	5,47	0,04

по физическим свойствам (плотности, открытой пористости) не подтвердилась. Вероятно, это связано с тем, что основные различия (трещины и каверны) в бивне мамонта различного сорта находятся на поверхности, в то время как внутри материал кости бивня мамонта имеет плотную структуру без пустот.

Кроме того, плотность бивня мамонта ($1,73\text{--}1,85\text{ г/см}^3$) близка к плотности бивня слона ($1,72\text{ г/см}^3$) [21].

На рис. 4 представлены макрофотографии срезов СО, на которых видны линии Шрегера, отмеченные черными штрихами, образующие угол меньше 90° . Значение угла меньше 90° , характерно, именно для бивня мамонта, и соответственно, угол Шрегера может быть использован для целей быстрой идентификации артефактов, изготовленных именно из бивня, а не из других костей или зубов мамонта.

Для изучения внутренней структуры бивня мамонта применен метод рентгеновской томографии, который позволил получить трехмерные изображения срезов бивней мамонта и изучить внутреннюю структуру исследуемых исходных образцов бивней (рис. 5). Анализ трехмерных изображений не позволил выявить зависимость сорта бивня мамонта от пористости или плотности.

Заключение

В результате выполненных исследований создан набор из шести стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта. СО бивня мамонта представляют собой цилиндры внешним диаметром 30 мм и высотой 30 мм, изготовленных из бивня мамонта I–III сортов. Аттестованные значения открытой пористости

определены методом газовой пикнометрии. Данная коллекция дополнена исходными срезами бивня мамонта I–III сортов. Разработанный комплект СО можно использовать для контроля точности измерений открытой пористости бивня мамонта.

Однако в ходе исследования установлено существенное ограничение применения СО по их аттестованным значениям открытой пористости. Несмотря на то, что бивень мамонта обладает пористым телом, его материал нельзя идентифицировать только по его физическим свойствам, таким как пористость и плотность. Исследуемые образцы не демонстрировали зависимости пористость и плотность от сорта бивня мамонта. Значения внутри сорта отличались значительно больше, чем значения между разными сортами бивня мамонта. Так, в ходе исследования была проверена гипотеза о различной трещиноватости и возможности создания шкалы по физическим свойствам (плотности, пористости) для разных сортов бивня. Однако эта гипотеза не подтвердилась. Скорее всего это связано с тем, что основные различия (трещины и каверны) в бивне мамонта разных сортов находятся на поверхности или вблизи поверхности, в то время как внутри материала кости бивня мамонта имеется плотная структура без полостей.

Но, несмотря на эти ограничения, разработанный комплект стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта всё равно является ценным инструментом для контроля точности измерений. Благодаря этим образцам можно определить, насколько точными являются измерения открытой пористости, проводимые на реальных образцах бивня мамонта. Это особенно

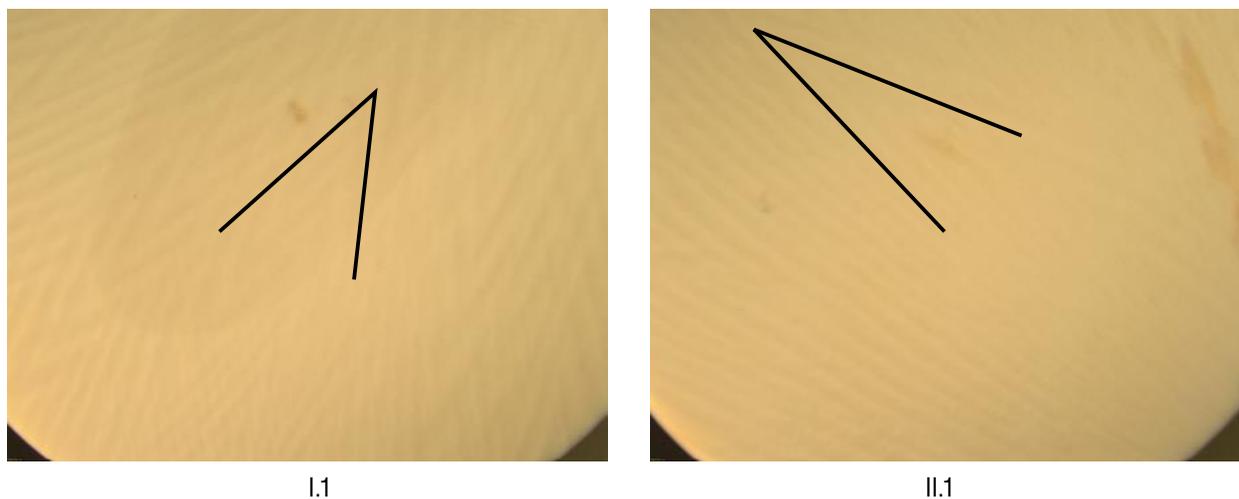
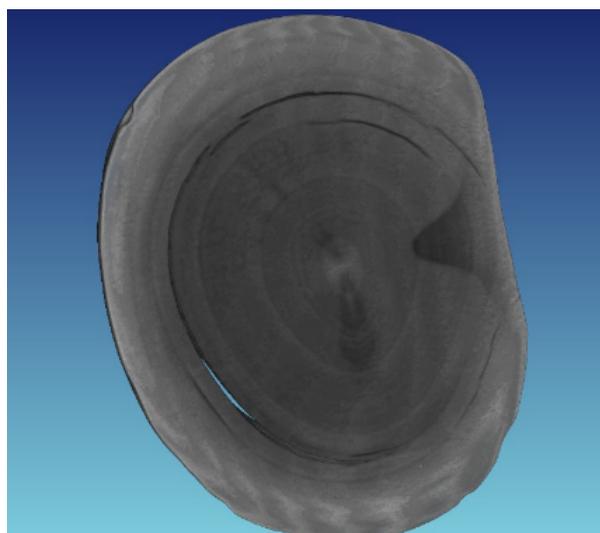
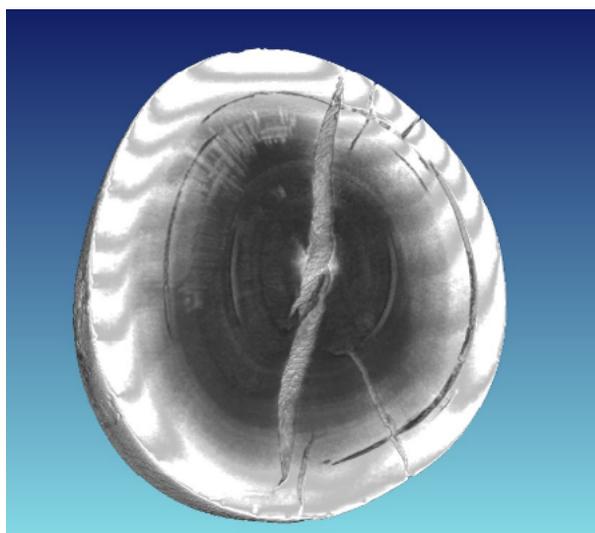


Рис. 4. Макрофотографии отобранных образцов в виде цилиндров бивня мамонта различных сортов с отметками линий Шрегера

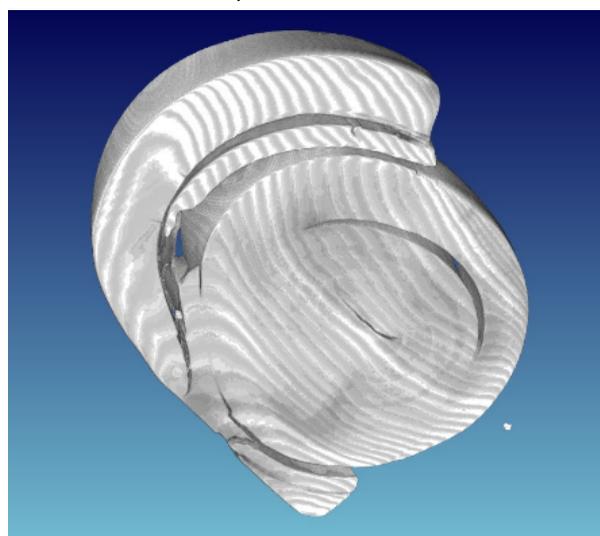
Fig. 4. Macro photographs of selected samples in the form of cylinders of mammoth ivory of various varieties with marks of Schröger lines



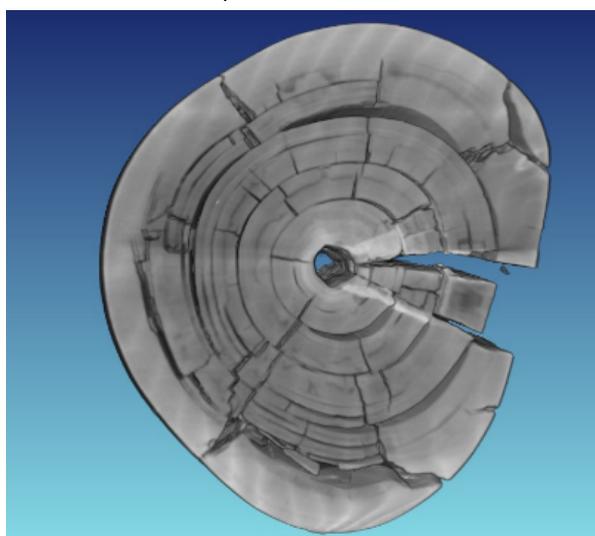
I сорт бивня мамонта



II сорт бивня мамонта



III сорт бивня мамонта



IV сорт бивня мамонта

Рис. 5. Трехмерные изображения образцов исходного бивня мамонта различных сортов, полученные с помощью рентгеновского томографа

Fig. 5. Three-dimensional images of samples of the original mammoth tusk of various types, obtained using an X-ray tomography

важно при производстве сырья из бивня мамонта, так как точность измерений влияет на качество и свойства полученного материала.

Еще одним важным результатом проведенных исследований было обнаружение совпадения плотности бивня мамонта с плотностью бивня слона. Это означает, что эти два вида семейства слоновых млекопитающих имеют схожую плотность бивней, что может быть полезной информацией для палеонтологов и других ученых, занимающихся изучением этих видов.

Методы измерений плоского угла могут быть использованы для определения принадлежности бивня

именно мамонту. Например, углы между линиями Шрегера, которые присутствуют на поверхности поперечного среза бивня слона и мамонта, являются оперативным способом при идентификации бивней. Это может быть полезным при археологических и палеонтологических исследованиях для определения происхождения найденных останков и реконструкции жизни древних видов.

Таким образом, проведенные исследования и разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта являются важным шагом в области метрологического обеспечения производства сырья

из бивня мамонта и изучения палеонтологических материалов мамонтовой фауны. Данный комплект стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта и в дальнейшем может исследоваться различными методами с целью научного поиска необычных свойств, обусловленных уникальным строением бивня мамонта. Проведенное научное исследование будет способствовать более эффективной добыче сырья из бивней мамонта, изучению, использованию, переработке и реализации таких материалов, что является одной из основных задач в современной палеонтологии и археологии. Такой подход также может содействовать развитию научных исследований и сохранению исторического наследия мамонтовой фауны.

Вклад соавторов: Все авторы внесли свой вклад в концепцию и дизайн исследования. Собина Е. П. – разработка концепции исследования, обсуждение и обработка результатов экспериментальных исследований; Ноговицын Д. Д. – подбор материалов и изготовление образцов; Куприков Н. М. – разработка концепции исследования, научно-методическое сопровождение работы; Аронов И. П. – проведение экспериментальных работ; Доронин Д. О. – проведение исследовательских работ по изучению линий Шрегера и углов между ними, подготовка визуальных материалов, редакция текста статьи; Тихонов А. Н. – экспертная оценка материалов, консультации по материалам (бивни мамонта).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. *Третьякова О. Г., Третьяков М. Ф., Третьяков Ф. Ф.* Построение геологической каркасной модели правобережья р. Кюрбелях (Томпонский полигон СВФУ) в ГИС Майкромайн // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова. Серия «Науки о Земле». 2021. № 4. С. 44–52. <https://doi.org/10.25587/SVFU.2021.24.4.014>
2. *Смирнов А. Н.* Ископаемая мамонтовая кость: проблемы и перспективы изучения и освоения ресурсного потенциала в Российской Арктике // Известия Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена. 2005. № 13. С. 255–265.
3. *Смирнов А. Н.* Ресурсный потенциал ископаемой мамонтовой кости в российской Арктике // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2007. № 4. С. 21–29.
4. *Кириллин Н. Д., Ноговицын Р. Р.* Ископаемая мамонтовая кость – особый природный ресурс // Наука и техника в Якутии. 2010. № 1(18). С. 19–23.
5. Dealing in items containing ivory or made of ivory // GOV.UK [Internet]. URL: <https://www.gov.uk/guidance/dealing-in-items-containing-ivory-or-made-of-ivory>. [Available: 8 December 2023].
6. Mammoth ivory was the most suitable osseous raw material for the production of Late Pleistocene big game projectile points / *S. J. Pfeifer* [et al.] // Scientific Reports. 2019. Vol. 9, № 1. P. 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38779-1>
7. Минеральный состав и физико-механические свойства бивней мамонта различных сортов / *Т. М. Соловьев* [и др.] // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2023. Т. 28, № 3. С. 495–506. <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2023-28-3-495-506>
8. *Климовская Т. Ф.* Структурные и морфологические особенности бивней шерстистого мамонта *Mammuthus primigenius*: обзор результатов и перспективы исследований // Жизнь Земли. 2022. Т. 44, № 4. С. 456–464. https://doi.org/10.29003/m3120.0514-7468.2022_44_4/456-464
9. Исследование структуры бивня мамонта методом ИК спектроскопии / *В. В. Павлова* [и др.] // Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130, № 3. С. 369–375. <https://doi.org/10.21883/OS.2022.03.52164.2643-21>
10. Анализ состава и структуры бивня мамонта *Mammuthus primigenius* методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа / *Т. М. Соловьев* [и др.] // Материаловедение. 2021. № 2. С. 9–12. <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-2-9-12>

Contribution of the authors: All the authors contributed to the concept and design of the research. Sobina E. P. – development of the research concept, discussion and processing of experimental research results; Nogovitsyn D. D. – selection of materials and production of samples; Kuprikov N. M. – development of the research concept, scientific and methodological support of the work; Aronov I. P. – experimental work; Doronin D. O. – research work on the study of Schreyer lines and the angles between them, preparing visual materials, revision of the text; Tikhonov A. N. – expert assessment of materials, consultations on materials (mammoth ivories).

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье. Собина Е. П. является членом редакционной коллегии журнала «Эталоны. Стандартные образцы».

Conflict of interests: The authors declare no conflict of interest. Egor P. Sobina is a member of the editorial board of the journal «Measurement Standards. Reference Materials».

Финансирование: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора.

Funding: This research did not receive financial support in the form of a grant from any governmental, for-profit, or non-profit organizations.

11. Исследование структуры и подходов к сохранению бивня мамонта / *Е. С. Петухова* [и др.] // EURASTRENCOLD-2022: Сборник трудов X Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященный 100-летию образования ЯАССР и 300-летию Российской Академии наук, Якутск, 12–16 сентября 2022 года / Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН. Киров: Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2022. С. 361–365.
12. A mammoth task: identifying mammoth ivory using Raman spectroscopy / *R. F. Shepherd* [et al.] // *FASEB Journal*. 2022. Vol. 36, Iss. S1. First published: 13 May 2022. <https://doi.org/10.1096/fasebj.2022.36.S1.R4792>
13. Discrimination of ivory from extant and extinct elephant species using Raman spectroscopy: A potential non-destructive technique for combating illegal wildlife trade / *R. F. Shepherd* // *PLoS ONE*. 2024. Vol. 19, № 4. P. e0299689. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0299689>
14. *Locke M.* Structure of ivory // *Journal of Morpholog.* 2008. Vol. 269, № 4. P. 423–450. <https://doi.org/10.1002/jmor.10585>
15. *Espinoza E. O., Mann M. J.* Identification guide for ivory and ivory substitutes. Baltimore: World Wildlife Fund and Conservation Foundation, 1999. 38 p.
16. *Милосердов Д. Ю.* Определение остеологических материалов (кости и рога) в художественных и декоративно-прикладных изделиях на основе коллекций Государственного Дарвиновского музея: методическое пособие / под редакцией директора Государственного Дарвиновского музея, доктора педагогических наук, Заслуженного работника культуры РФ А. И. Ключиной. М.: ГДМ, 2017. 96 с.
17. *Espinoza E. O., Mann M.-J.* The history and significance of the Schreyer pattern in proboscidean ivory characterization // *Journal of the American Institute for Conservation*. 1993. Vol. 32, № 3. P. 241. <https://doi.org/10.1179/019713693806124866>
18. *Собина Е. П.* Исследование метрологических характеристик эталонных установок на основе методов гелиевой пикнометрии и гидростатического взвешивания // Метрология физико-химических измерений: тезисы докладов IV Международной научно-технической конференции, 17–19 сентября 2019 г., Суздаль, Россия. Менделеево: ВНИИФТРИ, 2019. С. 76–79.
19. *Собина Е. П.* Совершенствование эталонного комплекса для метрологического обеспечения порометрии твердых веществ и материалов // Стандартные образцы. 2018. Т. 14, № 1–2. С. 9–24. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-9-23>
20. *Иваницкий А. В.* Определение коэффициента открытой пористости горных пород методом жидкостенасыщения и газовой люметрическим методом // *Аллея науки*. 2018. № 7. С. 227–231.
21. The spectrum characteristic analysis of mammoth ivory / *Z.-W. Yin* [et al.] // *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*. 2013. Vol. 33, № 9. P. 2338–2342. [https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2013\)09-2338-05](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2013)09-2338-05)

REFERENCE:

1. *Tretyakova O. G., Tretyakov M. F., Tretyakov F. F.* Construction of a geological wireframe model of the right bank of the Kurbelyakh River (Tomponsky training ground of nefu) in GIS Micromine. *Vestnik of North-Eastern Federal University Series «Earth Sciences»*. 2021;(4):44–52. (In Russ.) <https://doi.org/10.25587/SVFU.2021.24.4.014>
2. *Smirnov A.* Fossil ivory: problems and perspectives of the studies and development of the resource potential in the Russian Arctic. *Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Sciences*. 2005;(13):255–265. (In Russ.).
3. *Smirnov A. N.* Resource potential of fossil mammoth bone in the Russian arctic. *Mineral Recourses of Russia. Economics and Management*. 2007;(4):21–29. (In Russ.).
4. *Kirillin N. D., Nogovitsyn R. R.* Fossil mammoth bone is a special natural resource. *Nauka i tekhnika v Iakutii*. 2010;1(18):19–23. (In Russ.).
5. Dealing in items containing ivory or made of ivory. Available at: <https://www.gov.uk/guidance/dealing-in-items-containing-ivory-or-made-of-ivory>. [Accessed: 8 December 2023].
6. *Pfeifer S. J., Hartrampf W. L., Kahlke R.-D., Müller F. A.* Mammoth ivory was the most suitable osseous raw material for the production of Late Pleistocene big game projectile points. *Scientific Reports*. 2019;9(1):1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-38779-1>
7. *Solovev T. M., Isakova T. A., Pavlova V. V., Botvin G. V., Chirikov A. A., Petrov V. V.* et al. Mineral composition, physical and mechanical properties of mammoth tusks of different grades. *Arctic and Subarctic Natural Resources*. 2023;28(3):495–506. (In Russ.). <https://doi.org/10.31242/2618-9712-2023-28-3-495-506>
8. *Klimovskaya T. F.* Structural and morphological features of the tusks of the woolly mammoth *Mammuthus Primigenius*: a review of results and research perspectives. *Life of the Earth*. 2022;44(4):456–464. (In Russ.). https://doi.org/10.29003/m3120.0514-7468.2022_44_4/456-464
9. *Pavlova V. V., Petukhova E. S., Isakova T. A., Kolesova E. S., Chirikov A. A., Protopopov F. F.* Study of the structure of mammoth tusk by ir spectroscopy. *Optics and Spectroscopy*. 2022;130(3):207–213. (In Russ.). <https://doi.org/10.21883/OS.2022.03.52164.2643-21>
10. *Solovyev T. M., Petukhova E. S., Botvin G. V., Isakova T. A., Pavlova V. V.* Analysis of composition and structure of *Mammuthus Primigenius* mammoth tusk by thermogrammetric and X-ray spectroscopy methods. *Materialovedenie*. 2021;(2):9–12. (In Russ.). <https://doi.org/10.31044/1684-579X-2021-0-2-9-12>
11. *Petyhova E., Isakova T., Solovev T., Pavlova V., Botvin G., Hristoforov I.* et al. Study of the structure and approaches to the preservation of the mammoth tusk. In: *EURASTRENCOLD-2022: Collection of proceedings of the X Eurasian Symposium on problems of strength and resource in conditions of climatic low temperatures, dedicated to the 100th anniversary of the formation of the*

- YASSR and the 300th anniversary of the Russian Academy of Sciences, 12–16 September 2022, Yakutsk, Russia. Kirov: Interregional Center for Innovative Technologies in Education; 2022. p. 361–365. (In Russ.).
12. Shepherd R. F., Lister A. M., Roberts A., Taylor A., Kerns J. G. A mammoth task: identifying mammoth ivory using Raman spectroscopy. *FASEB Journal*. 2022;36(S1). First published: 13 May 2022. <https://doi.org/10.1096/fasebj.2022.36.S1.R4792>
 13. Shepherd R. F., Lister A. M., Roberts A. M., Taylor A. M., Kerns J. G. Discrimination of ivory from extant and extinct elephant species using Raman spectroscopy: A potential non-destructive technique for combating illegal wildlife trade. *PLoS ONE*. 2024;19(4): e0299689. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0299689>
 14. Locke M. Structure of ivory. *Journal of Morphology*. 2008;269(4):423–450. <https://doi.org/10.1002/jmor.10585>
 15. Espinoza E. O., Mann M. J. Identification guide for ivory and ivory substitutes. Baltimore: World Wildlife Fund and Conservation Foundation; 1999. 38 p.
 16. Miloserdov D. Iu. Determination of osteological materials (bones and horns) in artistic and decorative and applied products based on the collections of the State Darwin Museum: methodological manual. Moscow: GDM; 2017. 96 p. (In Russ.).
 17. Espinoza E. O., Mann M.-J. The history and significance of the Schreyer pattern in proboscidean ivory characterization. *Journal of the American Institute for Conservation*. 1993;32(3):241. <https://doi.org/10.1179/019713693806124866>
 18. Sobina E. P. Study of metrological characteristics of reference installations based on helium pycnometry and hydrostatic weighing methods. In: *Metrology of Physical and Chemical Measurements: Abstracts of the IV international scientific and technical conference, 17–19 September 2019, Suzdal, Russia*. Mendeleev: VNIIFTRI; 2019. p. 76–79. (In Russ.).
 19. Sobina E. P. Improving the measurement standard for the metrological support of the porometry of solid substances and materials. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2018;14(1–2):9–23. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-1-2-9-23>
 20. Ivanitsky A. V. Determination of the coefficient of open porosity of rocks by the liquid saturation method and the gas volumetric method. *Alley of Science*. 2018;7(23):227–231. (In Russ.).
 21. Yin Z.-W., Luo Q.-F., Zheng C, Bao D.-Q., Li X.-L., Li Y.-L., Chen Q.-L. The spectrum characteristic analysis of mammoth ivory. *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi*. 2013;33(9):2338–2342. [https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593\(2013\)09-2338-05](https://doi.org/10.3964/j.issn.1000-0593(2013)09-2338-05)

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ГОСТ 34100.3–2017/ISO/IEC Guide 98–3:2008 Неопределенность измерения. Ч. 3. Руководство по выражению неопределенности измерения=Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement. М.: Стандартинформ, 2018. 105 с.

ГЭТ 210–2019 Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1365157> (дата обращения: 01.02.2024).

Об утверждении Концепции развития сбора, изучения, использования, переработки и реализации палеонтологических материалов мамонтовой фауны на территории Республики Саха (Якутия) : Распоряжение Главы Республики Саха (Якутия) от 13.08.2018 № 649-РГ // Официальный интернет-портал правовой информации. Дата опубликования: 15.08.2018. Номер опубликования: 1400201808150004. <http://publication.pravo.gov.ru/document/1400201808150004?ysclid=lsbej778ng741143939>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Ноговицын Дмитрий Дмитриевич – директор ФБУ «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Республике Саха (Якутия)»
677027, Россия, г. Якутск, ул. Кирова, д. 26
e-mail: ndmdm@mail.ru

INFO ABOUT AUTHORS

Egor P. Sobina – Dr. Sci. (Eng.), Director, UNIIM – Affiliated branch of the D. I. Mendeleev, Head of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials

4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: sobina_egor@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8489-2437>

Dmitiy D. Nogovitsyn – director of State Center for Standardization, Metrology and Testing in Republic Sakha (Yakutia)

26 Kirova street, Yakutsk, 677027, Russia
e-mail: ndmdm@mail.ru

Куприков Никита Михайлович – канд. тех. наук, старший научный сотрудник Института 9 Московского авиационного института (национальный исследовательский университет), доцент кафедры «Теоретическая и прикладная метрология» ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
125993, Россия, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4
e-mail: nkuprikov@ya.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3152-0941>

Аронов Илья Петрович – младший научный сотрудник лаборатории метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: AronovIP@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8617-7445>

Доронин Денис Олегович – аспирант, ведущий инженер по стандартизации ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
195427, Санкт-Петербург, А/я 23 Доронину Д. О.
e-mail: doroninden@gmail.com

Тихонов Алексей Николаевич – канд. биол. наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Зоологический институт Российской академии наук», председатель технического комитета по стандартизации 487 Росстандарта «Ископаемые остатки мамонтовой фауны»
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 1–3, литер А
e-mail: atikh@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7227-5797>
ResearcherID G-7478–2016

Nikita N. Kuprikov – Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher at Institute 9 of the Moscow Aviation Institute (NIU), Associate Professor of «D. I. Mendeleev Institute for Metrology»

4 Volokolamskoe sh., Moscow, 125993, Russia
e-mail: nkuprikov@ya.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3152-0941>

Ilya P. Aronov – junior researcher laboratory for metrological support of nano industry, spectral analysis methods and reference materials UNIIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya str., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: AronovIP@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-8617-7445>

Denis O. Doronin – Leading engineer for standardization, of D. I. Mendeleev Institute for Metrology
195427, Saint-Petersburg, P.O. box 23, for Doronin D. O.
e-mail: doroninden@gmail.com

Alexei N. Tikhonov – Candidate for Biological Science, leading researcher of Zoological Institute of Russian Academy of Sciences, Chairman TC487 GOST R

1–3 Universitetskaya embankment, Saint-Petersburg, 199034, Russia
e-mail: atikh@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7227-5797>
ResearcherID G-7478–2016

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 535.6.08(004.932)

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-77-98>



Исследование линейности методов измерений цвета в колориметрии цифровых изображений

Е. Н. Савкова  

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

 savkova@bntu.by

Аннотация: Метрология цвета неуклонно развивается в интересах фундаментальной и прикладной науки, совершенствования производственных процессов в промышленности. Автор статьи рассматривает проблему обеспечения метрологической прослеживаемости измерений цвета в натуральных условиях.

В частности, методы колориметрии цифровых изображений показывают хорошие валидационные характеристики – линейность и прецизионность – в относительно небольших диапазонах применения при исследованиях однотипных и преимущественно несамосветящихся объектов. Для сложных сцен с широким диапазоном яркостей применяют нелинейные функциональные модели цветопередачи, ориентированные на зрительные восприятия, пиковую яркость монитора и эталонные условия просмотра, что затрудняет обработку результатов измерений и снижает уровень доверия.

Описанный в статье метод измерений координат цветности объекта по его цифровому изображению основан на тензорном исчислении и заключается в многократной регистрации объекта и наборов опорных образцов с различным временем экспозиции, а также построении градуировочных зависимостей, формирующих многомерную колориметрическую шкалу в цветовом пространстве. Кроме того, метод состоит в определении координат цветности как точек пересечения цветовых тензоров с плоскостью цветового локуса. Для обеспечения точности и достоверности результатов измерений в программно-аппаратных средах автор провел валидационное исследование показателей эффективности данного метода, одним из которых является линейность. В итоге данный эксперимент, основанный на сличении разработанного метода с референтной методикой измерений, показал эффективность разработанного широкодиапазонного метода измерений с хорошей линейностью (коэффициент корреляции $R = 0,97...0,99$, остаточное относительное стандартное отклонение $s_0 \approx 1-2\%$) при отстройке от субъективного фактора и устройства отображения.

Материалы эксперимента могут быть полезны специалистам – метрологам, решающим задачи по определению метрологической прослеживаемости цвета цифровых изображений в средах. Статья будет интересна широкому кругу читателей, чьи профессиональные интересы или увлечения связаны с колориметрией цифровых изображений.

Ключевые слова: цифровое изображение, цвет, колориметрия, линейность, функциональная модель

Ссылка при цитировании: Савкова Е. Н. Исследование линейности методов измерений цвета в колориметрии цифровых изображений // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 77–98. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-77-98>

Статья поступила в редакцию 09.10.2023; одобрена после рецензирования 26.02.2024; принята к публикации 25.06.2024.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Linearity Study of Color Measurement Methods in Digital Image Colorimetry

Yauheniya N. Saukova  

Belarusian National Technical University, Minsk, Republic of Belarus
 savkova@bntu.by

Abstract: Color metrology is steadily developing in the interests of fundamental and applied science, improving industrial production processes. The author considers the problem of ensuring metrological traceability of color measurements under natural conditions.

Digital image colorimetry methods demonstrate good linearity and precision in relatively small application ranges in studies of same type and mainly non-luminous objects. For complex scenes with a wide range of brightnesses, nonlinear functional color rendering models are used that are focused on visual perception, peak brightness of the monitor and reference viewing conditions, which complicates the processing of measurement results and reduces a confidence interval.

The described method of measuring the chromaticity coordinates of an object by its digital image is based on tensor calculus and consists of multiple registration of an object and sets of reference samples with different exposure times, building calibration dependencies forming a multidimensional colorimetric scale in color space and determining chromaticity coordinates as points of intersection of color tensors with the plane of the color locus. In order to ensure accuracy and reliability of the measurement results in the software and hardware environments, a validation study of the performance indicators of this method was carried out, one of which is linearity. An experiment based on comparing the developed method with the reference measurement method showed the effectiveness of the developed wide-range measurement method with good linearity (correlation coefficient $R = 0.97 \dots 0.99$, residual relative standard deviation $s_{\rho} \approx 1-2\%$) when adjusting from the subjective factor and display device.

The experimental materials may be useful to metrologists solving problems of determining the metrological traceability of the color of digital images in media. The article will be of interest to a wide range of readers with professional interests related to the colorimetry of digital images.

Keywords: digital image, color, colorimetry, linearity, functional model

For citation: Saukova Y. N. Linearity study of color measurement methods in digital image colorimetry. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):77–98. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-77-98>

The article was submitted 09.10.2023; approved after reviewing 26.02.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

Цифровые изображения являются информационными моделями объектов с дискретно-непрерывной упорядоченной структурой конечного числа элементов (пикселей). На микроуровне – это совокупности отсчетов яркости, идентифицируемые в физическом, виртуальном и функциональном цветовом пространствах. На макроуровне – это неточечные первичные излучатели, контенты, несущие смысловую нагрузку, описываемые ансамблем состояний в пространстве случайных событий.

Колориметрия цифровых изображений позволяет определять цвет объектов в условиях физической и дополненной реальности, предоставляя новые возможности по сравнению со стандартными методами в исследованиях новых микро- и макрообъектов, таких как квантовые точки, световые лучи, ореолы, светящиеся среды, в различных условиях и временных режимах.

В последние годы фиксируется тенденция внедрения экономических экспресс-методов измерений цвета в натуральных условиях с помощью мобильных телефонов,

совмещающих в себе функциональные свойства телефона и портативного компьютера, и обычных форматов сжатия (например, JPEG). Однако существует проблема объективного ограничения динамического диапазона яркости цифрового изображения цветовыми охватами (гаммутами) передающих устройств, что снижает точность и достоверность результатов измерений. С целью максимального приближения к динамическому диапазону человеческого зрения ($0,0005\text{--}10\,000$ кд/м²) в областях, не связанных с измерениями (телевидение, компьютерные игры и дизайн), этого достигают применением многослойных HRDI-изображений, диапазон яркости которых превышает возможности стандартных технологий, позволяющих добиваться эффектов «улучшения» восприятия. Указанная проблема влечет за собой потерю метрологической прослеживаемости, которая обеспечивается применением условных шкал. Поскольку всякий объект может иметь множество реализаций в виде цифровых изображений, а любое цифровое изображение может быть каким угодно образом обработано, в измерениях необходимо решить проблему метрологической прослеживаемости. С точки зрения фундаментальной и прикладной метрологии на первый план выходит потребность в систематизации и обобщении его описательного аппарата для качественных и количественных методов колориметрии цифровых изображений.

В данной работе рассматриваются методы измерений цвета, основанные на тензорном исчислении, заключающиеся в цифровой регистрации объекта и наборов образцов сравнения с различным временем экспозиции, построении градуировочных зависимостей, формирующих многомерную колориметрическую шкалу в цветовом пространстве, и определении координат цветности как точек пересечения цветовых тензоров с плоскостью цветового локуса. Так как методы используют линейную интерполяцию и масштабирование, представляет интерес их линейность как валидационная характеристика (наряду с селективностью, пределами обнаружения и количественного определения, рабочим диапазоном, точностью, робастностью, чувствительностью, диапазоном применения). В статье не делается акцент на конкретной цифровой камере (упоминаемая камера используется лишь как констатация в качестве примера), поскольку собственно камера не является средством измерений, а изображение объекта может быть получено также с помощью сканера или путем компьютерного моделирования.

Цель работы – исследовать линейность методов измерений цвета объектов по их цифровым изображениям и предложить подходы к управлению ею.

Материалы и методы

Обзор методов колориметрии цифровых изображений

Методы колориметрии цифровых изображений можно разделить на пять групп в зависимости от шкалы свойств и ширины диапазона применения.

Методы первой группы. Методы первой группы используют номинальную шкалу для идентификации и классификации объектов: пример – цифровая мультисенсорная колориметрия, основанная на визуальной селективности цифровых изображений [1]. К данной группе относятся детекторные методы (обнаружение, наличие/отсутствие признака, превышение порогового значения): пример – в методе титрования авторы [2] используют в качестве индикатора показатель цветового перехода IP (равен или меньше единицы в зависимости от направления единичных векторов цветового пространства RGB). В работе [3] при определении следов Cr (VI) с помощью УФ-детектора цифровое изображение применяется в цветовом режиме отображения видимого и ультрафиолетового излучений с пороговым значением длины волны 581 нм. В методе измерения общей антиоксидантной способности образцов яблочного сока [4] пороговое значение задается резким и переходным пиками на аналитической длине волны 450 нм. В данных методах относительное стандартное отклонение составляет примерно от 5 до 10 % с коэффициентом корреляции $R \leq 0,900$ в диапазоне значений примерно одного порядка.

Методы второй группы. Методы второй группы для построения калибровочных кривых используют ранговую (условную) шкалу при исследованиях изохромных объектов только в одном цветовом канале в основном канале цветового пространства RGB. Например, в [5] описана технология оценки уровней обесцвечивания красителя с помощью штамма бактерий BSH по калибровочным кривым в зеленом канале, а в методе определения палладия в качестве хелата металла [6] калибровочные кривые строятся в синем канале. Функциональные зависимости данных методов линейны в диапазонах примерно один–два порядка значений величин с коэффициентом корреляции R от 0,99 до 0,9974 и относительным стандартным отклонением ниже 4,0 %.

Методы третьей группы. Методы третьей группы также направлены на исследования изохромных объектов, но используют два и более канала цветового пространства для построения шкал. К таким методам можно отнести технологию зондирования для количественного определения нейтрализатора в образцах

молока [7], методы определения общего содержания хрома в пробах воды на основе точечного теста в оптимальных условиях [8], методы определения общего содержания фенола в плодах фруктов с использованием реагента Фолина-Дени [9], определения концентрации этанола по изменению степени ионизации раствора гидроксида [10]. Линейность аналитических кривых описывается коэффициентом корреляции $R > 0,99$ в диапазоне значений примерно одного порядка с относительным стандартным отклонением примерно 5%. Усложненная модификация методов третьей группы характеризуется применением шкал нескольких цветовых пространств. Например, в методе количественного определения содержания воды в топливном этаноле [11] используется абсолютная шкала, созданная на основе цветовых пространств RGB и HSV, показывая линейность для R , G и S с коэффициентами корреляции 0,9613; 0,9431; 0,8835 и стандартными отклонениями (0,56; 0,92; 2,05) % соответственно. Аналогичный принцип положен в основу метода определения суммарной концентрации белка в водных растворах [12], когда оцениваются линейные комбинации векторов в двух цветовых пространствах с коэффициентом корреляции $R \geq 0,97$ и относительным стандартным отклонением 3,5 %.

Методы четвертой группы. Методы четвертой группы позволяют определять цвет объектов в условиях дополненной реальности и имеют диапазон применения от одного до двух порядков значений величины с линейностью $R \geq 0,98$ и относительным стандартным отклонением примерно 4,0%. Так, в работе [13] описана методика анализа трансформации сельской среды и общественного пространства с учетом влияния космоса. Авторами [14] представлен метод определения непрерывных деформаций или перемещений объектов в динамическом режиме с помощью структурированного света и искусственных пятен.

Методы пятой группы. Интерес представляют широкодиапазонные методы пятой группы, ориентированные на определение цвета объектов различной природы, входящих в одну зону интереса. Функциональные модели цветопередачи методов пятой группы ориентированы на зрительные восприятия, пиковую яркость эталонного монитора и эталонные условия просмотра. Их можно разделить на нижеследующие четыре группы:

- 1) передаточные функции технических устройств;
- 2) таблицы цветового поиска;
- 3) рабочие цветовые пространства;
- 4) функции субъективных восприятий.

Передаточные функции стандартизованы ICC.1:2022¹ типов A, B, M и ITU-R BT.2446-0² типов OETF световой сцены в видеосигнал, EOTF конвертации видеосигнала в линейную свет-сигнальную передаточную характеристику отображающего устройства, OOTF конвертации относительного линейного света сцены в отображаемую сцену. Краткое описание функций ITU-R BT.2390-7³ для систем PQ и Log-Gamma (HLG) приведено в табл. 1.

Поясним функцию E' (нелинейное представление E) из табл. 1.

E' – нелинейное представление E (цветовое значение $\{R', G', B'\}$ или $\{L', M', S'\}$ в пространстве PQ в диапазоне [0:1]):

$$E' = OETF[E] = EOTF^{-1}[OOTF[E]] = EOTF^{-1}[F_D]. \quad (1)$$

Согласно ITU-R BT.2100-2⁴, применяя функцию OOTF только для компонента яркости, можно избежать изменения цвета на дисплее:

$$F_D = OOTF[E] = \alpha Y_s^{\gamma-1} E, \quad (2)$$

$$R_D = \alpha Y_s^{\gamma-1} R_s; G_D = \alpha Y_s^{\gamma-1} G_s; B_D = \alpha Y_s^{\gamma-1} B_s, \quad (3)$$

где α – пользовательская регулировка яркости дисплея «Управление контрастом», представляющая L_W для ахроматических пикселей в кд/м²;

γ – экспонента (гамма), которая изменяется в зависимости от L_W , $\gamma = 1,2$ при $L_W = 1\,000$ кд/м².

Как правило, передаточные функции разделяют на сегменты с указанием точек разрыва. В ICC.1:2022⁵ приведены следующие типы функций в пределах сегментов:

$$Y = (aX + b)^{\gamma} + c, \quad (4)$$

$$Y = a \log_{10}(bX^{\gamma} + c)^{\gamma} + d, \quad (5)$$

$$Y = ab^{cX+d} + e. \quad (6)$$

¹ Specification ICC.1:2022 (Profile version 4.4.0.0) Image technology colour management – Architecture, profile format, and data structure.

² Report ITU-R BT.2446-0 (04/2019) Methods for conversion of high dynamic range content to standard dynamic range content and vice-versa.

³ Report ITU-R BT.2390-7 (07/2019) – High dynamic range television for production and international programme exchange.

⁴ Recommendation ITU-R BT.2100-2 (07/2018) Image parameter values for high dynamic range television for use in production and international programme exchange.

⁵ Specification ICC.1:2022 (Profile version 4.4.0.0) Image technology colour management – Architecture, profile format, and data structure.

Таблица 1. Описание функций цветопередачи
Table 1. Description of color rendering functions

Вид функции	PQ	Log-Gamma (HLG)
<i>EOTF</i>	$EOTF^{-1}[F_D] = \left(\frac{c_1 + c_2 Y^{m_2}}{1 + c_3 Y^{m_1}} \right)^{m_2}$ $Y = F_D / 10000$	$F_D = EOTF \left[\max(0, (1 - \beta) E' + \beta) \right] =$ $= OOTF \left[OETF^{-1} \left[\max(0, (1 - \beta) E' + \beta) \right] \right]$ $\beta = \sqrt{3(L_B / L_W)^{1/\gamma}}$
<i>OETF</i>	$F_D = EOTF[E'] = 10000Y$ $Y = \left(\frac{\max \left[(E'^{1/m_2} - c_1), 0 \right]}{c_2 - c_3 E'^{1/m_2}} \right)^{1/m_1}$	$E' = OETF[E] =$ $= \begin{cases} \sqrt{3E} & 0 \leq E \leq 1/2 \\ a \cdot \ln(12E - b) + c & 1/12 < E \leq 1 \end{cases}$
<i>OOTF</i>	$F_D = OOTF[E] = G_{1886} [G_{706} [E]]$ $(1 > E > 0, 0003024);$ $E' = 267,84E; 0, 0003024 \geq E \geq 0$	$F_D = OOTF[E] = \alpha Y_S^{\gamma-1} E$ $R_D = \alpha Y_S^{\gamma-1} R_S; G_D = \alpha Y_S^{\gamma-1} G_S; B_D = \alpha Y_S^{\gamma-1} B_S$ $Y_S = 0, 2627 R_S + 0, 6780 G_S + 0, 0593 B_S$

Примечание:

F_D – яркость отображаемого линейного компонента $\{R_D, G_D, B_D\}$, или Y_D , или I_D , кд/м²;

Y – нормализованное линейное значение цвета в диапазоне [0;1];

$m_1 = 2610/16384$;

$m_2 = 2523/4096$;

$c_1 = 3424/4096 = c_3 - c_2 + 1$;

$c_2 = 2413/4096$;

$c_3 = 2392/4096$;

$E = \{R_S, G_S, B_S; Y_S$ или $I_S\}$ – сигнал, определяемый светом сцены и масштабируемый экспозицией камеры (находится в диапазоне [0;1]);

E' – нелинейное представление E (цветовое значение $\{R', G', B'\}$ или $\{L', M', S'\}$ в пространстве PQ в диапазоне [0;1]): см. формулу ниже.

Показатель γ (гамма) описывается нижеследующими моделями:

1) согласно ITU-R BT.2390-9⁶ – для дисплеев с $L_w \geq 1000$ кд/м²:

$$\gamma = 1,2 + 0,42 \lg \left(\frac{L_w}{1000} \right), \quad (7)$$

2) согласно ITU-R BT.2390-7 – за пределами диапазона пиковой яркости:

$$\gamma = 1,2 k^{\log_2(0,001 L_w)}, \quad (8)$$

где $k = 1,111$;

3) в условиях просмотра, отличных от эталонных (ITU-R BT.2390-9):

$$\gamma_{bright} = \gamma_{ref} - 0,076 \lg \left(\frac{L_{amb}}{5} \right), \quad (9)$$

где γ_{bright} – системная гамма для окружения дисплея более 5 кд/м²;

γ_{ref} – системная гамма для эталонной среды;

L_{amb} – уровень яркости окружающей среды;

4) альтернативная модель Борера (ICC.1:2022):

$$\gamma = \gamma_{ref} k^{\log_2(L_w/L_{ref})} \cdot \mu^{\log_2(L_s/L_{sref})}, \quad (10)$$

где $\gamma_{ref} = 1,2$;

$\mu = 0,98$;

эталонная яркость окружения $L_{sref} = 5$ кд/м².

Характеристики рабочих цветовых пространств

Документ ITU-R BT.2446-0 определяет, что таблицы цветового поиска (CLUT) – многомерные матрицы 8-разрядных или 16-разрядных неподписанных значений, нормализованные в диапазоне от 0 до 255 или от 0 до 65535. CLUT описываются в ICC.1:2022 массивами с переменным количеством точек сетки в каждом измерении, соответствующих количеству входных каналов в преобразовании передаточных функций и цветовых пространств:

⁶ Report ITU-R BT.2390-9 (03/2021) High dynamic range television for production and international programme exchange.

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_q \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & \dots & e_{1p} \\ e_{21} & e_{22} & \dots & e_{2p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ e_{q1} & e_{q2} & \dots & e_{qp} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \dots \\ X_q \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \dots \\ e_q \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Обобщим ниже сведения о рабочих цветовых пространствах, используемых в цветопередаче:

1) определенные ICC, основанные на ISO 13655:2017⁷ и осветителе пространства соединения профиля PCS – PCSXYZ и PCSLAB (значения, рассчитанные по PCSXYZ X=0,9642; PCSXYZ Y=1,0, PCSXYZ=0,8249 для белого носителя HLG);

2) применяемые в архаичных (устаревших) устройствах – YCbCr; PQICtCr;

3) применяемые в устройствах с широким динамическим диапазоном HLG – ICtCr; Y'Cr'Cb';

4) квантованные пространства, например, ICC.1:2022 pCIEXYZ с равномерным масштабированием Y=1,0 для принятого белого. В качестве рабочего пространства рекомендовано ICtCr, оттенки которого остаются постоянными при изменении насыщенности или интенсивности.

Чтобы соответствовать зрительной системе человека, нейтральная (серая) ось I (CI) цветового пространства ICtCr, согласно DICOM PS3.14 2023e⁸, кодируется нелинейностью PQ или HLG, основываясь на модели цветовосприятия Бартена [15]. Модель учитывает нейронный шум (верхний предел контрастной чувствительности на высоких пространственных частотах), боковое торможение, фотонный шум, внешний шум, ограниченную интеграционную способность, оптическую функцию переноса модулей, ориентацию и временную фильтрацию. При низких уровнях света контрастная чувствительность пропорциональна квадратному корню светимости согласно закону де Вриса-Роуза. DICOM PS3.14 2023e использует термины оптической, пиковой и пороговой модуляции. Согласно данному документу, пороговая модуляция – минимальная модуляция яркости, необходимая среднему наблюдателю для обнаружения стандартной цели при заданном среднем уровне яркости. Пороговая модуляция соответствует только что заметной разности светимости стандартной цели. В соответствии с PS3.14 2022a, комбинация этих эффектов дает уравнение контраста:

⁷ ISO 13655:2017 Graphic technology – Spectral measurement and colorimetric computation for graphic arts images.

⁸ DICOM PS3.14 2023e – Grayscale Standard Display Function.

$$S(L) = \frac{q_1 \cdot M_{opt}(L)}{\sqrt{\frac{q_2}{d^2(L) + q_3}}}, \quad (12)$$

где u – пространственная частота;

d – диаметр зрачка;

q_1, q_2, q_3 – константы.

$M_{opt}(L)$ – функция передачи оптической модуляции:

$$M_{opt}(L) = e^{-\pi^2 \sigma^2 u^2} \quad (13)$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma_0^2 + (C_{sph} \cdot d^3)^2}, \quad (14)$$

где σ_0 – представляет собой значение при малых размерах зрачка;

C_{sph} – основной компонент, зависящий от диаметра зрачка.

Стандартная функция отображения оттенков серого, которую можно применять и для цветовых каналов, определяется в DICOM PS3.14 2023e математической интерполяцией 1023 уровней яркости, полученных из модели Бартена путем вычисления пороговой модуляции S_j как функции средней яркости решетки, а затем наложения этих значений друг на друга. Один уровень яркости, согласно модели, соответствует показателю JND – разности яркости данной цели при заданных условиях наблюдения, которые средний наблюдатель может едва воспринимать. Средняя яркость следующего более высокого уровня вычисляется путем сложения пиковой модуляции со средней яркостью L_j предыдущего уровня [15]:

$$L_{j+1} = L_j \frac{1 + S_j}{1 - S_j}, \quad (15)$$

где S_j – пороговая модуляция глаза.

В DICOM PS3.14 2023e рекомендовано использовать линейные матрицы хроматической адаптации Брэдфорда для введения поправок на погрешности точки белого, основанных на корректировке значений в цветовом пространстве pCIEXYZ. В ICC.1:2022 и ITU-R BT.2408-2⁹ описана технология расширения динамического диапазона применительно к яркости:

$$Y_s = 0,2627R_s + 0,6780G_s + 0,0593B_s, \quad (16)$$

где Y_s – нормализованная линейная яркость сцены;

⁹ Report ITU-R BT.2408-2 (04/2019) Guidance for operational practices in HDR television production.

R_S , G_S и B_S – нормализованные линейные цветовые компоненты освещенности сцены (до применения ОETF).

Обобщенный вид свет-сигнальной характеристики цифрового изображения показан на рис. 1.

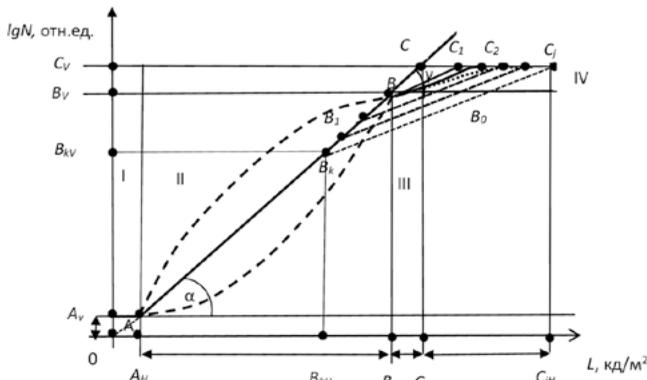


Рис. 1. Графическое представление динамического диапазона цифрового изображения: I – область собственных шумов (отрезок OA_V); II – рабочая область или исходный динамический диапазон (отрезок $A_V B_V$); III – область насыщения (отрезок $B_V B_0$); IV – дополнительная область расширения (отрезок $B_V C_V$)

Fig. 1. A graphical representation of the dynamic range of a digital image: I – an area of inherent noise (OA_V segment); II – a working area or initial dynamic range ($A_V B_V$ segment); III – a saturation range ($B_V B_0$ segment); IV – an additional expansion area ($B_V C_V$ segment)

Уточним обозначения, которые применяются на рис. 1:

I – область собственных шумов (отрезок OA_V);

II – рабочая область или исходный динамический диапазон (отрезок $A_V B_V$);

III – область насыщения (отрезок $B_V B_0$);

IV – дополнительная область расширения (отрезок $B_V C_V$).

Для увязки шкал в качестве опорных маркеров используют следующие эталонные уровни:

1) «белый» (точка B) как сигнал от 100 % ламбертовского отражателя при освещении источником CIE D50¹⁰ согласно ITU-R-BT.2408-2, устанавливаемый согласно ITU-R BT.2245-4 как 90 % сигнала для пиковых яркостей L_W на мониторах 500, 1 000, 2 000, 2 500, 3 500 и 4 000 кд/м² и варьированием в диапазоне от 10 до 50 кд/м²;

2) «серый» – согласно ITU-R BT.2245-4¹¹ установленный 18 %, 75 % на HLГ или 58 % на PQ мониторах,

¹⁰ CIE standard illuminant D50, 1 nm wavelength steps, original source: ISO/CIE FDIS 11664-2:2022.

¹¹ Report of ITU-R BT.2245-4 – HDTV and UHDTV including HDR-TV test materials for assessment of picture quality.

средние уровни яркости 268 и 363 кд/м² на дисплее 1 000 кд/м², средняя арифметическая яркость 65,47 кд/м²;

3) «черный» – 0,004 кд/м² по Ремпелю для размера черной области 6° или $\sim 2,4 \log_{10}$ кд/м² (0,0039 кд/м²) по Стеккермену, а в общем случае принимаемого 0,1 кд/м².

Также в качестве опорного маркера применяют параметр «гамма», характеризующий угол наклона участка BC_j и имеющий вид функций (6–9).

Таким образом, большинство функциональных моделей цветопередачи направлены на субъективные восприятия контента, и потому являются нелинейными, строятся по модульному принципу и записываются специальными кодами, обеспечивая возможность расшифровки цвета цифровых изображений. Операции линейризации, разработанные в большей степени для технической совместимости, не обеспечивают условие единства измерений в нижней и верхней частях динамического диапазона, близким к собственным шумам и насыщению, в связи с ограничениями цветовых охватов технических устройств. Передаточные функции удобно разделять на сегменты с допущением линейности различной степени чувствительности. Для фиксации точек перегибов между сегментами необходимо решить проблему метрологической прослеживаемости.

Метрологическая прослеживаемость цвета в программно-аппаратных средах

Опорное значение цвета. В цифровой колориметрии опорное (истинное, эталонное, принятое, приписанное или согласованное) значение цвета получают в виде цифрового кода путем цифровой регистрации образцов сравнения в установленных условиях с основой для сравнения «эталон», «стандартный образец» или «референтный метод измерений». Цифровое изображение является результатом свертки функций спектрального распределения элементов «осветитель», «освещаемая поверхность», «регистрирующее устройство», «программное обеспечение», «устройство отображения» в цветовом пространстве и информационной моделью любого из них при условии, что все остальные элементы валидированы [16]. Поэтому понятие истинного значения цвета в программно-аппаратных средах рассматривается в более широком контексте – для конкретных условий, периода времени, наблюдателя, неопределенности и интервалов допуска, поэтому необходимо рассмотреть источники прослеживаемости всех элементов информационно-измерительного канала.

Элемент «Осветитель». Для элемента «Осветитель» наиболее точное значение воспроизводится первичными

эталоны, например, ГЭТ 81-2023¹², который включает, согласно Государственной поверочной схеме¹³, спектро-радиометрическую установку и наборы мер единиц для передачи координат цветности самосветящихся объектов с $Up(x) = 0,00177-0,00299$, $Up(y) = 0,00216-0,00324$. В качестве вторичного эталона единиц координат цветности, коррелированной цветовой температуры, общего индекса цветопередачи самосветящихся объектов применяют комплекс, состоящий из спектро-радиометрической установки, наборов мер (суммарное среднее квадратическое отклонение результата сличений с ГПСЭ при 10 независимых наблюдениях ($S_{x\Sigma}, S_{y\Sigma}$) не превышает от 0,0006 до 0,0010). В качестве рабочих эталонов координат цветности самосветящихся объектов для элемента «Осветитель» стандартизованы источники ISO 11664-2:2022¹⁴, A (2856 K, $x=0,448, y=0,407$), C ($x=0,310; y=0,316$) D65 (6504 K, $x=0,313, y=0,329$), D₅₀, «стандартное небо» (ISO 15469:2004¹⁵) – набор распределений яркости для моделей неба в широком диапазоне погодных условий.

Также могут применяться излучатели, в том числе – селективные и полупроводниковые – в диапазонах измерений координат цветности, коррелированной цветовой температуры (только для источников белого цвета) и общего индекса цветопередачи ($x: 0,004-0,734; y: 0,005-0,83$) – светодиодные светильники LED-B1, LED-B2, LED-B3, LED-B4, LED-B5 с максимумом на длине волны 460 нм; и LED-RGB1 (640 нм) и LED-BH1 (630 нм); LED-V2 (550 нм) и LED-V1 (550 нм), которые описаны в CIE15:2018¹⁶, но пока не получили статус стандартных. Пределы допускаемых абсолютных погрешностей (Δ_x, Δ_y) для излучателей и излучателей полупроводниковых составляют от 0,002 до 0,005. Эталонные значения длин волн для описания оптических материалов, оптических систем и средств (ISO 7944:1998¹⁷) составляют: UV Hg e-line (365,01 нм), Violet Hg h-line (404,66 нм), Blue Hg g-line (435,83 нм), Blue Cd F'-line (479,99 нм), Blue

H F-line (486,13 нм), Green Hg e-line (546,07 нм), Yellow He d-line (587,56 нм), Red H c-line (656,27 нм), Red He r-line (706,52), линия ртути (mercury-e-line) – 546,07 нм. Для лазерного излучения: He-Ne – 543,5 нм; He-Ne – 632,8 нм; Nd: YAG – 1064,1 нм. Также в состав эталонов входят спектро-радиометры-колориметры. Новыми источниками метрологической прослеживаемости могут стать стандартные образцы, созданные на основе квантовых точек, светящихся красок, лазерных и светодиодных проекторов.

Элемент «Освещаемая поверхность». Для элемента «Освещаемая поверхность» (вторичный излучатель) используют наборы мер для передачи единиц координат цвета и координат цветности несамосветящихся объектов – стандартные образцы цвета, направленного пропускания ($U = 0,12\%$) и диффузного отражения ($U = 0,5\%$), совершенные отражающие рассеиватели, спектральный коэффициент отражения которых равен единице для всех длин волн (ISO 7724-2:1984¹⁸), по которым калибруют прецизионные спектрофотометры. ГПСЭ помимо наборов мер включает также спектрофотометрическую установку для воспроизведения единиц координат цвета и координат цветности несамосветящихся (стандартные геометрии освещения/наблюдения 8°/D, D/8°, 00/45°, 45/0° и измерения под любыми углами освещения/наблюдения) с $Up(x) = 0,07064-0,00706$, $Up(y) = 0,07064-0,00706$.

В качестве вторичного эталона единиц координат цвета (X, Y, Z), координат цветности (x, y), светового коэффициента пропускания ($T_{sv} = Y$), интегральной оптической плотности (D) в геометрии освещения/наблюдения 45/0, белизны (W) несамосветящихся объектов применяют спектроколориметрические установки и наборы мер, обеспечивающие геометрии освещения/наблюдения 8°/D, D/8°, 00/45°, 45/0°. Суммарные средние квадратические отклонения результатов сличений с ГПСЭ при 10 независимых наблюдениях ($S_{x\Sigma}, S_{y\Sigma}$) для стандартных источников A, C, D65 составляют $S_{x\Sigma}: 0,007-0,0007; S_{y\Sigma}: 0,006-0,0006$.

В качестве рабочих эталонов используют наборы мер координат цвета и координат цветности и колориметры. Пределы допускаемых абсолютных погрешностей координаты цветности (Δ_x, Δ_y) составляют от 0,002 до 0,020. Эталоны сравнения цветовых характеристик подвержены старению, что может привести со временем к заметным изменениям цвета. В программно-аппаратных средах источниками прослеживаемости применительно

¹² ГЭТ 81-2023 Государственный первичный эталон единиц координат цвета, координат цветности и светового коэффициента пропускания.

¹³ Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений координат цвета и координат цветности, белизны, блеска: приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 27 ноября 2018 года № 2516.

¹⁴ ISO 11664-2:2022 Colorimetric methods – Part 2: Standard CIE Illuminants.

¹⁵ ISO 15469:2004 Spatial distribution of daylight – CIE standard general sky.

¹⁶ CIE 15:2018 Colorimetry, 4th ed.

¹⁷ ISO 7944:1998 Optics and optical instruments – Reference wavelengths.

¹⁸ ISO 7724-2:1984 Paints and varnishes – Colorimetry – Part 2: Colour measurement.

к элементу «Освещаемая поверхность» могут быть также аттестованные стандартные образцы – фрагменты поверхностей, в том числе градиентных и текстурных, различной протяженности, включая точечные.

Элемент «Регистрирующее устройство». В качестве элемента «Регистрирующее устройство» предполагается использование цифровой камеры или сканера профессионального или полупрофессионального класса, откалиброванных с помощью юстировочных тестовых таблиц, штриховых миш и цветовых палитр (например, DSC Labs CamAlign CDM Fairburn 3D VS10.2 и др.) с созданием «Паспорта калибровки», или «Карты сбойных пикселей», (ISO 12233:2023¹⁹). «Эталонная сетка» для калибровки сканера обеспечивает пространственное разрешение 1–2 мкм.

Элемент «Программное обеспечение». Источники прослеживаемости для элемента «Программное обеспечение» – это стандартные цветовые модели: для зрительного анализатора – актиничные функции $\rho(\lambda)$ и функции стандартных наблюдателей XYZ_2° и XYZ_{10}° ; аппаратно независимые цветовые пространства: XYZ (1931 г.), $xyZ 2^\circ$ (1931), HunterLab (1958), CIEYuv (1960), CIExyY 10° (1964), CIEYu'v' (1976), CIELa*b* (1976) [29], CIELu*v* (1976), JPC 79, YIQ (PAL), YCbCr (SECAM); аппаратно зависимые пространства: RGB, HLS, HSB, CMYK; комбинированные модели цветосприятия – модели «Наятани» (1981 г.), «Ханта» (1982 г.), CIE94, CIECAM97s CIELAB (CIEDE2000), CIEDE2000, CAT02, CIECAM02 (CAM02-UCS), CIECAM16 [5]. Большинство функций являются эмпирическими и совершенствуются с точки зрения введения поправок и поправочных коэффициентов при переходе от стандартных к реальным условиям наблюдения [17] с учетом факторов возраста наблюдателей и условий «ближнего» и «дальнего» окружения.

Элемент «Устройство отображения». Для элемента «Устройство отображения» основными источниками прослеживаемости являются референтные методы измерений, основанные, например, на применении спектрофотометра типа GretagMacbeth Eye-One Pro, который «позволяет рассчитывать цветовые координаты в различных цветовых системах», создавать профили сканера, принтера и монитора в условиях, определенных в ISO 13655:2017: M1 (CIE D_{50}), M2 (CIE D_{50} с UV-фильтром свечения), и M3 (D_{50} с UV-фильтрами свечения и поляризации).

Принятое опорное значение, воспроизводимое материальной мерой, должно отвечать требованиям в части

¹⁹ISO 12233:2023 Photography – Electronic still picture imaging – Resolution and spatial frequency responses.

однородности, стабильности, например, приведенным в ISO 13528:2022²⁰ и неопределенности согласно СТБ ISO 5725-4-2022²¹:

$$u \leq 0,3A_y\sigma_R,$$

где A_y – отношение стандартного отклонения общего среднего в эксперименте к стандартному отклонению воспроизводимости метода измерений;

σ_R – стандартное отклонение воспроизводимости метода измерений.

В программно-аппаратных средах предусмотрены операции обработки изображений, позволяющие добиваться требуемых показателей.

Процедура исследования

Разработанный дифференциальный метод измерений цвета основан на численном моделировании условной многомерной колориметрической шкалы, обеспечивающей метрологическую прослеживаемость результатов измерений путем ссылки на стандартные образцы или референтный метод измерений [18]. Метод заключается в том, что с помощью матричного фотоприемного устройства осуществляют многократную регистрацию объекта и аттестованных опорных образцов (источников света) с пошагово увеличивающимся временем экспозиции. Далее выполняют компьютерную обработку полученных цифровых изображений, при которой координаты цвета исследуемой области цифрового изображения определяют из градуировочных графиков в цветовом пространстве RGB по формулам:

$$\begin{aligned} R_x &= \frac{R_{02} - R_{01}}{N_{0R2} - N_{0R1}} N_{Rx}; \\ G_x &= \frac{G_{02} - G_{01}}{N_{0G2} - N_{0G1}} N_{Gx}; \\ B_x &= \frac{B_{02} - B_{01}}{N_{0B2} - N_{0B1}} N_{Bx}, \end{aligned} \quad (17)$$

где $R_{01}, R_{02}, G_{01}, G_{02}, B_{01}, B_{02}$ – аттестованные значения координат цвета, «первого» и «второго» опорных образцов в цветовом пространстве RGB;

$N_{0R1}, N_{0R2}, N_{0G1}, N_{0G2}, N_{0B1}, N_{0B2}$ – значения усредненной интенсивности цвета соответствующих участков

²⁰ISO 13528:2022 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparison.

²¹СТБ ISO 5725-4-2022 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений.

цифрового изображения «первого» и «второго» опорных образцов в рабочем цветовом пространстве, отн. ед.:

$$N = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n N_i, \quad (18)$$

где N_i – интенсивность i -го пикселя цифрового изображения, отн. ед.;

$N_{R_x}, N_{G_x}, N_{B_x}$ – значения интенсивности цвета искомой точки в координатах рабочего цветового пространства.

На первом этапе измерительной процедуры разделение градуировочных зависимостей на сегменты с последующей линейризацией и масштабированием позволяет «отстроиться» от устройства отображения и субъективного фактора.

На втором этапе необходимо перейти к тензорному исчислению цветового пространства XYZ и расчету координат цветности. Внутривлабораторный сравнительный эксперимент проводился на базе Научно-исследовательской лаборатории фотоники Варшавского технического университета (г. Варшава, Польша) [19].

Объекты измерений – аттестованные изохроматические образцы площадью 100×100 мм, воспроизводимые в центральной области панели жидкокристаллического монитора с широкой гаммой, откалиброванного с помощью спектрофотометра Datacolor Spyder 3 Elite callibrator.

Координаты цветности объектов измерялись с помощью бесконтактного колориметра Minolta CS-100A и одновременно регистрировались фотокамерой Nikon серии D610, матрицей КМОП $35,9 \times 24$ мм, оснащенной стандартным массивом цветного фильтра типа Bayer RGB разрешением 24,7 миллиона пикселей (6016×4016 эффективных пикселей). Принцип реализации процесса измерений показан на рис. 2.

Действительные фотометрические параметры цветовой панели на мониторе определялись с помощью бесконтактного колориметра Minolta CS-100A. На предварительном этапе камера была протестирована на наличие сбойных пикселей и определение оптимальной области усреднения пикселей по критерию минимума неопределенности [20]. Для каждого набора из четырех образцов выполнялась серия снимков с варьируемым временем экспозиции. За результат измерения принималось усредненное значение трех показаний, сделанных на трех соседних точках исследуемой области панели. Полученные изображения были сохранены в виде 16-битного файла TIFF. Измерения параметров изображения выполнялись с помощью программного обеспечения Image J после обрезки ROI (области интереса) размером 585×585 пикселей (определены по критерию минимума неопределенности) в центре изображения.

По горизонтальной оси для каждого образца откладывался фактор времени (время экспозиции по логарифмической шкале со значениями от -5 до $+4$).

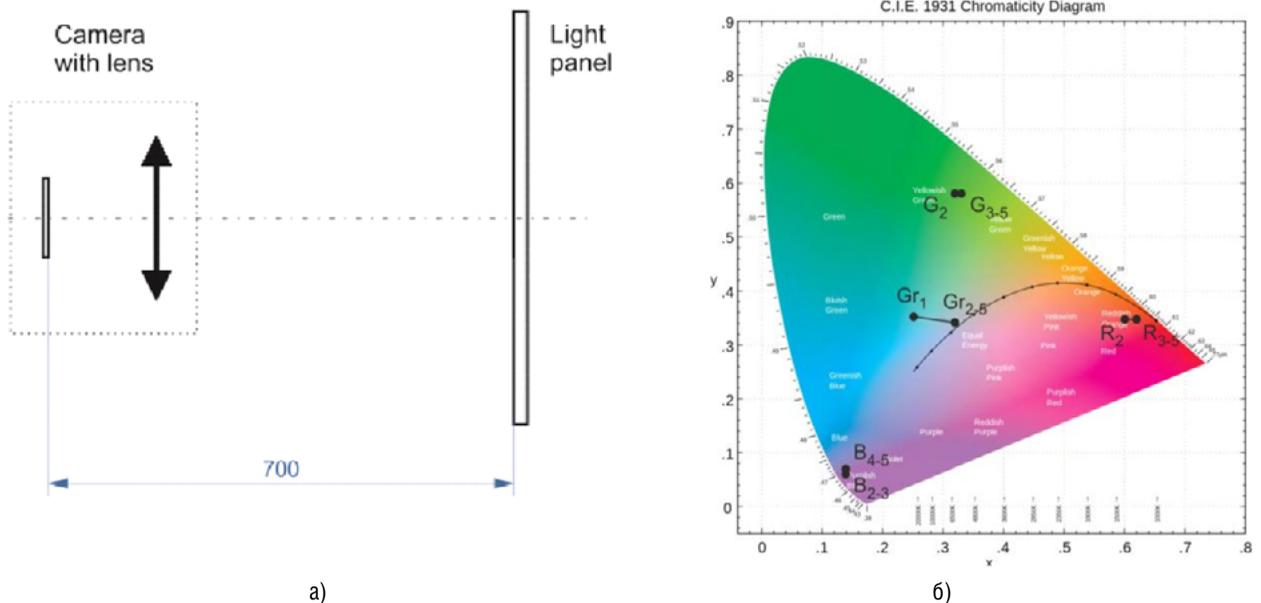


Рис. 2. Принцип реализации процесса исследования динамического диапазона цифровых изображений: а – схема расположения камеры и монитора; б – отображение результатов измерений образцов на графике цветностей CIE1931

Fig. 2. The implementation principle of the research process of the dynamic range of digital images: a – a layout of the camera and monitor; b – a display of sample measurement results on the CIE1931 chromatic diagram

По вертикальной оси откладывались значения интенсивности в трех цветовых каналах.

Полученные зависимости на уровнях 0; 64 (1); 128 (2); 196 (3) и 255 (4) для серого Gr и цветовых каналов R, G, B для трех наборов из четырех образцов были объединены в три сектора виртуальной цветовой палитры по принципу превалирования R, G или B составляющих [21].

Операция отнесения исследуемого участка изображения к определенному сектору позволяет снизить методическую составляющую неопределенности.

Работали с образцами трех типов:

- 1) тип «RBG» (сектор II) – $R^1B^1G^1$, $R^2B^2G^2$, $R^3B^3G^3$, $R^4B^4G^4$;
- 2) тип «GRB» (сектор IV) – $G^1R^1B^1$, $G^2R^2B^2$, $G^3R^3B^3$, $G^4R^4B^4$;
- 3) тип «BGR» (сектор VI) – $B^1G^1R^1$, $B^2G^2R^2$, $B^3G^3R^3$, $B^4G^4R^4$.

Передаточные функции изображений образца типа «GRB» (сектор IV) показаны на рис. 3.

На рис. 3 видно, что оптимальный режим экспозиций для проведения измерений соответствует сегменту, где все три передаточные функции – линейные. В случае перехода функции в каком-либо цветовом канале в стадию насыщения необходимо перейти к масштабированию и нормализованным координатам.

Построение характеристических зависимостей кода интенсивности цвета N_i , отн. ед., от яркости, кд/м², осуществлялось для пар образцов с яркостью « $L_{0j} < L_{0j+1}$ » и интенсивностью цвета (N_{0jR} , N_{0jG} , N_{0jB}) и ($N_{0(j+1)R}$, $N_{0(j+1)G}$, $N_{0(j+1)B}$), находящиеся в одном секторе цветового пространства. Параметры попарно взятых образцов по возрастанию яркости создают интервалы допусков (градации) виртуальной колориметрической шкалы

таким образом, чтобы значения интенсивности (N_{xR} , N_{xG} , N_{xB}) исследуемой области цифрового изображения удовлетворяли следующим условиям:

$$N_{0jR} \leq N_{xR} \leq N_{0(j+1)R};$$

$$N_{0jG} \leq N_{xG} \leq N_{0(j+1)G};$$

$$N_{0jB} \leq N_{xB} \leq N_{0(j+1)B}.$$

На рис. 4 показаны характеристические зависимости для пары образцов с яркостями L_{01} (R_{01} , G_{01} , B_{01}) и L_{02} (R_{02} , G_{02} , B_{02}) и интенсивностями (N_{01R} , N_{01G} , N_{01B}) и (N_{02R} , N_{02G} , N_{02B}) соответственно, динамический диапазон которых ограничивается областями шумов и насыщения (точки N_{min} и N_{max} , $L_{насR}$, $L_{насG}$, $L_{насB}$).

Набор координат цвета (R_x , G_x , B_x) с кодами (N_{xR} , N_{xG} , N_{xB}), соответствующие искомому значению яркости, выделены прямоугольником.

Характеристические зависимости $N_R(R)$, $N_G(G)$, $N_B(B)$ в пределах линейного сегмента с учетом рекомендаций ГОСТ Р ИСО 11843–2–2007²² и ГОСТ Р ИСО 11095–2007²³ имеют вид

$$N_{ijR} = a_R + b_R R_{ij} + s_{ijR},$$

$$N_{ijG} = a_G + b_G G_{ij} + s_{ijG},$$

$$N_{ijB} = a_B + b_B B_{ij} + s_{ijB}, \quad (19)$$

где S_{ij} – случайные составляющие, которые описывают отклонения, связанные с отбором выборок, подготовкой и ошибками измерений.

²² ГОСТ Р ИСО 11843–2–2007 Статистические методы. Способность обнаружения. Часть 2. Методология в случае линейной калибровки.

²³ ГОСТ Р ИСО 11095–2007 Статистические методы. Линейная калибровка с использованием образцов сравнения.

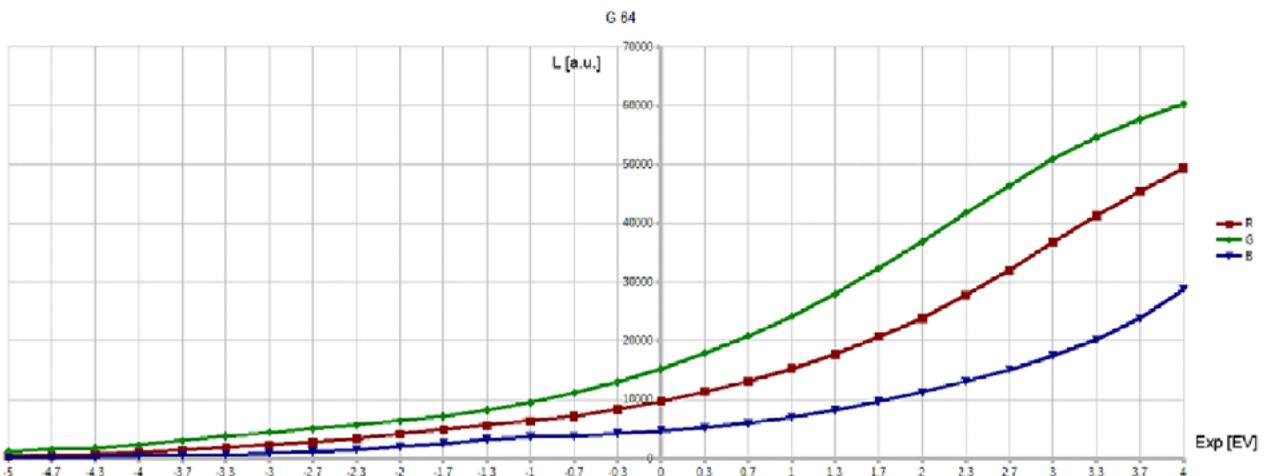


Рис. 3. Экспериментальные результаты построения передаточных функций цифровых изображений образца сравнения

Fig. 3. Experimental results of constructing transfer functions of digital images of a comparison sample

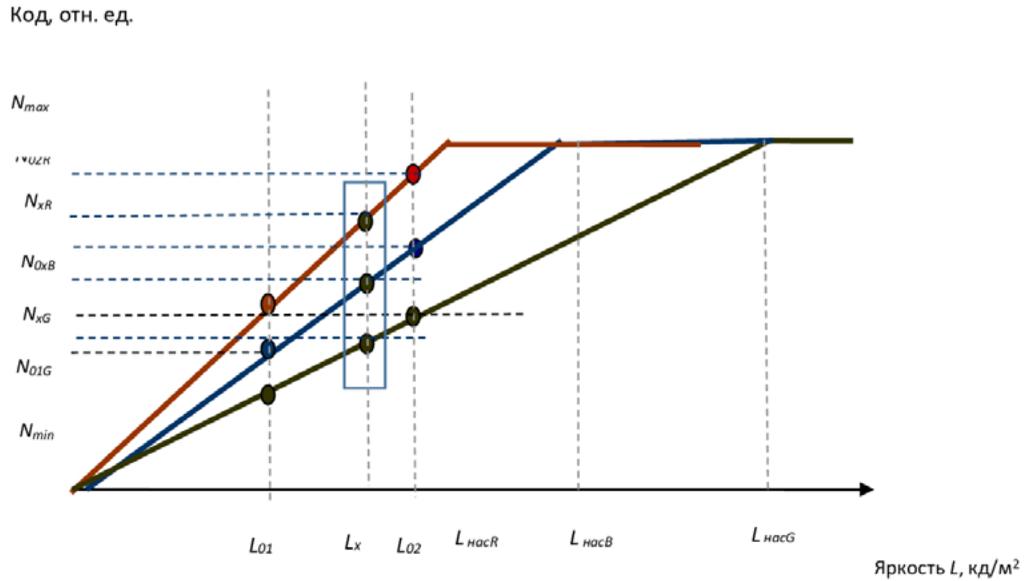


Рис. 4. Характеристические зависимости интенсивности цвета изображения от яркости опорных образцов
 Fig. 4. Characteristic dependences of image color intensity on the brightness of reference samples

Для каждой исследуемой области пикселей были вычислены математические ожидания интенсивности по трем цветовым каналам (R , G , B), и их дисперсии $D(R)$, $D(G)$, $D(B)$. Внутризэкземплярное стандартное отклонение по каждому цветовому каналу в среднем составило $\hat{s} \approx 0,14\%$. Проверка экспериментальных данных на наличие выбросов относительно регрессионной модели осуществлялась с помощью t -критерия по каждому цветовому каналу [22]:

$$t_{exp} = \frac{|y_i - \hat{y}_i|_{max}}{SD_0 \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(y_j - \bar{y})^2}{(n-1)RSD_y^2}}}, \quad (20)$$

где $|y_i - \hat{y}_i|$ – разности между экспериментальным y_i и расчетным \hat{y}_i (по регрессионной зависимости) значением отклика среди всех точек данных (от $i = 1$ до n); n – количество экспериментальных точек.

Показатели, определяемые для оценки линейности

Показатели, определяемые для оценки линейности, – коэффициент корреляции и остаточное стандартное отклонение. В качестве критерия приемлемости для коэффициента линейной корреляции использовалось условие $r \in [0,9; 0,999]$ [22, 23]. Коэффициенты корреляции рассчитывались для R , G , B каналов по формуле [22]

$$r = \sqrt{1 - \frac{S_0^2}{RSD_y^2}}, \quad (21)$$

где s_0 – остаточное стандартное отклонение;
 RSD_y – стандартное отклонение, рассчитываемое по формуле [23]

$$RSD_y = \sqrt{\frac{\sum (N_i - \bar{N})^2}{N^2 (g - 1)}} 100\%, \quad (22)$$

где N_i – значение интенсивности цвета i -го пикселя в пределах области усреднения;
 \bar{N} – среднее значение интенсивности цвета в пределах области усреднения;
 g – объем выборки (число точек прямой).

Установлено, что значение коэффициента корреляции в цветовых каналах составило $R = 0,97...0,99$.

Относительное стандартное отклонение составило $s_0 \approx 1-2\%$. Требования к остаточному стандартному отклонению (s_0) устанавливались на основе трех подходов:

1) односторонний доверительный интервал не должен превышать предельно допустимую неопределенность методики анализа Δ_{As} (число степеней свободы точек прямой равно $f = n - 2$) [23]:

$$\frac{S_0}{b} \leq \frac{\Delta_{As}}{t(95\%, n-2)} \%, \quad (23)$$

где b – угол наклона для рассчитанной регрессионной прямой;

2) критерий статистической незначимости: доверительный интервал Δ_2 является значимым на уровне $p = 5\%$, незначимым на уровне $100 - p\% = 95\%$ по сравнению с доверительным интервалом Δ_1 . Если суммарный доверительный интервал превышает Δ_1 не более чем на $p\%$, т. е. выполняется неравенство [24]

$$\Delta_2 \leq 0,32 \cdot \Delta_1, \quad (24)$$

свободный член a статистически незначимо отличается от нуля, если он не превышает свой доверительный интервал (Δ_A). Для цветовых каналов RGB [23, 25]

$$\begin{aligned} |a_R| &\leq \Delta_{AR} = t(95\%, n-2)S_{aR}, \\ |a_G| &\leq \Delta_{AG} = t(95\%, n-2)S_{aG}, \\ |a_B| &\leq \Delta_{AB} = t(95\%, n-2)S_{aB}, \end{aligned} \quad (25)$$

где S_{aR} , S_{aG} , S_{aB} – стандартные отклонения для отрезков, которые отсекаются на осях ординат градуировочных зависимостей (для рассчитанных регрессионных прямых);

t – коэффициент Стьюдента для одностороннего распределения, доверительной вероятности 95% и числа степеней свободы $f = n - 2$;

2) критерий практической незначимости [24, 26]:

$$\begin{aligned} |a|_R &\leq \frac{0,32\Delta_{As}(\%)}{1 - (R_{\min}/100)} \\ |a|_G &\leq \frac{0,32\Delta_{As}(\%)}{1 - (G_{\min}/100)} \\ |a|_B &\leq \frac{0,32\Delta_{As}(\%)}{1 - (B_{\min}/100)}, \end{aligned} \quad (26)$$

где R_{\min} , G_{\min} , B_{\min} – минимальные значения входных величин для диапазона, в котором валидируется метод (как правило, предел количественного определения).

Результаты исследования

Переход к градуировочным зависимостям цветового пространства XYZ

Целевой показателем был изменен по яркости и цветности в пять этапов от значения 0 до 255 (обозначен Gr – для теоретически нейтральных оттенков серого, R , G , B – для базовой красной, зеленой, синей составляющих соответственно и пронумерован от 1 до 5). На каждом уровне были выполнены следующие преобразования цветовых пространств $RGB \rightarrow XYZ$ [27]:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2,768 & 1,752 & 1,130 \\ 1,000 & 4,591 & 0,060 \\ 0 & 0,057 & 5,594 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} R \\ G \\ B \end{pmatrix}. \quad (27)$$

Координаты цветности рассчитывались по формулам [27]

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z}; z = \frac{Z}{X+Y+Z}, \quad (28)$$

$$x + y + z = 1. \quad (29)$$

На рис. 5 показан скриншот полученных значений координат цветности.

Построение зависимостей координат цвета X , Y от пошагово увеличивающегося времени экспозиции допускает следующие действия:

а) определять координаты цвета R_j , G_j , B_j для каждой реализации;

б) объединять их в семейства векторов (тензор $R_j^T G_j^T B_j^T$);

в) трансформировать их в семейства векторов $X_j Y_j Z_j$ (тензор $X_j^T Y_j^T Z_j^T$), перемещаясь от нулевой точки к плоскости цветового локуса, расширяя динамический диапазон, не теряя при этом метрологической прослеживаемости.

Применяя технологию тензорного исчисления, данные зависимости можно объединить в группы для образцов, относящихся к одному типу.

В цветовом пространстве RGB получим векторные поля:

для сектора II: $R_1 R_2 R_3 R_4$ – векторное поле R_{II} ; $B^1 B^2 B^3 B^4$ – векторное поле B_{II} ; $G^1 G^2 G^3 G^4$ – векторное поле G_{II} ;

для сектора IV: $G^1 G^2 G^3 G^4$ – векторное поле G_{IV} ; $R^1 R^2 R^3 R^4$ – векторное поле R_{IV} ; $B^1 B^2 B^3 B^4$ – векторное поле B_{IV} ;

для сектора VI: $B^1 B^2 B^3 B^4$ – векторное поле B_{VI} ; $G^1 G^2 G^3 G^4$ – векторное поле G_{VI} ; $R^1 R^2 R^3 R^4$ – векторное поле R_{VI} .

Векторные поля R_{II} , B_{II} , G_{II} ; G_{IV} , R_{IV} , B_{IV} и B_{VI} , G_{VI} , R_{VI} , создаваемые изображениями наборов образцов одного типа, формируют тоновые хроматические палитры в секторах пространства RGB, а цветные тензоры G_{R}^{II} , G_{B}^{II} , G_{G}^{II} ; G_{B}^{IV} , G_{R}^{IV} , G_{G}^{IV} ; G_{G}^{VI} , G_{R}^{VI} , G_{B}^{VI} описывают параллельные переносы цветовых векторов \mathbf{R} , \mathbf{G} , \mathbf{B} . Пересчет координат цвета RGB образцов в координаты цветового пространства XYZ позволяет создать наборы виртуальных мер.

	Displayed sample values		Gray (Gr)			R			G			B					
			Y	x	y	Y	x	y	Y	x	y	Y	x	y			
1	R	0	0,17	0,2527	0,3527	0	X	0	X	0	X	0	X				
	G	0				0		0		0							
	B	0				0		0		0							
2	R	64	11,00	0,3207	0,3437	64	2,93	0,6040	0,3527	64	8,02	0,3220	0,5833	64	1,49	0,1433	0,0600
	G	64				0				0				0			
	B	64				0				0				0			
3	R	128	31,43	0,3217	0,3467	128	9,05	0,6190	0,3490	128	25,77	0,3333	0,5810	128	2,48	0,1423	0,0620
	G	128				0				0				0			
	B	128				0				0				0			
4	R	196	74,23	0,3240	0,3437	196	19,20	0,6217	0,3497	196	53,77	0,3347	0,5813	196	5,66	0,1443	0,0670
	G	196				0				0				0			
	B	196				0				0				0			
5	R	255	121,00	0,3233	0,3437	255	31,40	0,6210	0,3520	255	88,03	0,3343	0,5813	255	9,73	0,1453	0,0713
	G	255				0				0				0			
	B	255				0				0				0			

Рис. 5. Фрагмент скриншота обработки результатов: Gray (Gr) – цветовой показатель для теоретически нейтральных оттенков серого; R, G, B – цветовой показатель для базовой красной, зеленой, синей составляющих соответственно

Fig. 5. A screenshot fragment of processing the results: Gray (Gr) – a color index for theoretically neutral shades of gray; R, G, B – a color index for the base red, green, blue components, respectively

Произведем перегруппировку:

для сектора II: $R_{II}^1 B_{II}^1 G_{II}^1 \rightarrow X_{II}^1 Y_{II}^1 Z_{II}^1$;
 $R_{II}^2 B_{II}^2 G_{II}^2 \rightarrow X_{II}^2 Y_{II}^2 Z_{II}^2$; $R_{II}^3 B_{II}^3 G_{II}^3 \rightarrow X_{II}^3 Y_{II}^3 Z_{II}^3$;
 $R_{II}^4 B_{II}^4 G_{II}^4 \rightarrow X_{II}^4 Y_{II}^4 Z_{II}^4$;

для сектора IV: $G_{IV}^1 R_{IV}^1 B_{IV}^1 \rightarrow X_{IV}^1 Y_{IV}^1 Z_{IV}^1$;
 $G_{IV}^2 R_{IV}^2 B_{IV}^2 \rightarrow X_{IV}^2 Y_{IV}^2 Z_{IV}^2$;
 $G_{IV}^3 R_{IV}^3 B_{IV}^3 \rightarrow X_{IV}^3 Y_{IV}^3 Z_{IV}^3$;
 $G_{IV}^4 R_{IV}^4 B_{IV}^4 \rightarrow X_{IV}^4 Y_{IV}^4 Z_{IV}^4$;

для сектора VI: $B_{VI}^1 G_{VI}^1 R_{VI}^1 \rightarrow X_{VI}^1 Y_{VI}^1 Z_{VI}^1$;
 $B_{VI}^2 G_{VI}^2 R_{VI}^2 \rightarrow X_{VI}^2 Y_{VI}^2 Z_{VI}^2$;
 $B_{VI}^3 G_{VI}^3 R_{VI}^3 \rightarrow X_{VI}^3 Y_{VI}^3 Z_{VI}^3$;
 $B_{VI}^4 G_{VI}^4 R_{VI}^4 \rightarrow X_{VI}^4 Y_{VI}^4 Z_{VI}^4$.

В цветовом пространстве XYZ совокупности точек объединяются в скалярные поля, расположенные перпендикулярно оси Z:

на уровне $Gr = 64$ (условно): $X_{II}^1 Y_{II}^1 Z_{II}^1$;
 $X_{IV}^1 Y_{IV}^1 Z_{IV}^1$; $X_{VI}^1 Y_{VI}^1 Z_{VI}^1$ – скалярное поле A_I ;

на уровне $Gr = 128$ (условно): $X_{II}^2 Y_{II}^2 Z_{II}^2$;
 $X_{IV}^2 Y_{IV}^2 Z_{IV}^2$; $X_{VI}^2 Y_{VI}^2 Z_{VI}^2$ – скалярное поле A_2 ;

на уровне $Gr = 196$ (условно): $X_{II}^3 Y_{II}^3 Z_{II}^3$;
 $X_{IV}^3 Y_{IV}^3 Z_{IV}^3$; $X_{VI}^3 Y_{VI}^3 Z_{VI}^3$ – скалярное поле A_3 ;

на уровне $Gr = 255$ (условно): $X_{II}^4 Y_{II}^4 Z_{II}^4$;
 $X_{IV}^4 Y_{IV}^4 Z_{IV}^4$; $X_{VI}^4 Y_{VI}^4 Z_{VI}^4$ – скалярное поле A_4 .

Далее в цветовом пространстве XYZ выделим совокупности точек, представляющих наборы виртуальных мер, описываемые векторными полями и цветовыми тензорами:

для сектора II: $X_{II}^1 Y_{II}^1 Z_{II}^1$; $X_{II}^2 Y_{II}^2 Z_{II}^2$; $X_{II}^3 Y_{II}^3 Z_{II}^3$;
 $X_{II}^4 Y_{II}^4 Z_{II}^4$ – векторное поле A_{II} (структурный цветовой тензор G^{II});

для сектора IV: $X_{IV}^1 Y_{IV}^1 Z_{IV}^1$; $X_{IV}^2 Y_{IV}^2 Z_{IV}^2$;
 $X_{IV}^3 Y_{IV}^3 Z_{IV}^3$; $X_{IV}^4 Y_{IV}^4 Z_{IV}^4$ – векторное поле

A_{IV} (структурный цветовой тензор G^{IV});

для сектора VI: $X_{VI}^1 Y_{VI}^1 Z_{VI}^1$; $X_{VI}^2 Y_{VI}^2 Z_{VI}^2$;
 $X_{VI}^3 Y_{VI}^3 Z_{VI}^3$; $X_{VI}^4 Y_{VI}^4 Z_{VI}^4$ – векторное поле A_{VI} (структурный цветовой тензор G^{VI}).

Проекции структурных цветовых тензоров на плоскость графика цветностей (цветового локуса) цветового пространства XYZ могут быть записаны в виде

$$G^{II} = \left(\frac{\overline{\Sigma(X_{II}^2 + Y_{II}^2 + Z_{II}^2)}}{X_1 X_2 X_3 X_4 + Y_1 Y_2 Y_3 Y_4 + Z_1 Z_2 Z_3 Z_4} \right), \quad (30)$$

$$G^{IV} = \left(\frac{\overline{\Sigma(X_{IV}^2 + Y_{IV}^2 + Z_{IV}^2)}}{X_1 X_2 X_3 X_4 + Y_1 Y_2 Y_3 Y_4 + Z_1 Z_2 Z_3 Z_4} \right), \quad (31)$$

$$G^{VI} = \left(\frac{\overline{\Sigma(X_{VI}^2 + Y_{VI}^2 + Z_{VI}^2)}}{X_1 X_2 X_3 X_4 + Y_1 Y_2 Y_3 Y_4 + Z_1 Z_2 Z_3 Z_4} \right), \quad (32)$$

Погрешность измерения координат цветности рассчитывалась по формуле

$$\Delta = \sqrt{(\Delta_x)^2 + (\Delta_y)^2 + (\Delta_z)^2}, \quad (33)$$

где $\Delta_x, \Delta_y, \Delta_z$ – разности между измеренным и опорным значениями образца.

Оценки лабораторного смещения в соответствии с СТБ ISO 5725-4-2022 задаются в виде

$$\hat{\Delta}_x = \bar{\bar{x}} - \mu_x; \hat{\Delta}_y = \bar{\bar{y}} - \mu_y; \hat{\Delta}_z = \bar{\bar{z}} - \mu_z, \quad (34)$$

где $\bar{\bar{y}}$ – среднее арифметическое значение всех результатов, полученных лабораториями на определенном уровне эксперимента (серии);

μ_x, μ_y, μ_z – принятые эталонные значения, в качестве которых использованы $x_{ref}, y_{ref}, z_{ref}$.

Оценка внутрилабораторного стандартного отклонения рассчитывалась по формуле

$$s = \sqrt{s_{xi}^2 + s_{yi}^2 + s_{zi}^2}, \quad (35)$$

где

$$\begin{aligned} s_x &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2}; \\ s_y &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}; \\ s_z &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (z_k - \bar{z})^2}, \end{aligned} \quad (36)$$

где x_k, y_k, z_k – k -й результат измерений;

n – количество результатов измерений;

$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ – среднее значение результатов измерений.

Неопределенность измерений оценки лабораторного смещения, обусловленная вариацией результатов процесса измерений, а также вариацией принятого опорного значения, рассчитывалась в соответствии с СТБ ISO 5725-4-2022 по формуле

$$s_{\hat{\Delta}} = \sqrt{\frac{s^2}{n} + u^2(\mu)}. \quad (37)$$

Координаты цветности x, y, z измеряются одновременно одним и тем же методом, следовательно, коррелируют и имеют одни и те же источники неопределенности. Принимая в качестве интервалов варьирования пределы основной допускаемой погрешности измерительного прибора по цветности $(x, y) \pm 0,002$ ед.; точность

по яркости $(Y) \pm 2\%$, приписывая равномерное распределение исходя из рекомендаций ГОСТ Р 54500.1-2011²⁴, неопределенность опорного значения $u(\mu) = 0,0012$ ед. Тогда $s_{\hat{\Delta}} = 0,014$ ед.; 0,95-й доверительный интервал согласно СТБ ISO 5725-4-2022 для смещения метода

$$[\hat{\Delta} - A_i s_i; \hat{\Delta} + A_i s_i]. \quad (38)$$

Если этот доверительный интервал содержит ноль, то лабораторное смещение является незначимым при уровне доверия $\alpha = 0,05$; в противном случае – значимым. В соответствии со СТБ ISO 5725-4-2022,

$$A_i = 1,96 \sqrt{\frac{1}{n} + A_0^2}, \quad (39)$$

где 1,96–0,975-квантиль стандартного нормального распределения;

A_0 – отношение стандартной неопределенности измерений принятого опорного значения к стандартному отклонению повторяемости метода измерения:

$$A_0 = \frac{u(\mu)}{s_r}, \quad (40)$$

$$s_r = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n s_i. \quad (41)$$

В результате вычислений по формулам (35, 36) получили $A_0 = 0,136$; $A_i = 1,02$.

Результаты вычислений приведены в табл. 2.

Результаты исследования 0,95-х доверительных интервалов для лабораторных смещений представлены в табл. 3.

Согласно СТБ ISO 5725-4-2022, если стандартное отклонение стандартного метода измерений σ_r было предварительно определено, то проверка s_i^2 может быть выполнена посредством вычисления критерия

$$C = \frac{s_r^2}{\sigma_r^2}. \quad (42)$$

Статистика критерия C сравнивается с критическим значением

$$C_{crit} = \frac{\chi_{(1-\alpha)}^2(v)}{v}, \quad (43)$$

²⁴ ГОСТ Р 54500.1-2011 / Руководство ИСО/МЭК 98-1:2009 Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения.

Таблица 2. Расчетные параметры, полученные в результате эксперимента
Table 2. Calculated parameters obtained as a result of the experiment

Ахроматический режим	$x_{II}^T, y_{II}^T, z_{II}^T$, ед. цв.			$x_{IV}^T, y_{IV}^T, z_{IV}^T$, ед. цв.			$x_{VI}^I, y_{VI}^I, z_{VI}^I$, ед. цв.		
уровень 64 (T=1)	x_{II}^I	y_{II}^I	z_{II}^I	x_{IV}^I	y_{IV}^I	z_{IV}^I	x_{VI}^I	y_{VI}^I	z_{VI}^I
измеренное значение	0,604	0,353	2,933	0,322	0,583	8,023	0,143	0,06	1,49
уровень 128 (T=2)	x_{II}^2	y_{II}^2	z_{II}^2	x_{IV}^2	y_{IV}^2	z_{IV}^2	x_{VI}^2	y_{VI}^2	z_{VI}^2
A_2	0,619	0,349	9,046	0,333	0,581	25,766	0,142	0,062	2,476
уровень 196(T=3)	x_{II}^3	y_{II}^3	z_{II}^3	x_{IV}^3	y_{IV}^3	z_{IV}^3	x_{VI}^3	y_{VI}^3	z_{VI}^3
A_3	0,622	0,350	19,2	0,335	0,582	53,767	0,144	0,067	5,663
уровень 255 (T=4)	x_{II}^4	y_{II}^4	z_{II}^4	x_{IV}^4	y_{IV}^4	z_{IV}^4	x_{VI}^4	y_{VI}^4	z_{VI}^4
A_4	0,621	0,352	31,4	0,334	0,581	88,033	0,145	0,071	9,733
$\bar{x}; \bar{y}; \bar{z}$	0,617	0,351	0,032	0,331	0,582	0,087	0,144	0,065	0,806
$x_{ref}; y_{ref}$	0,625	0,357	0,018	0,326	0,575	0,099	0,138	0,060	0,802
$\hat{\Delta}x, \hat{\Delta}y, \hat{\Delta}z$	-0,008	-0,006	-0,014	-0,005	0,002	-0,01	0,002	-0,005	0,004
ΔE	0,017			0,011			0,007		
s_x, s_y	0,032	0,0018	0,004	0,032	0,0013	0,0049	0,0014	0,0064	0,002-
s	0,032			0,029			0,0065		
$s_{\hat{\Delta}}$	0,014			0,016			0,0069		
s_r				0,044					

Таблица 3. Доверительные интервалы для лабораторных смещений
Table 3. Confidence intervals for laboratory biases

№	Формула для расчета интервала	Границы интервала	Примечание
1	$[\hat{\Delta}^{II}x - A_i s_r; \hat{\Delta}^{II}x + A_i s_r]$	[-0,125; 0,037]	не значимо
2	$[\hat{\Delta}^{II}y - A_i s_r; \hat{\Delta}^{II}y + A_i s_r]$	[-0,051; 0,039]	не значимо
3	$[\hat{\Delta}^{II}z - A_i s_r; \hat{\Delta}^{II}z + A_i s_r]$	[-0,059; 0,031]	не значимо
4	$[\hat{\Delta}^{IV}x - A_i s_r; \hat{\Delta}^{IV}x + A_i s_r]$	[-0,05; 0,04]	не значимо
5	$[\hat{\Delta}^{IV}y - A_i s_r; \hat{\Delta}^{IV}y + A_i s_r]$	[-0,043; 0,047]	не значимо
6	$[\hat{\Delta}^{IV}z - A_i s_r; \hat{\Delta}^{IV}z + A_i s_r]$	[-0,055; 0,035]	не значимо
7	$[\hat{\Delta}^{VI}x - A_i s_r; \hat{\Delta}^{VI}x + A_i s_r]$	[-0,043; 0,047]	не значимо
8	$[\hat{\Delta}^{VI}y - A_i s_r; \hat{\Delta}^{VI}y + A_i s_r]$	[-0,005; 0,04]	не значимо
9	$[\hat{\Delta}^{VI}z - A_i s_r; \hat{\Delta}^{VI}z + A_i s_r]$	[-0,041; 0,049]	не значимо

где $\chi^2_{(1-\alpha)}(v)$ – это квантиль распределения χ^2 с $v = p(n-1)$ степенями свободы.

Учитывая, что $v = 4(9-1) = 32$, имеем

$$C = \frac{0,001936}{0,0004} = 4,84$$

$$C_{crit} = \frac{0,711}{32} = 0,022$$

Поскольку $C > C_{crit}$, то по данному критерию s_r^2 значимо больше, чем σ_r^2 .

Расчеты показали, что критерий C_{crit} является более «жестким». Существует множество программных продуктов определения цвета, включая онлайн-калькуляторы. С метрологической точки зрения результаты такого определения будут иметь различную точность, неопределенность, вероятность охвата, достоверность, надежность и риски. Кроме того, «любой» участок изображения может быть ограничен одним пикселем, группой пикселей или матрицей большой размерности, а в качестве точечной оценки интенсивности цвета может сообщаться математическое ожидание, мода, медиана или единичное значение при различной степени обработки графической информации. Поэтому программное обеспечение (элемент информационно-измерительного канала «алгоритм обработки графических данных») является методической составляющей неопределенности.

Результаты и обсуждение

Цвет – фотобиологическая векторная величина, а в программно-аппаратных средах – многомерная дискретно-квантованная величина, фактически не имеющая значения истинного, т. е. точного, несомненного [28]. Метрологическая прослеживаемость цвета цифровых изображений в средах обеспечивается путем ссылки на усредненное по области пикселей опорное значение в выбранном цветовом пространстве, полученное посредством цифровой регистрации аттестованной материальной меры в определенных условиях, или иным путем, например, численными методами.

Однородность и достоверность опорного значения помимо стандартных подходов дополняется критериями допускаемого внутриэкземплярного и межэкземплярного стандартного отклонения интенсивности цвета пикселей и регулируется технологиями обработки цифровых изображений. Описанный метод измерения цвета основан на построении на линейных аппроксимациях передаточных функций и градуировочных

зависимостей в рабочем цветовом пространстве, их сопряжении и масштабировании.

Заключение

Эксперимент позволил сделать следующие выводы. Передаточные функции интенсивности цвета в цветовых каналах различаются и имеют нелинейные участки, как правило, не совпадающие в рабочих областях диапазона. Данную проблему можно решить сегментированием зависимостей с последующей линейной аппроксимацией. В ситуациях, когда «рабочие» участки передаточных функций не перекрываются, предлагается применить процедуру линейного масштабирования. В синем канале стандартное отклонение на передаточной функции выше, чем в красном и зеленом каналах, что связано с низким уровнем яркости синего изображения, отображаемого на мониторе, использованном в этом эксперименте. Достоверность результатов измерений зависит от количества измерительной информации (числа пикселей в области усреднения, числа областей усреднения и однотипных объектов исследования).

Тензорное исчисление дает возможность разделять цветовые пространства на сектора скалярных и векторных полей, снижая методическую составляющую неопределенности. Уменьшение рассеяния достигается калибровкой регистрирующего устройства и оптимизацией области усреднения пикселей с помощью специального программного обеспечения. Полученные показатели линейности, правильности и прецизионности позволяют делать вывод о возможностях применения эффективного метода для рутинных измерительных задач согласно установленным нормам точности.

Таким образом, тензорное исчисление позволяет избавиться от излишней индексации параметров, «прошивая» цветовое пространство, снижая неопределенности и риски, возникающие в измерениях.

Благодарности: Автор выражает благодарность Министерству образования Республики Беларусь, Национальной академии наук Республики Беларусь, Белорусскому национальному техническому университету за финансовую поддержку в рамках задания 1.3 Государственной программы научных исследований 6 «Фотоника и электроника для инноваций» (Республика Беларусь), а также Мариушу Сутковскому за предоставление технической базы для проведения экспериментов.

Acknowledgments: The author expresses gratitude to the Ministry of Education of the Republic of Belarus, the National Academy of Sciences of Belarus, the Belarusian National Technical University for financial support within

the framework of the assignment 1.3 of the State Scientific Research Program 6 “Photonics and Electronics for Innovation” (Republic of Belarus), as well as to Mariusz Sutkowski for providing the technical base for conducting experiments.

Вклад автора: Автор подтверждает единоличную ответственность за следующее: концепцию и дизайн исследования, сбор данных, анализ и интерпретацию результатов, а также подготовку рукописи.

Author contributions: The author confirms sole responsibility for the following: study concept and design, data collection, analysis and interpretation of results, and manuscript preparation.

Конфликт интересов: Автор подтверждает, что у него нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье.

Conflict of interests: The author states that she has no potential conflict of interest in relation to the study in this paper.

Финансирование: Работа выполнена в рамках задания 1.3 Государственной программы научных исследований 6 «Фотоника и электроника для инноваций» (Республика Беларусь).

Funding: The research was carried out within the framework of the assignment 1.3 of the State Scientific Research Program 6 “Photonics and Electronics for Innovation” (Republic of Belarus).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Digital colorimetry in chemical and pharmaceutical analysis / A. A. Chaplenko [et al.] // Moscow University Chemistry Bulletin. 2022. Vol. 77. P. 61–67. <https://doi.org/10.3103/S002713142202002X>
- Inner product of RGB unit vectors for simple and versatile detection of color transition / N. Kakiuchi [et al.] // Analytical Science. 2021. Vol. 37, № 1. P. 3–5. <https://doi.org/10.2116/analsci.20C015>
- Development of a double monitoring system for the determination of Cr(VI) in different water matrices by HPLC–UV and digital image-based colorimetric detection method with the help of a metal sieve-linked double syringe system in complexation / T. U. Gösterişli [et al.] // Environmental Monitoring and Assessment. 2022. Vol. 194. P. 691. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10392-2>
- Development of a double-monitoring method for the determination of total antioxidant capacity as ascorbic acid equivalent using CUPRAC assay with RP-HPLC and digital image-based colorimetric detection / T. Borahan [et al.] // European Food Research and Technology. 2022. Vol. 248. P. 707–713. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03923-7>
- Khalid H. S., Fakhre N. A. An android smartphone-based digital image colorimeter for detecting acid fuchsine dye in aqueous solutions // Journal of the Iranian Chemical Society. 2023. Vol. 20. P. 3043–3057. <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02896-6>
- Polat F. An advantageous analytical method for the determination of fluoride in saliva exploiting smartphone-based digital-image colorimetry // Chemical Papers. 2022. Vol. 76. P. 6215–6221. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02313-x>
- Exploring smart phone based colorimetric technology for on-site quantitative determination of adulterant (neutralizer) in milk / V. Kumar [et al.] // Journal of Food Science and Technology. 2022. Vol. 59. P. 3693–3699. <https://doi.org/10.1007/s13197-022-05392-6>
- Saadati M. A simple spot test method with digital imaging for chromium speciation in water samples // Journal of Analytical Chemistry. 2022. Vol. 77. P. 704–710. <https://doi.org/10.1134/S1061934822060089>
- A method based on digital image colorimetry for determination of total phenolic content in fruits / R. C. Costa [et al.] // Food Analytical Methods. 2023. Vol. 16. P. 1261–1270. <https://doi.org/10.1007/s12161-023-02492-7>
- Caleja-Ballesteros H. J. R., Ballesteros J. I. Digital image-based quantification of ethanol in distilled spirits using red cabbage (Brassica oleracea) extract // Chemical Papers. Vol. 77. P. 7977–7984. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03034-5>
- Palygorskite and solvatochromic dye in solid-state colorimetric devices for rapid assessment of the amount of water in ethanol fuel / C. G. de Souza [et al.] // Chemical Papers. 2023. Vol. 77. P. 6341–6350. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02943-9>
- Inagawa A., Kimura M., Uehara N. Total protein assay by PCA-based RGB-spectrum conversion methods with smartphone-acquired digital images // Analytical Sciences. 2022. Vol. 38. P. 869–880. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00107-5>
- Yin C., Zhang X. Role of high-precision real-time digital image based on data simulation in the construction of rural public space environment // Soft Computing. 2023. <https://doi.org/10.1007/s00500-023-08376-6>
- Non-contact optical dynamic measurements at different ranges: a review / Y. Fu [et al.] // Acta Mechanica Sinica. 2021. Vol. 37. P. 537–553. <https://doi.org/10.1007/s10409-021-01102-1>
- Barten P. G. J. Spatiotemporal model for the contrast sensitivity of the human eye and its temporal aspects // Human Vision, Visual Processing, and Digital Display IV : Proc. SPIE1913 / San Jose, CA, United States: 1993. <https://doi.org/10.1117/12.152690>
- Saukova Y. The validation model of information measuring channel in technical vision systems // International Journal of Advanced Engineering and Technology. 2018. Vol. 1, № 4. P. 28–33.
- Фершильд М. Д. Модели цветового восприятия. Второе издание : пер. с англ. 2006.
- Зуйков И. Е., Савкова Е. Н. Колориметрия с высоким пространственным разрешением // Приборы и методы измерений. 2013. № 1. С. 86–91.

19. *Sutkowski M., Saukova Y.* Extending of digital camera dynamic range on the Imaging Processing basis // Приборы и методы измерений. 2017. Т. 8, № 3. С. 271–278. <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2017-8-3-271-278>
20. *Савкова Е. Н., Миргород Ю. С.* Оптимизация параметров пиксельной графики по критерию минимума неопределенности // сборник тезисов докладов Международной научно-технической конференции Метрология – 2017 / под общ. ред. канд. техн. наук В. Л. Гуревича. Минск: БелГИМ, 2017. С. 90–94.
21. *Saukova Y., Matyush I.* The metrological assurance of the colorimetry in software and hardware environments // International Journal of Innovative Research in Electronics and Communications (IJIREC). 2016. Vol. 3, Iss. 5. P. 6–19. <http://dx.doi.org/10.20431/2349-4050.0305002>
22. *Эпштейн Н. А.* Валидация аналитических методик: графические и расчетные критерии для оценки линейности методик на практике // Разработка и регистрация лекарственных средств. 2019. Т. 8, № 2. С. 122–130. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2019-8-2-122-13023>
23. *Эрмер Й., Миллер Д. Х. МакБ.* Валидация методик в фармацевтическом анализе. Примеры наилучших практик: пер с англ. М. : Группа компаний ВИАЛЕК, 2013. 512 с.
24. Пригодность применения. Руководство для лабораторий по валидации методов и смежным вопросам ; под ред. Б. Магнуссона и У. Эрнемарка : перевод второго издания 2014 года. Киев : ООО Юрка Любченка, 2016. 96 с.
25. Handbook of chemometrics and qualimetrics / D. L. Massart [et al.]. Part A. Amsterdam: Elsevier, 1997. 886 p.
26. Chemometrics in chromatography / L. Komsta [et al.]. Boca Raton: CRC Press, 2018. 506 p. <https://doi.org/10.1201/9781315154404>
27. *Schanda J.* Colorimetry. Understanding the CIE system. John Wiley & SONS, INC., Publication, 2019. 500 p.
28. Толковый словарь русского языка / С. И. Ожегов; под ред. проф. Л. И. Скворцова. 27-е изд., испр. М. : Издательство АСТ : Издательство Мир и образование, 2023. 393 с.

REFERENCES

1. Chaplenko A. A., Monogorova O. V., Oskolok K. V., Garmay A. V. Digital colorimetry in chemical and pharmaceutical analysis. *Moscow University Chemistry Bulletin*. 2022;77:61–67. <https://doi.org/10.3103/S002713142202002X>
2. Kakiuchi N., Ochiai J., Takeuchi M., Tanaka H. Inner product of RGB unit vectors for simple and versatile detection of color transition. *Analytical Science*. 2021;37(1):3–5. <https://doi.org/10.2116/analsci.20C015>
3. Gösterişli T. U., Oflu S., Keyf S., Bakırdere S. Development of a double monitoring system for the determination of Cr(VI) in different water matrices by HPLC–UV and digital image-based colorimetric detection method with the help of a metal sieve-linked double syringe system in complexation. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2022;194:691. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10392-2>
4. Borahan T., Girgin A., Atsever N., Zaman B. T., Chormey D. S., Bakırdere S. Development of a double-monitoring method for the determination of total antioxidant capacity as ascorbic acid equivalent using CUPRAC assay with RP-HPLC and digital image-based colorimetric detection. *European Food Research and Technology*. 2022;248:707–713. <https://doi.org/10.1007/s00217-021-03923-7>
5. Khalid H. S., Fakhre N. A. An android smartphone-based digital image colorimeter for detecting acid fuchsine dye in aqueous solutions. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2023;20:3043–3057. <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02896-6>
6. Polat F. An advantageous analytical method for the determination of fluoride in saliva exploiting smartphone-based digital-image colorimetry. *Chemical Papers*. 2022;76:6215–6221. <https://doi.org/10.1007/s11696-022-02313-x>
7. Kumar V., Aulakh R. S., Gill J. P. S., Sharma A. Exploring smart phone based colorimetric technology for on-site quantitative determination of adulterant (neutralizer) in milk. *Journal of Food Science and Technology*. 2022;59:3693–3699. <https://doi.org/10.1007/s13197-022-05392-6>
8. Saadati M. A Simple spot test method with digital imaging for chromium speciation in water samples. *Journal of Analytical Chemistry*. 2022;77:704–710. <https://doi.org/10.1134/S1061934822060089>
9. Costa R. C., Leite J. C., Brandão G. C., Costa F. S. L., dos Santos W. N. L. A method based on digital image colorimetry for determination of total phenolic content in fruits. *Food Analytical Methods*. 2023;16:1261–1270. <https://doi.org/10.1007/s12161-023-02492-7>
10. Caleja-Ballesteros H. J. R., Ballesteros J. I. Digital image-based quantification of ethanol in distilled spirits using red cabbage (*Brassica oleracea*) extract. *Chemical Papers*. 2023;77:7977–7984. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03034-5>
11. de Souza C. G., dos Santos R. C., Bertolino L. C., de Andrade D. F., d'Avila L. A., Spinelli L. Palygorskite and solvatochromic dye in solid-state colorimetric devices for rapid assessment of the amount of water in ethanol fuel. *Chemical Papers*. 2023;77:6341–6350. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-02943-9>
12. Inagawa A., Kimura M., Uehara N. Total protein assay by PCA-based RGB-spectrum conversion methods with smartphone-acquired digital images. *Analytical Sciences*. 2022;38:869–880. <https://doi.org/10.1007/s44211-022-00107-5>
13. Yin C., Zhang X. Role of high-precision real-time digital image based on data simulation in the construction of rural public space environment. *Soft Computing*. 2023. <https://doi.org/10.1007/s00500-023-08376-6>
14. Fu Y., Shang Y., Hu W., Li B., Yu Q. Non-contact optical dynamic measurements at different ranges: a review. *Acta Mechanica Sinica*. 2021;37:537–553. <https://doi.org/10.1007/s10409-021-01102-1>
15. Barten P. G. J. Spatiotemporal model for the contrast sensitivity of the human eye and its temporal aspects. In: *Human Vision, Visual Processing, and Digital Display IV: Proc. SPIE1913*, San Jose, CA, United States. <https://doi.org/10.1117/12.152690>

16. Saukova Y. The validation model of information measuring channel in technical vision systems. *International Journal of Advanced Engineering and Technology*. 2018;1(4):28–33.
17. Fairchild M. D. Color appearance model. Second edition. 2006. (Russ. ed.: Fershil'd M. D. Modeli cvetovogo vospriyatiya. Vtoroe izdanie: per. s angl. (In Russ.)).
18. Zuikov I. E., Savkova E. N. The colorimetry with a high dimensional resolution. *Devices and Methods of Measurements*. 2013;(1):86–91. (In Russ.).
19. Sutkowski M., Saukova Y. Extending of digital camera dynamic range on the Imaging Processing basis. *Devices and Methods of Measurements*. 2017;8(3):271–278. (In Russ.). <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2017-8-3-271-278>
20. Savkova E. N., Mirgorod Y. S. Optimization of pixel graphics parameters by the criterion of minimum uncertainty. In: Gurevich V. L. ed. *Metrologiya – 2017: collection of abstracts of the International Scientific and Technical Conference*. Minsk: BelGIM; 2017. P. 90–94. (In Russ.).
21. Saukova Y., Matyush I. The metrological assurance of the colorimetry in software and hardware environments. *International Journal of Innovative Research in Electronics and Communications (IJIREC)*. 2016;3(5):6–19. <http://dx.doi.org/10.20431/2349-4050.0305002>
22. Epstein N. A. Validation of analytical techniques: graphical and computational criteria for evaluating the linearity of techniques in practice. *Drug Development & Registration*. 2019;8(2):122–130. (In Russ.). <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2019-8-2-122-13023>
23. Ermer J., Miller D. H. Mak B. Method validation in pharmaceutical analysis. A Guide to best practice.– weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005. 403 p. (Russ. ed.: Ermer J., Miller D. H. Mak B. Validaciya metodik v farmacevitcheskom analize. Primery nailuchshih praktik : per. s angl. Moskow: Gruppy kompanij VIALEK; 2013. 512 p. (In Russ.)).
24. Magnusson B., Örnemark U. (eds.) the fitness for purpose of analytical methods – A laboratory Guide to method validation and related topics. (Russ. ed.: Magnussona B., Ernemarka U. Prigodnost' primeneniya. Rukovodstvo dlya laboratorij po validacii metodov i smezhnym voprosam. Kiev: OOO «Yurka Lyubchenka»; 2016. 96 p. (In Russ.)).
25. Massart D. L., Vandeginste B. G. M., Buydens L. M. C., De Jong S., Lewi P. J., Smeyers-Verbeke J. Handbook of chemometrics and qualimetrics. Part A. Amsterdam: Elsevier; 1997.
26. Komsta L., Heyden Y. V., Sherma J. eds. Chemometrics in chromatography. Boca Raton: CRC Press; 2018. 506 p. <https://doi.org/10.1201/9781315154404>
27. Schanda J. Colorimetry. Understanding the CIE system. United States of America: John Wiley & SONS, INC. Publication; 2019. 500 p.
28. Ozhegov S. I., Skvorcova L. I. ed. Explanatory dictionary of the Russian language. Moskow: Izdatel'stvo AST, Izdatel'stvo Mir i Obrazovanie; 2023. 393 p. (In Russ.).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

CIE15:2018 Colorimetry, 4th Edition // CIE [website]. URL: <https://cie.co.at/publications/colorimetry-4th-edition> (Accessed: 06 October 2023).

CIE standard illuminant D50, 1 nm wavelength steps, original source: ISO/CIE FDIS11664–2:2022 // CIE [website]. URL: <https://cie.co.at/datatable/cie-standard-illuminant-d50> (Accessed: 06 October 2023).

DICOM PS3.14 2023e – Grayscale Standard Display Function // DICOM [website]. URL: <https://www.dicomstandard.org/standards/view/grayscale-standard-display-function> (Accessed: 06 October 2023).

ISO 13655:2017 Graphic technology – Spectral measurement and colorimetric computation for graphic arts images // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/65430.html> (Accessed: 06 October 2023).

ISO 11664–2:2022 Colorimetric methods – Part 2: Standard CIE Illuminants // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/77215.html> (Accessed: 06 October 2023).

ISO 15469:2004 Spatial distribution of daylight – CIE standard general sky // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/38608.html> (Accessed: 06 October 2023)

ISO 7944:1998 Optics and optical instruments – Reference wavelengths // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/22574.html> (Accessed: 06 October 2023).

ISO 7724–2:1984 Paints and varnishes – Colorimetry – Part 2: Colour measurement // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/14558.html> (Accessed: 06 October 2023).

ISO 13528:2022 Photography – Electronic still picture imaging – Resolution and spatial frequency responses // ISO [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/79169.html> (Accessed: 06 October 2023).

Report ITU-R BT.2446–0 (04/2019) Methods for conversion of high dynamic range content to standard dynamic range content and vice-versa // ITU [website]. URL: <https://www.itu.int/pub/R-REP-BT.2446-2019> (Accessed: 06 October 2023).

Report ITU-R BT.2390–7 (07/2019) – High dynamic range television for production and international programme exchange // ITU [website]. URL: <https://www.itu.int/pub/R-REP-BT.2390-7-2019> (Accessed: 06 October 2023).

Recommendation ITU-R BT.2100–2 (07/2018) Image parameter values for high dynamic range television for use in production and international programme exchange // ITU [website]. URL: <https://www.itu.int/rec/R-REC-BT.2100> (Accessed: 06 October 2023).

Report ITU-R-BT.2390–9 (03/2021) High dynamic range television for production and international programme exchange // ITU [website]. URL: <https://www.itu.int/pub/R-REP-BT.2390> (Accessed: 06 October 2023).

Report ITU-R BT.2408–2 (04/2019) Guidance for operational practices in HDR television production // ITU [website]. URL: <https://www.itu.int/pub/R-REP-BT.2408-2-2019> (Accessed: 06 October 2023).

Report of ITU-R BT.2245–4 – HDTV and UHDTV including HDR-TV test materials for assessment of picture quality // ITU [website]. URL: <https://www.itu.int/pub/R-REP-BT.2245> (Accessed: 06 October 2023).

Specification ICC.1:2022 (Profile version 4.4.0.0) Image technology colour management – Architecture, profile format, and data structure // ICC [website]. URL: <https://color.org/specification/ICC.1–2022–05.pdf> (Accessed: 06 October 2023).

ГОСТ Р ИСО 11843-2-2007 Статистические методы. Способность обнаружения. Часть 2. Методология в случае линейной калибровки = Capability of detection – Part 2: Methodology in the linear calibration case. М. : Стандартинформ, 2007. 20 с.

ГОСТ Р ИСО 11095–2007 Статистические методы. Линейная калибровка с использованием образцов сравнения = Linear calibration using reference materials. М. : Стандартинформ, 2008. 32 с.

ГОСТ Р 54500.1–2011 / Руководство ИСО/МЭК 98–1:2009 Неопределенность измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения = Uncertainty of measurement – Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement (IDT). М. : Стандартинформ, 2012. 18 с.

ГЭТ 81–2023 Государственный первичный эталон единиц координат цвета, координат цветности и светового коэффициента пропускания // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/1408353> (дата обращения: 06.10.2023).

Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений координат цвета и координат цветности, белизны, блеска: приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации от 27 ноября 2018 года № 2516 // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. URL: <https://docs.cntd.ru/document/553849919?ysclid=lu8b0k3cq340004292> (дата обращения: 06.10.2023).

СТБ ISO 5725-4-2022 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. Минск: БелГИСС, 2022. 32 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Савкова Евгения Николаевна – канд. техн. наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории полупроводниковой техники филиала БНТУ «Научно-исследовательский политехнический институт»
Республика Беларусь, 220013, г. Минск, пр-т Независимости, 65
E-mail: savkova@bntu.by
<https://orcid.org/0000-0002-7067-0224>

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Yauheniya N. Saukova – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher of the Research Laboratory of Semiconductor Engineering, BNTU Branch, Research Polytechnic Institute
65 pr. Nezavisimosti, Minsk, 220013, Republic of Belarus
E-mail: savkova@bntu.by
ORCID: ResearcherID: <https://orcid.org/0000-0002-7067-0224>

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 544.08+620.179.119:53.082.63

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>



Исследование, разработка и внедрение методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом

А. С. Васильев  

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия

 vasilyevas@uniim.ru

Аннотация: Металлические покрытия придают изделиям необходимые технические характеристики, в частности – повышают коррозионную стойкость, создают защиту от механического истирания. Применение металлических покрытий – перспективное направление, имеет широкое применение в машиностроении, металлургии других отраслях промышленности. Следовательно, изучение свойств и совершенствование технологии нанесения металлических покрытий – значимое и востребованное направление деятельности исследователей-метрологов. Потребности промышленности в области контроля параметров однослойных и однокомпонентных покрытий в Российской Федерации решены в полной мере. Так, на старте данного исследования в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений был представлен объемный перечень стандартных образцов поверхностной плотности и толщины однослойных однокомпонентных покрытий, прошедших испытания с применением Государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015. Не обеспеченными в полном объеме оставались потребности в испытаниях, поверке и калибровке средств измерений поверхностной плотности, толщины и химического состава многослойных и многокомпонентных покрытий, – что и стало отправной точкой для настоящего исследования.

Представленное в статье исследование проведено в целях разработки методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий на ГЭТ 168-2015. Попутно решена задача разработки комплекса стандартных образцов поверхностной плотности и массовой доли элементов в двухслойных и двухкомпонентных покрытиях для метрологического обеспечения соответствующих средств измерений.

Статья полностью раскрывает содержание работы по совершенствованию метрологического обеспечения измерений поверхностной плотности, толщины и массовой доли элементов в покрытиях с учетом потребностей промышленности в области контроля параметров покрытий, учитывая многообразие измерительных задач, которые постоянно расширяются.

Ключевые слова: поверхностная плотность покрытий, многослойные покрытия, многокомпонентные покрытия, Государственный первичный эталон, стандартные образцы, химический состав покрытий, рентгенофлуоресцентный метод

Принятые сокращения: ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений; ГЭТ 168 – Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов

в покрытиях ГЭТ 168-2015; СО – стандартный образец; СИ – средство измерений; ЭС – эталон сравнения; ОС – образец сравнения; ПП – поверхностная плотность; МД – массовая доля; РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; ОРР – спектроскопия резерфордского обратного рассеяния.

Ссылка при цитировании: Васильев А. С. Исследование, разработка и внедрение методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 2. С. 99–114 <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>

Статья поступила в редакцию 29.02.2024; одобрена после рецензирования 16.04.2024; принята к публикации 25.06.2024.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Research, Development and Implementation of Methods for Determining Surface Density and Mass Fraction of Elements for Multilayer and Multicomponent Coatings by X-Ray Fluorescence Method

Alexander S. Vasiliev  

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia

 vasilyevas@uniim.ru

Abstract: Metal coatings provide products with the necessary technical characteristics; in particular, they increase corrosion resistance and protect against mechanical abrasion. The application of metal coatings is a promising direction and is widely used in mechanical engineering, metallurgy, and other industries. Therefore, studying the properties and improving the technology of applying metal coatings is a significant and sought-after line of activity for metrology researchers.

The needs of industry in the field of monitoring the parameters of single-layer and single-component coatings in the Russian Federation are fully satisfied. At the beginning of this study, the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements provided a comprehensive list of reference materials of surface density and thickness of single-layer one-component coatings that were tested using the State Primary Standard for units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015. The needs for testing, verification, and calibration of instruments for measuring surface density, thickness, and chemical composition of multilayer and multicomponent coatings remained not fully met, which became the starting point for this research.

The research presented in the article was carried out in order to develop methods for determining the surface density and mass fraction of elements for multilayer and multicomponent coatings on GET 168-2015. At the same time, the problem of developing a set of reference materials of surface density and mass fraction of elements in two-layer and two-component coatings for metrological support of the corresponding measuring instruments was solved.

The article fully reveals the content of the work to improve metrological support for measuring surface density, thickness, and mass fraction of elements in coatings, taking into account the needs of industry in the field of monitoring coating parameters and the variety of measurement tasks that are constantly expanding.

Keywords: surface density of coatings, multilayer coatings, multicomponent coatings, State Primary Standard, reference materials, chemical composition of coatings, X-ray fluorescence method

Abbreviations used: FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements; GET 168 – State Primary Standard for units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015; RM – reference material; MI – measuring instrument; ES – standard of comparison; RS – reference standard; SD – surface density; MF – mass fraction; XRF – X-ray fluorescence analysis; RBS – Rutherford backscattering spectroscopy.

For citation: Vasiliev A. S. Research, development and implementation of methods for determining surface density and mass fraction of elements for multilayer and multicomponent coatings by X-ray fluorescence method. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(2):99–114. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>

The article was submitted 29.02.2024; approved after reviewing 16.04.2024; accepted for publication 25.06.2024.

Введение

Экскурс

Применение металлических покрытий позволяет решать широкий спектр технических задач. В частности, таким способом повышают коррозионную стойкость и придают изделиям защиту от механического истирания на предприятиях машиностроения и металлургии [1], на электромеханических заводах и предприятиях микроэлектроники, а также в других областях промышленности. За последние три года в ФИФ ОЕИ¹ было внесено 10 типов анализаторов, толщиномеров и измерителей ПП покрытий, которые предназначены для измерения параметров однослойных покрытий, но имеют более широкие возможности, в том числе – для измерения параметров многослойных и многокомпонентных покрытий. Отсутствие в аккредитованных на право поверки испытательных центрах и организациях эталонов (мер или СО) параметров многослойных и многокомпонентных покрытий не позволяет утвердить типы и поверять соответствующие СИ.

Другая проблема – обеспечение метрологической прослеживаемости для ПП и МД элементов многослойных и многокомпонентных покрытий. Существуют десятки методов измерений ПП и толщины покрытий со своими преимуществами и ограничениями [2]. Наибольшее распространение получил метод РФА, который является экспрессным методом измерений ПП, толщины и МД элементов покрытий без трудоемкой пробоподготовки [3].

Вместе с тем, метод РФА имеет ряд ограничений [4]. В частности, верхний предел диапазона измерений толщины покрытий для наиболее распространенных СИ не превышает 60 мкм, а сам метод имеет статус относительного, поэтому требует наличия средств метрологического обеспечения в виде мер или стандартных образцов.

¹ ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений

Для многослойных и многокомпонентных покрытий одновременное измерение параметров нескольких слоев покрытия затруднено экранированием сигнала верхними слоями покрытия и матричными эффектами [5], поэтому требуется учитывать это влияние путем введения поправок, полученных эмпирическим путем.

Дискурс

Нормативное обеспечение измерений параметров покрытий представлено стандартами, которые распространяются только на однослойные однокомпонентные покрытия – стандартами национальными² и зарубежными³.

В профессиональном сообществе идет непрерывный поиск путей решения обозначенных выше задач. Перечислим некоторые наиболее эффективные.

Автор работы [6] предлагает использовать отношение интенсивностей пиков измеряемых элементов для определения их МД и показывает, что получаются независимые коэффициенты отношения интенсивностей для каждой матрицы элементов.

В статьях [7, 8] авторы берут за основу отношение интенсивности пика измеряемого элемента в покрытии к интенсивности пика этого элемента в массивном образце для определения ПП покрытия. К недостаткам этого метода относится значимая зависимость полученных значений ПП от материала подложки, на которую наносится покрытие.

² Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28.09.2018 № 2089.

Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120 000 мкм : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23.12.2019 № 3276.

³ ASTM B568-1998 (R 2021) Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry.

ISO 3497:2000 Metallic Coatings – Measurement of Coating Thickness – X-Ray Spectrometric Methods.

Публикацию [9] автор строит на возможности использовать экспоненциальную зависимость для определения ПП двухслойного покрытия, но также использовать отношение интенсивностей пика элемента в покрытии и образце с толщиной материала покрытия больше толщины насыщения.

Для обеспечения метрологической прослеживаемости требуется определить десятки физических коэффициентов для источника рентгеновского излучения, детектора и геометрии измерения, что требует дорогостоящего оборудования и контролируемых условий измерений. Например, институт Physikalisch-Technische Bundesanstalt (Германия) разработал и исследовал установку BESSY II, в которой используются источник монохроматического синхротронного излучения и калиброванный кремний-дрейфовый детектор, а также поддерживается высокий вакуум [10]. В статье показано, что (а) монохроматическое излучение позволяет снизить вклад тормозного излучения в фон на получаемом спектре рентгенофлуоресцентного излучения; (б) правильно подобранный угол расположения детектора позволяет снизить его вклад в бюджет неопределенности. Однако расширенная неопределенность измерений этим методом остается на уровне 10 %, при этом основной вклад в которую дает бериллиевое окно детектора.

Актуальность

Целью настоящего исследования является разработка и экспериментальная оценка математического аппарата и методик измерения методом РФА ПП и МД элементов многослойных и многокомпонентных покрытий.

В исследование поставлены следующие задачи:

- аналитический обзор существующих методов измерения ПП и МД элементов в покрытии методом РФА;
- разработка методик измерения ПП и МД элементов в покрытии методом РФА;
- опробование разработанных методик измерения ПП и МД элементов в покрытии методом РФА;
- разработка СО ПП и МД элементов многослойных и многокомпонентных покрытий.

Материалы и методы

Объекты и требования к ним

Для исследования были взяты следующие группы объектов:

- 1) двухслойные покрытия;
- 2) модели двухслойных покрытий:
 - золотое покрытие с подслоем никеля на меди;
 - оловянное покрытие с подслоем никеля на меди;
 - серебряное покрытие с подслоем никеля на меди;

- никелевое покрытие с подслоем никеля на меди;
- золотое покрытие с подслоем серебра на меди;
- 3) двухкомпонентные покрытия:
 - покрытия никель-железо на кремнии;
 - покрытия олово-висмут на меди;
 - покрытия платина-никель на кремнии.

К исследуемым образцам применялись следующие требования:

- 1) шероховатость поверхности основания – не более 0,32 мкм;
- 2) отклонение от плоскостности поверхности основания – не более 10 мкм.

Оборудование и материалы

Методика измерений была реализована на перечисленном ниже оборудовании:

- 1) ГЭТ 168-2015 Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях [11];
- 2) ГВЭТ 196-1-2012 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах [12];
- 3) компаратор массы ССЕ66: диапазон измерения (1–61 000) мг; класс точности I (специальный); зарегистрирован в ФИФ ОЕИ № 33294–09;
- 4) микроскоп видеоизмерительный серии MBZ: диапазон измерения (0–500) мм; погрешность $\pm (1,5 + L/100)$ мкм, где L – длина в мм; зарегистрирован в ФИФ ОЕИ № 74241–19.

Методика определения поверхностной плотности многослойных однокомпонентных покрытий

Методика определения ПП многослойных однокомпонентных покрытий заключалась в определении ПП каждого слоя покрытия, начиная с верхнего. Затем для нижних слоев рассчитывали коэффициенты ослабления и интенсивность пика соответствующего элемента без ослабления для расчета значения ПП нижнего слоя. Схема методики приведена на рис. 1.

В общем виде уравнение измерений ПП k -го слоя покрытия описывается формулой

$$\rho_k = f_{\rho}^{\text{град}}(I_k) f_{\rho}^{\text{осл}}(\rho_{l \neq k}), \quad (1)$$

где $f_{\rho}^{\text{град}}(I_k)$ – линейная зависимость ПП от интенсивности пика элемента в k -м слое, которая определяется по формуле

$$f_{\rho}^{\text{град}}(I_k) = a_k \cdot I_k + b_k, \quad (2)$$



Рис. 1. Схема послойного определения поверхностной плотности покрытия

Fig. 1. Scheme of layer-by-layer determination of the coating surface density

где a_k и b_k – параметры градуировочной характеристики для k -го слоя покрытия, которые определяются по формулам

$$a_k = \frac{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1}}, \quad (3)$$

$$b_k = \rho_{kЭС1} - I_{kЭС1} \frac{\rho_{kЭС2} - \rho_{kЭС1}}{\bar{I}_{kЭС2} - \bar{I}_{kЭС1}}, \quad (4)$$

где $\rho_{kЭС1}$ и $\rho_{kЭС2}$ – значения ПП модели покрытия ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия (предполагается, что $\rho_{kЭС1} < \rho_{kЭС2}$), г/м²;

$\bar{I}_{kЭС1}$ и $\bar{I}_{kЭС2}$ – средние арифметические значения интенсивности характеристического излучения ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия, имп/с.

Рафаль Ситко показал [13], что зависимость ПП покрытия от интенсивности излучения пика соответствующего элемента нелинейная, но для тонких покрытий и для небольших участков градуировочной характеристики ее можно описать линейной зависимостью.

$f_{\rho}^{\text{осл}}(I_{l \neq k})$ – экспоненциальная зависимость интенсивности k -го слоя от ПП l -го слоя покрытия (находящегося над k -м слоем), которая определяется по формуле

$$f_{\rho}^{\text{осл}}(I_{l \neq k}) = c_l e^{-\sum_{l \neq k} d_l \rho_l}, \quad (5)$$

где c_l и d_l – параметры градуировочной характеристики ослабления l -м слоем покрытия, которые определяются по формулам

$$c_l = \frac{I_{kЭС1}}{I'_{kЭС1}} \left(\frac{I'_{kЭС1} I_{kЭС2}}{I_{kЭС1} I'_{kЭС2}} \right)^{\frac{\rho_{lЭС1}}{\rho_{lЭС2} - \rho_{lЭС1}}}, \quad (6)$$

$$d_l = \frac{1}{\rho_{lЭС1} - \rho_{lЭС2}} \ln \frac{I'_{kЭС1} I_{kЭС2}}{I_{kЭС1} I'_{kЭС2}}, \quad (7)$$

где $\bar{I}'_{kЭС1}$ и $\bar{I}'_{kЭС2}$ – средние арифметические значения интенсивности характеристического излучения ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя модели покрытия без ослабления l -м слоем модели покрытия, имп/с;

$\rho_{lЭС1}$ и $\rho_{lЭС2}$ – значения ПП покрытия ЭС1 и ЭС2 для l -го слоя модели покрытия (предполагается, что $\rho_{kЭС1} < \rho_{kЭС2}$), г/м².

Оценка стандартной неопределенности типа А и В значения ПП проводится по следующим формулам:

$$u_A(\rho_k) = \frac{100}{\rho_k} \left[(c(I_k) \cdot u_A(I_k))^2 + (c(I_{kЭС1}) \cdot u_A(I_{kЭС1}))^2 + (c(I_{kЭС2}) \cdot u_A(I_{kЭС2}))^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n c(x_i) \cdot c(x_j) \cdot u_A(x_i) \cdot u_A(x_j) \cdot r(x_i, x_j) \right]^{1/2}, \quad (8)$$

$$u_B(\rho_k) = \left[(c(\rho_{ЭС1}) \cdot u_B(\rho_{ЭС1}))^2 + (c(\rho_{ЭС2}) \cdot u_B(\rho_{ЭС2}))^2 + \frac{100}{\rho_k} \sum_{l \neq k} (c(I'_k) \cdot u_l(I'_k))^2 \right]^{1/2}, \quad (9)$$

где $c(I_k)$, $c(I_{kЭС1})$, $c(I_{kЭС2})$, $c(\rho_{ЭС1})$, $c(\rho_{ЭС2})$ и $c(I'_k)$ – коэффициенты влияния;

$u_A(I_k)$, $u_A(I_{kЭС1})$ и $u_A(I_{kЭС2})$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пика элемента для k -го слоя покрытия исследуемого образца и ЭС, имп/с;

$u_A(x_i)$ и $u_A(x_j)$ – стандартные неопределенности типа А для i -го и j -го входных параметров;

$c(x_i)$ и $c(x_j)$ – коэффициенты влияния для i -го и j -го входных параметров;

$r(x_i, x_j)$ – коэффициент корреляции Пирсона между входными величинами x_i и x_j ;

$\rho_{kЭС1}$ и $\rho_{kЭС2}$ – значение поверхностной плотности ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия соответственно, г/м²;

$u_{kЭС1}$ и $u_{kЭС2}$ – относительная суммарная стандартная неопределенность рассчитанного значения поверхностной плотности ЭС1 и ЭС2 для k -го слоя покрытия соответственно, %;

$u_l(I'_k)$ – неопределенность расчета интенсивности пика k -го элемента без ослабления l -м слоем покрытия, имп/с, которая оценивается по формуле

$$u_l(I'_k) = \left[(c(I_k) \cdot u(I_k))^2 + (c(\rho_l) \cdot u(\rho_l))^2 + (c(\rho_{Эс1l}) \cdot u(\rho_{Эс1l}))^2 + (c(\rho_{Эс2l}) \cdot u(\rho_{Эс2l}))^2 + (c(I_{Эс1l}) \cdot u(I_{Эс1l}))^2 + (c(I_{Эс2l}) \cdot u(I_{Эс2l}))^2 + (c(I'_{Эс1l}) \cdot u(I'_{Эс1l}))^2 + (c(I'_{Эс2l}) \cdot u(I'_{Эс2l}))^2 \right]^{1/2}, \quad (10)$$

где $u(I_k)$ – стандартная неопределенность типа А измерения интенсивности пика k -го элемента, оцениваемая в виде СКО, имп/с;

$u(\rho_l)$ – стандартная неопределенность типа В значения ПП l -го слоя покрытия, г/м²;

$u(\rho_{Эс1l})$ и $u(\rho_{Эс2l})$ – стандартные неопределенности типа В значений ПП эталонов сравнения, использованных для определения коэффициентов ослабления интенсивности пика k -го элемента l -м слоем покрытия, г/м²;

$u(I_{Эс1l})$ и $u(I_{Эс2l})$ – стандартные неопределенности типа А измерения интенсивности эталонов сравнения, оцениваемые в виде СКО, имп/с;

$u(I'_{Эс1l})$ и $u(I'_{Эс2l})$ – стандартные неопределенности типа А измерения интенсивности эталонов сравнения без ослабления l -м слоем покрытия, оцениваемые в виде СКО, имп/с.

Пример экспоненциальной зависимости интенсивности пика нижнего слоя от ПП верхнего слоя приведен на рис. 2, при этом модели покрытия составлялись из ЭС со значениями ПП золотого покрытия (1,0–136,0) г/м² и ЭС никелевого покрытия с значениями ПП 54,71 г/м² (отображается синим цветом) и 113,59 г/м² (отображается красным цветом).

Можно сделать вывод, что существует экспоненциальная зависимость интенсивности пика элемента нижнего слоя модели покрытия от ПП верхнего слоя в соответствии с формулой (5). Коэффициент корреляции не менее 0,98, что подтверждает применимость закона Бугера-Ламберта-Бера [14] для описания такой зависимости.

Формулы (1)–(7) были опробованы на моделях двухслойных покрытий олово-никель-медь, составленных из эталонов сравнения и измеренных на ГЭТ 168. Метрологические характеристики использованных ЭС приведены в табл. 1. Результаты измерения интенсивности пика никеля (характеризующего нижний слой покрытия) и олова (характеризующего верхний слой

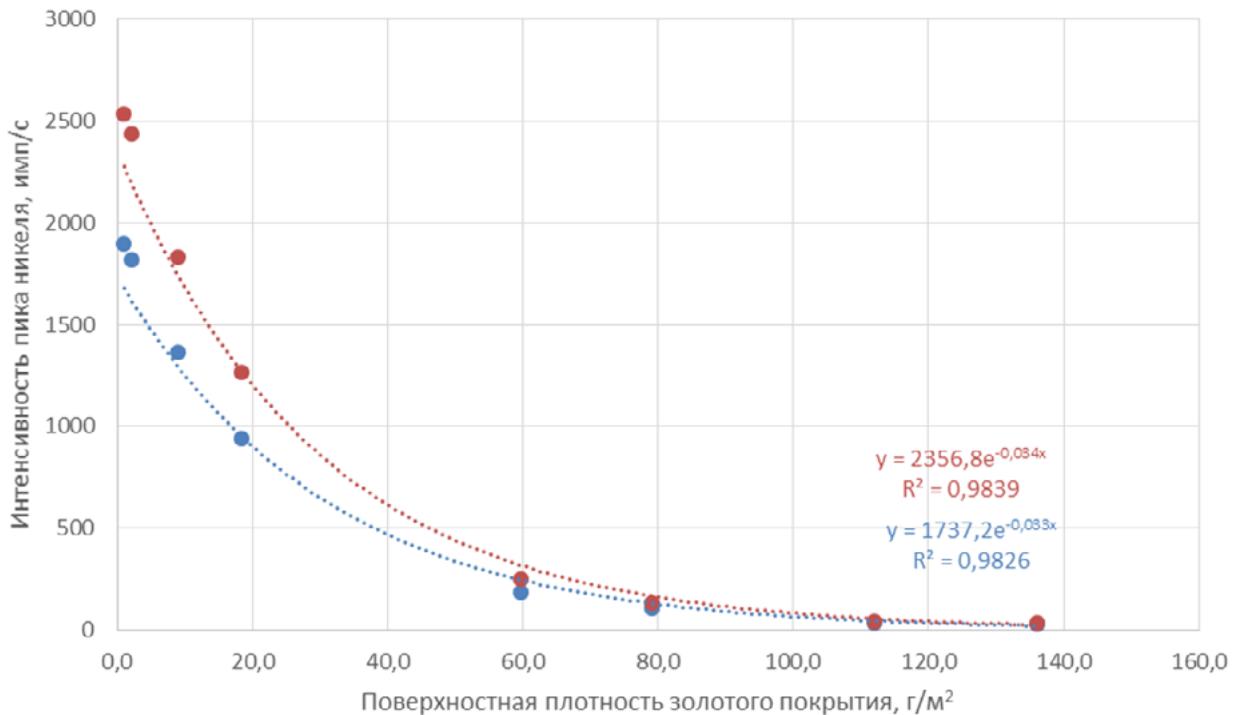


Рис. 2. Экспоненциальная зависимость интенсивности пика нижнего слоя от поверхностной плотности верхнего слоя покрытия

Fig. 2. Exponential dependence of the intensity of the lower layer peak on the surface density of the upper coating layer

покрытия) моделей двухслойных покрытий приведены в табл. 2 и 3. Бюджет неопределенности для ПП нижнего слоя покрытия приведен в табл. 4.

Результаты опробования разработанной методики приведены в табл. 5.

Относительное отклонение ПП нижнего слоя модели покрытия от рассчитанного значения поверхностной плотности ЭС составляет от $-4,7$ до $+4,7$ %. Разработанная методика позволяет определять ПП многослойных покрытий при измерениях на ГЭТ 168.

Таблица 1. Метрологические характеристики использованных эталонов сравнения

Table 1. Metrological characteristics of the used reference standard

Номер ЭС	ПП модели покрытия, г/м ²	Относительная погрешность ПП, %
0.1	69,77	0,22
0.5	99,61	0,20
Н.1	54,71	0,20
Н.3	86,05	0,21
Н.7	175,14	0,20

Таблица 2. Результаты измерения интенсивности пика никеля, имп/с

Table 2. Measurement results of the nickel peak intensity, cps

Измерение	Модель двухслойного покрытия					
	0.1/Н.1	0.5/Н.1	0.1/Н.3	0.5/Н.3	0.1/Н.7	0.5/Н.7
1	114	39,8	143	50,8	194	63,4
2	117	39,8	149	50,5	186	65,9
3	117	38,9	152	52,8	189	67,5
4	119	39,7	149	49,7	193	65,7
5	118	38,9	147	51,4	186	64,3
Среднее арифметическое результатов измерений	117	39,4	148	51,0	190	65,4
СКО среднего арифметического результата измерений	1,9	0,5	3,3	1,2	3,8	1,6

Таблица 3. Результаты измерения интенсивности пика олова, имп/с

Table 3. Measurement results of the tin peak intensity, cps

Измерение	Модель двухслойного покрытия					
	0.1/Н.1	0.5/Н.1	0.1/Н.3	0.5/Н.3	0.1/Н.7	0.5/Н.7
1	176	247	190	253	192	254
2	186	247	188	256	191	248
3	177	248	192	255	189	252
4	179	254	190	258	190	255
5	183	254	187	252	196	258
Среднее арифметическое результатов измерений	180	250	189	255	192	253
СКО среднего арифметического результата измерений	4,2	3,7	1,9	2,4	2,7	3,7

Таблица 4. Бюджет неопределенности нижнего слоя модели однокомпонентного двухслойного покрытия для значения ПП 54,71 г/м²

Table 4. Uncertainty budget for the bottom layer of a one-component two-layer coating model for surface density value 54.71 g/m²

Тип	Название	Оценка		Стандартная неопределенность		Кoeffициент влияния		Вклад	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
A	$u_A(I_k)$	117,0	имп/с	1,9	имп/с	0,04	(г/м ²)/(имп/с)	0,08	г/м ²
A	$u_A(I_{kЭС1})$	2064	имп/с	14,5	имп/с	$9,2 \cdot 10^{-5}$	(г/м ²)/(имп/с)	$1,3 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
A	$u_A(I_{kЭС2})$	2834	имп/с	8,0	имп/с	$1,5 \cdot 10^{-4}$	(г/м ²)/(имп/с)	$1,2 \cdot 10^{-3}$	г/м ²
B	$u_B(\rho_{ЭС1})$	54,71	г/м ²	0,06	г/м ²	1,0	безразм.	0,06	г/м ²
B	$u_B(\rho_{ЭС2})$	86,05	г/м ²	0,19	г/м ²	$7,0 \cdot 10^{-5}$	безразм.	$1,3 \cdot 10^{-5}$	г/м ²
B	$u_l(I'_k)$	2064	имп/с	33	имп/с	0,07	(г/м ²)/(имп/с)	2,5	г/м ²
Суммарная стандартная неопределенность								2,5	г/м ²
Расширенная неопределенность $U (k=2, p=0,95)$								5,0	г/м ²

Таблица 5. Результаты опробования разработанной методики при определении ПП никелевого слоя модели двухслойного покрытия

Table 5. Testing results of the developed measurement procedure for measuring the surface density of the nickel layer of a two-layer coating model

Характеристика	Модель двухслойного покрытия		
	0.5/Н.1	0.5/Н.3	0.5/Н.7
ПП оловянного покрытия, г/м ²	99,61	99,61	99,61
ПП никелевого покрытия, г/м ²	54,71	86,05	175,14
Измеренная интенсивность пика никеля, имп/с	39	51	65
Рассчитанная интенсивность пика никеля без ослабления, имп/с	2064	2706	3433
Рассчитанная ПП никеля модели, г/м ²	54,7	90,1	166,8
Относительное отклонение рассчитанного значения ПП никеля модели от измеренного гравиметрическим методом значения, %	0,0	4,7	-4,7

Методика определения массовой доли элементов в многокомпонентных однослойных покрытиях

Для измерения МД элементов в покрытии изготавливается ОС с характеристиками, близкими характеристикам исследуемого образца. Интенсивность пиков элементов в покрытии ОС измеряется, после чего покрытие удаляется с ОС подобранным химическим реактивом и измеряется МД элементов в растворе. Схема методики приведена на рис. 3.

В случае многокомпонентного покрытия значение МД i -го элемента покрытия рассчитывается по формуле

$$x_i = \frac{\widehat{\beta}_i I_i}{\sum_{j=1}^k \widehat{\beta}_j I_j} (\sum_{j=1}^k \widehat{x}_j), \quad (11)$$

где x_i – МД i -го элемента, %;

\widehat{x}_j – аттестованное значение МД j -го элемента покрытия, %;

k – общее количество элементов в покрытии;



Рис. 3. Схема определения массовой доли элементов в покрытии

Fig. 3. Scheme for determining the mass fraction of elements in the coating

I_j – среднее арифметическое значение интенсивности пика j -го элемента исследуемого образца, имп/с, которое рассчитывается по формуле

$$I_j = \frac{1}{nL} \sum_{l=1}^L \sum_{i=1}^n I_{jli}, \quad (12)$$

где I_{jli} – i -й результат измерения интенсивности пика j -го элемента покрытия в l -й точке, имп/с;

n – количество измерений в точке;

L – количество точек.

Коэффициент влияния j -го элемента, $\hat{\beta}_j$, определяется по формуле

$$\hat{\beta}_j = \frac{\hat{x}_j}{\hat{I}_j}, \quad (13)$$

где \hat{I}_j – интенсивность пика j -го элемента ОС, имп/с.

Значение ПП многокомпонентного покрытия рассчитывается по формуле

$$\rho = \frac{\hat{p} \sum_{j=1}^k \hat{\beta}_j I_{jli}}{\sum_{m=1}^k \hat{x}_m}, \quad (14)$$

где \hat{p} – рассчитанное гравиметрическим методом значение ПП покрытия ОС, г/м².

Оценка стандартной неопределенности типа А и В значения МД проводится по формулам:

$$u_A(x_k) = \left[\left(c(\hat{I}_k) \cdot u_A(\hat{I}_k) \right)^2 + \sum_{j \neq k} \left(c(\hat{I}_j) \cdot \right. \right.$$

$$\left. \left. \cdot u_A(\hat{I}_j) \right)^2 + \left(c(I_k) \cdot u_A(I_k) \right)^2 + \sum_{j \neq k} \left(c(I_j) \cdot u_A(I_j) \right)^2 \right]^{1/2}, \quad (16)$$

$$u_B(x_k) = \sqrt{\left(c(\hat{x}_k) \cdot u_B(\hat{x}_k) \right)^2 + \sum_{j \neq k} \left(c(\hat{x}_j) \cdot u_B(\hat{x}_j) \right)^2}, \quad (17)$$

где $c(\hat{I}_k)$, $c(\hat{I}_j)$, $c(\bar{I}_k)$, $c(\bar{I}_j)$, $c(\hat{x}_k)$ и $c(\hat{x}_j)$ – коэффициенты влияния;

$u_A(\hat{I}_i)$ и $u_A(\bar{I}_j)$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пиков k -го и j -го элемента в покрытии ОС, имп/с;

$u_A(I_k)$ и $u_A(I_j)$ – стандартная неопределенность типа А результатов измерения интенсивности пиков k -го и j -го элемента в покрытии образца, которому передается единица, имп/с.

Оценка стандартной неопределенности типа А и В значения ПП проводится по формулам:

$$u_A(\rho) = \sqrt{\sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{p} \cdot \hat{x}_i}{\hat{I}_i} u_A(I_i) \right)^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{p} \cdot \hat{x}_i \cdot I_i}{\hat{I}_i^2} u_A(\hat{I}_i) \right)^2}, \quad (17)$$

$$u_B(\rho) = \sqrt{\sum_{i=1}^M \left(Z \cdot u_B(\hat{p}) \right)^2 + \sum_{i=1}^M \left(\frac{\hat{p} \cdot I_i}{\hat{I}_i} u_B(\hat{x}_i) \right)^2}, \quad (18)$$

где $u_B(\hat{p})$ – суммарная стандартная неопределенность в абсолютной форме значения ПП покрытия ОС, г/м².

Для опробования формул (11)–(14) были использованы образцы с покрытием платина-никель на кремнии номинальной толщиной 100 нм. Значения массовой доли элементов в покрытии были определены методом спектроскопии ОРР с относительной расширенной неопределенностью $U(p=0,95, k=2) = 5\%$.

Пример спектра характеристического излучения при измерении интенсивности пиков платины и никеля приведен на рис. 4. Результаты опробования приведены

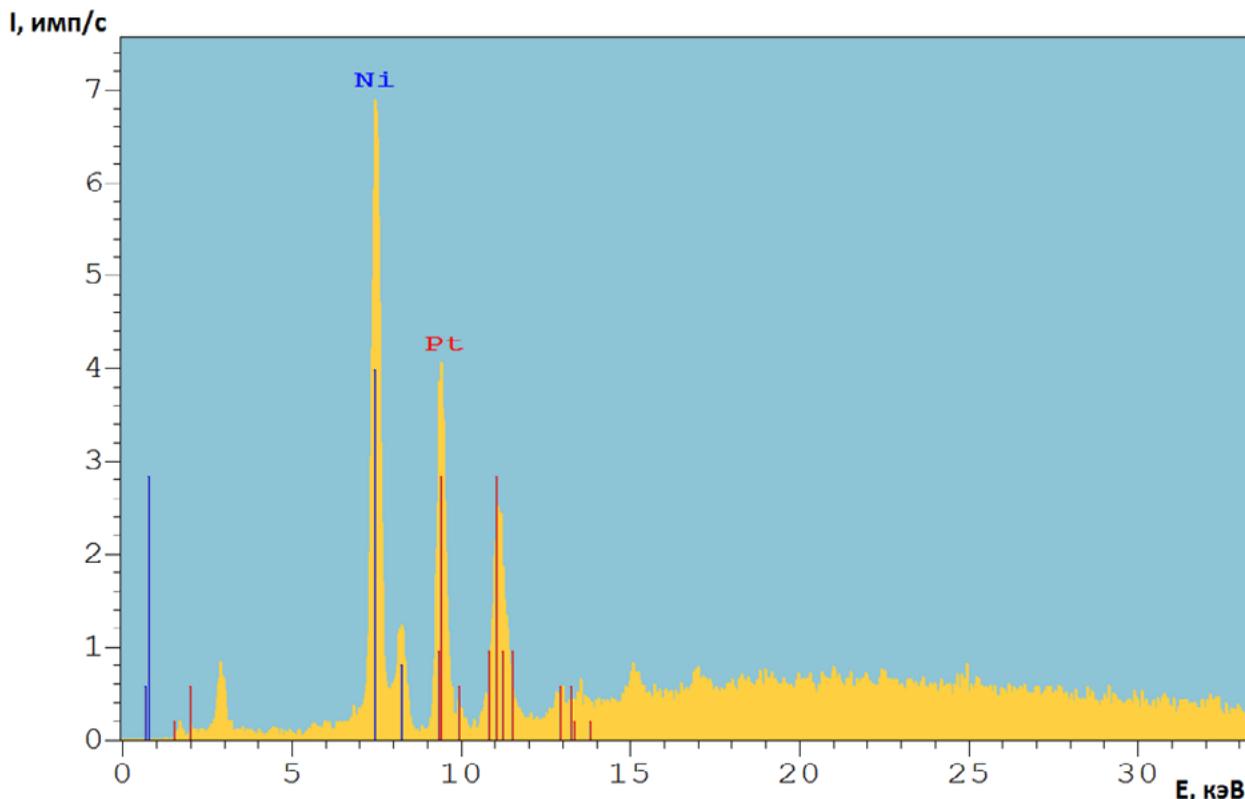


Рис. 4. Пример спектра характеристического излучения при измерении интенсивности пиков платины (энергия $L\alpha_1$ -линии 9,442 кэВ) и никеля (энергия $K\alpha_1$ -линии 7,478 кэВ)

Fig. 4. An example of the XRF spectrum for measuring the intensity of platinum peaks (energy of $L\alpha_1$ emission line 9.442 keV) and nickel peaks (energy of $K\alpha_1$ emission line 7.478 keV)

в табл. 6, относительное отклонение массовой доли платины составило от $-5,1$ до $+4,0\%$.

Бюджет неопределенности для МД платины в покрытии платина-никель приведен в табл. 7. Абсолютная расширенная неопределенность ($k=2$, $p=0,95$) расчетного значения МД платины составила от $2,4$ до $2,6\%$, для МД никеля от $0,9$ до $4,0\%$.

Разработанная методика позволяет определять значения МД элементов в многокомпонентных покрытиях при измерениях на ГЭТ 168.

Результаты и обсуждение

Стандартные образцы поверхностной плотности двухслойного покрытия

Исследование полностью достигло поставленной цели – проведена разработка и дана экспериментальная оценка математического аппарата и методик измерения методом РФА ПП и МД элементов многослойных и многокомпонентных покрытий.

С использованием разработанной методики были испытаны 17 типов стандартных образцов ПП двухслойного

покрытия, метрологические характеристики приведены в табл. 8 и 9.

Метрологические характеристики разработанных СО соответствуют предъявляемым требованиям к рабочим эталонам в соответствии с Государственной поверочной схемой⁴.

СО массовой доли двухкомпонентного покрытия

С использованием разработанной методики были испытаны ГСО 10880–2017 с покрытием никель-железо на кремнии (ПП покрытия от $0,76$ до $9,00$ г/м², МД железа в покрытии ($10,0$ – $14,0\%$), МД никеля в покрытии ($86,0$ – $90,0\%$)) и набор ГСО 11156–2018/ ГСО 11159–2018 с покрытием олово-висмут на меди. Метрологические характеристики набора ГСО 11156–2018/ГСО 11159–2018 приведены в табл. 10. Внешний вид СО – рис. 5.

⁴ Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях : приказ Росстандарта от 28.09.2018 № 2089.

Таблица 6. Результаты опробования методики для определения МД платины в покрытии платина-никель на кремниевом основании

Table 6. Testing results of the developed measurement procedure for measuring the mass fraction of platinum in a platinum-nickel coating on a silicon base

Массовая доля платины	Номер образца		
	1	2	3
Измеренное значение методом ОРР, %	69,4	80,9	93,7
Рассчитанное значение по разработанной методике, %	65,9	84,1	92,3
Абсолютная расширенная неопределенность рассчитанного значения $U(k=2, p=0,95)$, %	2,5	2,4	2,6
Абсолютное отклонение рассчитанного значения от измеренного методом ОРР, %	-3,5	3,2	-1,4
Относительное отклонение рассчитанного значения от измеренного методом ОРР, %	-5,3	3,8	-1,5

Таблица 7. Бюджет неопределенности двухкомпонентного однослойного покрытия для МД платины 65,9 %

Table 7. Uncertainty budget of a two-component single-layer coating with a platinum mass fraction of 65.9 %

Тип	Характеристика	Оценка		Стандартная неопределенность		Кoeffициент влияния		Вклад	
		знач.	ед.	u_i	ед.	c_i	ед.	$c_i u_i$	ед.
B	\widehat{x}_{Pt}	53,6	%	2,7	%	0,21	безразм.	0,74	%
B	\widehat{x}_{Ni}	46,4	%	2,3	%	0,21	безразм.	0,32	%
A	I_{Pt}	33,3	имп · с ⁻¹	1,3	имп · с ⁻¹	0,34	%/(имп · с ⁻¹)	0,44	%
A	I_{Ni}	42,2	имп · с ⁻¹	1,1	имп · с ⁻¹	0,27	%/(имп · с ⁻¹)	0,30	%
A	\widehat{I}_{Pt}	25,9	имп · с ⁻¹	1,3	имп · с ⁻¹	0,44	%/(имп · с ⁻¹)	0,57	%
A	\widehat{I}_{Ni}	54,8	имп · с ⁻¹	1,1	имп · с ⁻¹	0,21	%/(имп · с ⁻¹)	0,23	%
Суммарная стандартная неопределенность								1,1	%
Расширенная неопределенность $U(k=2, p=0,95)$								2,2	%

Заклучение

В ходе исследования разработана методика определения поверхностной плотности многослойных однокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом. Разработан математический аппарат для определения поверхностной плотности многослойных покрытий и оценки неопределенности полученного значения. Методика опробована на моделях двухслойных покрытий, составленных из эталонов сравнения из состава ГЭТ 168.

Разработана методика определения массовой доли элементов в многокомпонентных однослойных покрытиях рентгенофлуоресцентным методом. Разработан

математический аппарат для определения массовой доли элементов многокомпонентных покрытий и оценки неопределенности полученных значений. Методика опробована на образцах с покрытием никель-платина, массовые доли которых были измерены методом спектроскопии обратного резерфордского рассеяния.

Полученные результаты исследования позволили актуализировать Государственную поверочную схему для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях, включив дополнительно ветвь для многослойных и многокомпонентных покрытий с соответствующими диапазонами и точностными характеристиками.

Таблица 8. Метрологические характеристики СО двухслойного покрытия
Table 8. Metrological characteristics of a CRM of a two-layer coating

Номер ГСО, вид покрытия*	Верхний слой		Нижний слой	
	ПП, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности, %	ПП, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности, %
ГСО 11346–2019/11357–2019, Sn/Ni/Cu	19,6–110	± 2,5	19,8–118	± 5
ГСО 11650–2020, Au/Ni/Cu	1,9–86,8	± 2,5	26,7–53,4	± 5
ГСО 11657–2020, Ag/Ni/Cu	2,1–147,0	± 2,5	26,7–53,4	± 5
ГСО 11653–2020, Ni/Cu/Fe	8,9–133,5	± 2,5	80,1–133,5	± 5
ГСО 11651–2020, Au/Ag/Cu	1,9–96,5	± 2,5	31,5–84,0	± 5

* ГСО 11346–2019/11357–2019 Стандартные образцы поверхностной плотности, толщины оловянного покрытия и подслоя никеля на меди.

ГСО 11650–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с никелевым подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-З/Н/М 1 – СО ЭК-З/Н/М 5).

ГСО 11653–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия с медным подслоем на стали марки 40Х13 (комплект СО ЭК-Н/М/Ст 1 – СО ЭК-Н/М/Ст 6).

ГСО 11651–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с серебряным подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-З/С/М 1 – СО ЭК-З/С/М 5).

ГСО 11657–2020 поверхностной плотности и толщины серебряного покрытия с никелевым подслоем на меди марки м1 (комплект СО ЭК-С/Н/М 1 – СО ЭК-С/Н/М 5).

Таблица 9. Метрологические характеристики СО из набора ГСО 11346–2019/ГСО 11357–2019
Table 9. Metrological characteristics of the CRM from the set GSO 11346–2019/GSO 11357–2019

Номер СО	Верхний слой		Нижний слой	
	ПП, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности, %	ПП, г/м ²	Доверительные границы относительной погрешности, %
1	19,6	2,3	19,8	4,5
2	14,9	2,1	79,9	4,2
3	35,8	2,1	118	4,4
4	56,2	2,0	30,3	4,6
5	38,0	1,8	65,9	4,2
6	66,4	1,8	125	4,1
7	79,6	1,6	28,5	4,7
8	84,7	1,7	64,1	4,4
9	91,3	1,6	90,8	4,3
10	114,0	1,5	16,0	4,8
11	110,0	1,7	44,6	4,5
12	110,0	1,6	89,1	4,3

Таблица 10. Метрологические характеристики набора ГСО 11156–2018/ГСО 11159–2018 Стандартного образца состава, поверхностной плотности, толщины олово-висмутового покрытия на меди
 Table 10. Metrological characteristics of the set GSO 11156–2018/GSO 11159–2018 Reference material for the composition, surface density, thickness of tin-bismuth coating on copper

Характеристика	Номер ГСО			
	11156	11157	11158	11159
ПП покрытия, г/м ²	21,2	38,4	63,9	128,5
Доверительные границы относительной погрешности значений ПП покрытия при $P = 0,95$, %	±1,8	±1,8	±1,7	±1,6
МД олова, %	98,19	98,55	98,53	98,77
Доверительные границы относительной погрешности значения МД олова при $P = 0,95$, %	±0,5	±0,5	±0,5	±0,4
МД висмута, %	1,81	1,45	1,47	1,23
Доверительные границы относительной погрешности значения МД висмута при $P = 0,95$, %	±3,2	±2,6	±2,3	±1,8



Рис. 5. Внешний вид набора ГСО 11156–2018/ГСО 11159–2018 стандартных образцов состава, поверхностной плотности, толщины олово-висмутового покрытия на меди

Fig. 5. Appearance of the set GSO 11156–2018/GSO 11159–2018 Reference material for the composition, surface density, thickness of tin-bismuth coating on copper

Разработанные методики позволяют обеспечить метрологическую прослеживаемость поверхностной плотности покрытия к эталонам единиц длины и массы, а массовую долю элементов в покрытии к эталону единицы массовой доли.

С использованием описанных в статье методик были проведены испытания в целях утверждения типов стандартных образцов поверхностной плотности двухслойных покрытий и массовой доли двухкомпонентных покрытий для метрологического обеспечения этой области измерений (испытания, поверка и калибровка анализаторов и измерителей поверхностной плотности покрытий).

Перспективным направлением исследования является воспроизведение и передача единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов одновременно в многослойных многокомпонентных покрытиях.

Благодарности: Автор выражает благодарность и глубокую признательность своему научному руководителю канд. хим. наук Вячеславу Васильевичу Казанцеву за советы и ценные замечания при подготовке статьи.

Acknowledgments: The author expresses gratitude and deep appreciation to his scientific supervisor Vyacheslav V. Kazantsev, Cand. Sci. (Chem.), for advice and valuable comments during the preparation of the article.

Вклад автора: Автор подтверждает единоличную ответственность за следующее: концепцию и дизайн исследования, сбор данных, анализ и интерпретацию результатов, а также подготовку рукописи.

Author contributions: The author confirms sole responsibility for the following: study concept and design, data collection, analysis and interpretation of results, and manuscript preparation.

Конфликт интересов: Автор подтверждает, что у него нет потенциального конфликта интересов в связи с исследованием, представленным в данной статье. Работа выполнена в рамках диссертационного исследования «Разработка методик воспроизведения и передачи единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов многослойных и многокомпонентных

покрытий» под научным руководством канд. хим. наук В. В. Казанцева.

Conflict of interests: The author declares no conflict of interest. The work was carried out as part of the dissertation

research «Development of methods for reproducing and transmitting units of surface density and chemical composition of multilayer and multicomponent coatings» under the scientific supervision of Vyacheslav V. Kazantsev, Cand. Sci. (Chem.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Lelevic A., Walsh F. C.* Electrodeposition of Ni-P composite coatings: A review // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 378. P. 198–220. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.027>
2. *Whiteside P. J. D., Chinini J. A., Hunt H. K.* Techniques and challenges for characterizing metal thin films with applications in photonics // *Coatings*. 2016. № 6. P. 35–61. <https://doi.org/10.3390/coatings6030035>
3. *Handbook of practical X-Ray fluorescence analysis / B. Beckhoff [et al.]*. Berlin: Springer-Verlag, 2006. 863 p.
4. *Revenko A. G., Tsvetyansky A. L., Eritenko A. N.* X-Ray fluorescence analysis of solid-state films, layers, and coatings // *Radiation Physics and Chemistry*. 2022. Vol. 197. 110157. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110157>
5. *Biligiri S.* Coating Thickness measurement challenges using XRF Technology // *Metal Finishing*. 2007. № 10. P. 33–36.
6. *Ильин Н. П.* Альтернативный вариант рентгенофлуоресцентного анализа // *Журнал аналитической химии*. 2011. Т. 66, № 10. С. 1012–1035.
7. Определение рентгенофлуоресцентным методом поверхностной плотности нанослоев хрома / *Н. И. Машин [и др.]* // *Журнал прикладной спектроскопии*. 2013. Т. 80, № 6. С. 941–945.
8. *Машин Н. И., Черняева Е. А., Туманова А. Н.* Определение поверхностной плотности нанослоев ванадия, нанесенных на различные подложки, рентгенофлуоресцентным методом // *Неорганические материалы*. 2015. Т. 51, № 1. С. 44–48. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15010121>
9. Учет взаимного влияния элементов при рентгенофлуоресцентном анализе тонких двухслойных систем V–Cr / *Н. И. Машин [и др.]* // *Журнал аналитической химии*. 2020. Т. 75, № 2. С. 123–131. <https://doi.org/10.31857/S0044450219120089>
10. Reference-free X-Ray fluorescence analysis using well-known polychromatic synchrotron radiation / *A. Wahlisch [et al.]* // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2023. № 38. P. 1865–1873. <https://doi.org/10.1039/d3ja00109a>
11. *Казанцев В. В., Медведевских С. В., Васильев А. С.* Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015 // *Измерительная техника*. 2018. № 9. С. 17–19. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19>
12. Государственный вторичный эталон 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.
13. *Sitko R.* Determination of thickness and composition of thin films by X-Ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms // *X-Ray Spectrometry*. 2008. Vol. 37, № 3. P. 265–272. <https://doi.org/10.1002/xrs.1012>
14. *van Grieken R., Markowicz A.* Handbook of X-Ray spectrometry. New York : CRC Press, 2001. 1016 p.

REFERENCES

1. *Lelevic A., Walsh F. C.* Electrodeposition of Ni-P composite coatings: A review. *Surface and Coatings Technology*. 2019;378:198–220. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.07.027>
2. *Whiteside P. J. D., Chinini J. A., Hunt H. K.* Techniques and challenges for characterizing metal thin films with applications in photonics. *Coatings*. 2016;6:35–61. <https://doi.org/10.3390/coatings6030035>
3. *Beckhoff B., Kangleißer B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H.* Handbook of practical X-Ray fluorescence analysis. Berlin: Springer-Verlag; 2006. 863 p.
4. *Revenko A. G., Tsvetyansky A. L., Eritenko A. N.* X-Ray fluorescence analysis of solid-state films, layers, and coatings. *Radiation Physics and Chemistry*. 2022;197:110157. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110157>
5. *Biligiri S.* Coating Thickness measurement challenges using XRF Technology. *Metal Finishing*. 2007;10:33–36.
6. *Ильин Н. П.* An alternative version of X-Ray fluorescence analysis. *Journal of Analytical Chemistry*. 2011;66(10):894–917. (In Russ.).
7. *Mashin N. I., Chernyaeva E. A., Tumanova A. N., Ershov A. A.* X-Ray fluorescent determination of surface density of chromium nanolayers. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*. 2013;80(6):941–945. (In Russ.).
8. *Mashin N. I., Chernyaeva E. A., Tumanova A. N.* X-Ray fluorescence evaluation of the surface density of vanadium nanolayers on various substrates. *Inorganic Materials*. 2015;51(1):38–42. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0002337X15010121>
9. *Mashin N. I., Razuvaev A. G., Chernyaeva E. A., Zimina E. O., Ershov A. V.* Account of mutual element interference in the analysis of thin bilayer V–Cr systems by X-Ray fluorescence. *Journal of Analytical Chemistry*. 2020;75(2):192–199. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450219120089>
10. *Wahlisch A., Wansleben M., Unterumberger R., Kayser Y., Beckhof B.* Reference-free X-ray fluorescence analysis using well-known polychromatic synchrotron radiation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2023;38:1865–1873. <https://doi.org/10.1039/d3ja00109a>
11. *Kazantsev V. V., Medvedevskikh S. V., Vasil'ev A. S.* State primary standard of the unit of surface density and unit of mass fraction of elements in coatings GET 168-2015. *Measurement Techniques*. 2018;61(9):859–862. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19>

12. Gorbunova E. M., Goryaeva L. I., Medvedevskikh S. V., Migal P. V., Paneva V. I., Sobina E. P. 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. (In Russ.).
13. Sitko R. Determination of thickness and composition of thin films by X-Ray fluorescence spectrometry using theoretical influence coefficient algorithms. *X-Ray Spectrometry*. 2008;37(3):265–272. <https://doi.org/10.1002/xrs.1012>
14. van Grieken R., Markowicz A. Handbook of X-Ray spectrometry. New York: CRC Press; 2001. 1016 p.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

ASTM B568–1998 (R2021) Standard Test Method for Measurement of Coating Thickness by X-Ray Spectrometry // ASTM International [website]. URL: <https://www.astm.org/b0568–98r21.html>

ISO 3497:2000 Metallic Coatings – Measurement of Coating Thickness – X-Ray Spectrometric Methods // International Organization for Standardization [website]. URL: <https://www.iso.org/standard/20319.html>

ГСО 11346–2019/11357–2019 Стандартные образцы поверхностной плотности, толщины оловянного покрытия и подслоя никеля на меди // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/719077> (дата обращения: 17.10.2023).

ГСО 11650–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с никелевым подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-З/Н/М 1 – СО ЭК-З/Н/М 5) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384800> (дата обращения: 17.10.2023).

ГСО 11651–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины золотого покрытия с серебряным подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-З/С/М 1 – СО ЭК-З/С/М 5) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384801> (дата обращения: 17.10.2023).

ГСО 11653–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины никелевого покрытия с медным подслоем на стали марки 40Х13 (комплект СО ЭК-Н/М/Ст 1 – СО ЭК-Н/М/Ст 6) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384803> (дата обращения: 17.10.2023).

ГСО 11657–2020 Стандартный образец поверхностной плотности и толщины серебряного покрытия с никелевым подслоем на меди марки М1 (комплект СО ЭК-С/Н/М 1 – СО ЭК-С/Н/М 5) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/1384807> (дата обращения: 17.10.2023).

ГВЭТ 196-1-2012 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/11/items/429591> (дата обращения: 17.10.2023).

ГЭТ 168-2015 Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях / институт-хранитель УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397851> (дата обращения: 17.10.2023).

Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 28.09.2018 № 2089.

Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120 000 мкм : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23.12.2019 № 3276.

ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: официальный сайт. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Васильев Александр Сергеевич – научный сотрудник лаборатории метрологии термометрии и поверхностной плотности, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: vasilyevas@uniim.ru
Researcher ID: AAP-9084–2021
<https://orcid.org/0000–0002–6853–205X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Alexander S. Vasiliev – Researcher of the laboratory of metrology, thermometry and surface density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology 4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: vasilyevas@uniim.ru
Researcher ID: AAP-9084–2021
<https://orcid.org/0000–0002–6853–205X>

■ РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫЙ В РАЗДЕЛЕ ФИФ

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. Сулова

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

В этом разделе продолжается публикация сведений о типах стандартных образцов, которые были утверждены Приказами Росстандарта к середине 2023 г. в соответствии с Административным регламентом, в который были внесены изменения согласно Приказу Росстандарта N 1404 от 17.08.2020 «О внесении изменений в Административный регламент по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений» (утв. приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 ноября 2018 г. N 2346). Изменения внесены в целях реализации Федерального закона от 27 декабря 2019 г. N 496-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений».

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

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

ГСО 12446-2024

СО СОСТАВА ЛЕВОФЛОКСАЦИНА ГЕМИГИДРАТА (МЭЗ-129)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли левофлоксацина в материалах, лекарственных средствах, продуктах питания и пищевом сырье.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; – калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, пищевая промышленность, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза, научные исследования.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля левофлоксацина, %

СО представляет собой субстанцию левофлоксацина гемигидрата, светлые от желтовато-белого до желто-белого цвета кристаллы или кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 до 200 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12447-2024

СО СОСТАВА НОСКАПИНА (МЭЗ-131)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли носкапина в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза, научные исследования.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля носкапина, %

СО представляет собой субстанцию носкапина, белый или почти белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы, расфасованные массой от 100 мг до 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12448-2024

СО СОСТАВА РИФАМИЦИНА НАТРИЯ (ГИЛС – Рифамицин натрия)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции рифамицина натрия, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит рифамицин натрия. СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений 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 рифамицина натрия, %

СО представляет собой субстанцию рифамицина натрия, порошок красного цвета, расфасованный по 150 мг во флаконы темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 12449-2024

СО СОСТАВА РИФАМИЦИНА S (ГИЛС – Рифамицин S)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции рифамицина S, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит рифамицин S.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений 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 рифамицина S, %

СО представляет собой субстанцию рифамицина S, кристаллический порошок от желтого до оранжевого цвета, расфасованный по 100 мг во флаконы темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 12450–2024

СО ИМИТАТОРОВ ВОДОНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНАТНЫХ ГОРНЫХ ПОРОД, ПЕРЕСЕЧЕННЫХ СКВАЖИНОЙ (комплект СО-ПП-ГП)

СО предназначены для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики скважинной аппаратуры нейтронного каротажа, при условии соответствия метрологических характеристик стандартных образцов требованиям, установленным в методиках измерений; оценки соответствия скважинной аппаратуры нейтронного каротажа установленным требованиям.

СО могут применяться для: валидации и аттестации методик измерений пористости (объемной водонасыщенной) карбонатных горных пород; других видов метрологического контроля, при условии соответствия метрологических характеристик стандартных образцов требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: геология, геофизика, научные исследования.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: пористость (объемная водонасыщенная), %

Комплект состоит из трех стационарных стандартных образцов, выполненных в виде имитаторов водонасыщенных карбонатных горных пород, пересеченных скважиной. Экземпляр стандартного образца СО-ПП-ГП-1 изготовлен из монолитного блока белого мрамора Коэлгинского месторождения, в виде прямоугольного параллелепипеда размерами не менее 1200×1200×1200 мм. В центре блока пробурено отверстие диаметром от 120 мм до 300 мм, имитирующее скважину. Блок дополнительно установлен в металлический контейнер. Экземпляры стандартных

образцов СО-ПП-ГП-2 и СО-ПП-ГП-3 изготовлены с применением гранул белого мрамора Коэлгинского месторождения: для СО-ПП-ГП-2 использована крупная фракция (10–20) мм и мелкая фракция (0,3–0,5) мм; для СО-ПП-ГП-3 использована крупная фракция (10–20) мм. Гранулы засыпаны в корпус, представляющий собой герметичный металлический контейнер размерами не менее 1500×1500×1500 мм. В корпус вмонтирована труба из нержавеющей стали марки 08Х18Н10Т по ГОСТ 5632–2014, толщиной не более 1 мм и диаметром от 120 мм до 300 мм, имитирующая скважину. Пространство между гранулами заполнено водой.

ГСО 12451–2024

СО МАССОВОЙ ДОЛИ ВИСМУТА В МИНЕРАЛЬНОМ МАСЛЕ (Ві-МС)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений массовой доли хлорорганических соединений в нефти по ГОСТ Р 52247–2021 (метод В), ГОСТ 33342–2015 (метод В); аттестации и валидации методик измерений массовой доли хлорорганических соединений в нефти.

СО может применяться для: калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик калибровки; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленности.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля висмута, млн⁻¹ (мг/кг)

Материал СО представляет собой раствор металлоорганического соединения висмута в минеральном масле. Материал СО расфасован в стеклянные флаконы номинальным объемом 100 см³ с этикеткой, закрытые полиэтиленовой пробкой и завинчивающейся крышкой. Объем материала СО во флаконе – не менее 50 см³.

ГСО 12452–2024

СО СТАЛИ НЕЛЕГИРОВАННОЙ ТИПА Ст0 (З9С96)

СО предназначен для измерения массовой доли серы при аттестации стандартных образцов сталей методом сравнения в диапазоне (0,002–0,013) % химическими и физико-химическими методами.

Область применения: металлургия, машиностроение, металлообработка, горнодобывающая промышленность. Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: массовой доли элемента, %

Материал СО приготовлен из стали нелегированной типа Ст0 (ГОСТ 380–2005) в виде неокисленной стружки толщиной не более 0,4 мм (ГОСТ 7565–81, ГОСТ Р ИСО 14284–2009). Материал расфасован по 250 г в банки, на которые наклеены этикетки. Банки упакованы в коробки с этикетками.

ГСО 12453-2024

СО УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЖИДКИХ СРЕД УЭП-720

СО предназначен для хранения и передачи единицы удельной электропроводности жидкой среды; поверки и калибровки кондуктометрических средств измерений; испытаний средств измерений, в том числе в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений удельной электрической проводимости жидких сред.

СО может использоваться для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик требованиям процедур.

Область применения: гидрология, фармацевтическая промышленность, охрана окружающей среды, химическая промышленность, электронная промышленность, научные исследования, пищевая промышленность.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: удельная электропроводность жидкой среды, мкСм/см

СО представляет собой раствор соли хлористого калия в воде, расфасованный в бутылки из полиэтилена номинальным объемом 500 см³ с крышками и заглушками, с дополнительной упаковкой крышек в парафиновую ленту для предотвращения растворения углекислого газа в СО через резьбовое соединение. На каждую банку наклеена этикетка.

ГСО 12454-2024

СО УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЖИДКИХ СРЕД УЭП-6700

СО предназначен для хранения и передачи единицы удельной электропроводности жидкой среды; поверки и калибровки кондуктометрических средств измерений; испытаний средств измерений, в том числе в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов

измерений удельной электрической проводимости жидких сред.

СО может использоваться для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик требованиям процедур.

Область применения: гидрология, фармацевтическая промышленность, охрана окружающей среды, химическая промышленность, электронная промышленность, научные исследования, пищевая промышленность.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: удельная электропроводность жидкой среды, мкСм/см

СО представляет собой раствор соли хлористого калия в воде, расфасованный в бутылки из полиэтилена номинальным объемом 500 см³ с крышками и заглушками, с дополнительной упаковкой крышек в парафиновую ленту для предотвращения растворения углекислого газа в СО через резьбовое соединение. На каждую банку наклеена этикетка.

ГСО 12455-2024

СО МАССОВОЙ ДОЛИ СЕРЫ В НЕФТЕПРОДУКТАХ (СО СН-ПА-4)

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений, верификации оборудования и контроля точности результатов измерений массовой доли серы в нефти и нефтепродуктах по ГОСТ Р 50442–92, ГОСТ Р 51947–2002, ГОСТ Р 52660–2006, ГОСТ Р 53203–2022, ГОСТ ISO 20884–2016, ГОСТ 32139–2019, ГОСТ 33194–2014, ASTM D2622–21, ASTM D4294–21, ГОСТ Р ЕН ИСО 20847–2010, ГОСТ ISO 20847–2014, ГОСТ ISO 8754–2013, ГОСТ ISO 14596–2016, ГОСТ Р ЕН ИСО 14596–2008, ГОСТ 34239–2017, ASTM D7220–12(2017), ISO 8754:2003, ISO 20884:2019, ISO 20847:2004, ISO 14596:2007, ГОСТ 33305–2015, ASTM D6481–14(2019).

СО может применяться: для поверки средств измерений при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках поверки средств измерений; для калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках калибровки средств измерений; для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методик измерений.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленности.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая доля серы, %

СО представляет собой раствор серосодержащего соединения в белом минеральном масле, расфасованный в стеклянную ампулу, стеклянный или полимерный флакон с этикеткой, объем материала в ампуле составляет не менее 5 см³, объем материала во флаконе составляет не менее 5 см³, 15 см³, 50 см³ или не менее 100 см³.

ГСО 12456-2024

СО СОСТАВА АФАТИНИБА ДИМАЛЕАТА (ГИЛС – Афатиниба дималеат)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли основного вещества в субстанции афатиниба дималеата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит афатиниба дималеат.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений 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 афатиниба дималеата, %

СО представляет собой субстанцию афатиниба дималеата, порошок от светло желтого до кремового цвета, расфасованный по 250 мг во флаконы темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 12457-2024

СО МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НИКЕЛЯ, ОСАЖДЕННОГО НА ФИЛЬТР АФА-ВП-20 ИЗ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ (В-Ni-05 СО УНИИМ)

СО предназначен для аттестации методик измерений массовой концентрации никеля в воздушных средах (атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, промышленные выбросы в атмосферу) методами спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии,

атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; контроля точности результатов измерений массовой концентрации никеля в воздушных средах. СО может применяться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений.

Область применения: научные исследования, охрана окружающей среды, контроль воздушных сред.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая концентрация никеля, мг/м³

СО состоит из двух фильтров АФА-ВП-20 (с маркировкой): фильтра АФА-ВП-20 с осажденным никелем и фильтра АФА-ВП-20 без осажденного никеля, помещенных в один полиэтиленовый пакет (размером не более 10×18 см), запаянный герметизирующими водо- и воздухонепроницаемыми швами. Фильтры в пакете разделены запаянными швами.

ГСО 12458-2024

СО МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ, ОСАЖДЕННОЙ НА ФИЛЬТР АФА-ХП-20 ИЗ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ (В-Cu-04 СО УНИИМ)

СО предназначен для аттестации методик измерений массовой концентрации меди в воздушных средах (атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, промышленные выбросы в атмосферу) методами спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; контроля точности результатов измерений массовой концентрации меди в воздушных средах.

СО может применяться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений.

Область применения: научные исследования, охрана окружающей среды, контроль воздушных сред.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая концентрация меди, мг/м³

СО состоит из двух фильтров АФА-ХП-20 (с маркировкой): фильтра АФА-ХП-20 с осажденной медью и фильтра АФА-ХП-20 без осажденной меди, помещенных в один полиэтиленовый пакет (размером не более 10×18 см), запаянный герметизирующими водо- и воздухонепроницаемыми швами. Фильтры в пакете разделены запаянными швами.

ГСО 12459–2024

СО ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА РУДЫ (P-1 СО МИНСТАНДАРТ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений, валидации, аттестации методик (методов) измерений массовой доли золота и серебра в руде или других материалах, близких по химическому и минеральному составам, химическими и физико-химическими методами; для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; для поверки средств измерений при условии соответствия обязательным требованиям, установленным в поверочных схемах и методиках аттестации эталонов единиц величин или методиках поверки средств измерений; для калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калибровки; для контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа; для установления метрологической прослеживаемости; для использования для целей программы проверки квалификации.

Область применения: геология, цветная металлургия, горнодобывающая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, млн^{-1} (г/т, ppm)

Материал СО приготовлен из золото-серебросодержащей или кварцевой руды, подготовленной специальным образом с добавлением золота и серебра, в виде порошка крупностью менее 0,1 мм, 95 % материала имеет крупность менее 0,074 мм. Материал СО расфасован в герметичные пластиковые контейнеры с крышками и/или в герметичные полимерные пакеты, на которые наклеены этикетки, содержащие индекс СО. Масса фасовки составляет (2000 ± 20) г и/или (100 ± 1) г.

ГСО 12460–2024

СО СОСТАВА АПАЛУТАМИДА (ГИЛС-Апалутамид)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли апалутамида в субстанции апалутамида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит апалутамид.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений 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 апалутамида, %

СО представляет собой субстанцию апалутамида, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 200 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 12461–2024

СО СОСТАВА СУЛЬПИРИДА (ГИЛС-Сульпирид)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли сульпирида в субстанции сульпирида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит сульпирид.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений 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 сульпирида, %

СО представляет собой субстанцию сульпирида, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 100 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 12462–2024

СО СОСТАВА ТОФАЦИТИНИБА ЦИТРАТА (ГИЛС-Тофацитиниб)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой

доли тофацитиниба цитрата в субстанции тофацитиниба цитрата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит тофацитиниба цитрат. СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений 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 тофацитиниба цитрата, %

СО представляет собой субстанцию тофацитиниба цитрата, белый или почти белый порошок, расфасованный по 200 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 12463–2024

СО СОСТАВА ЦЕФРАДИНА (ГИЛС-Цефрадин)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли цефрадина в субстанции цефрадина, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит цефрадин.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений 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 цефрадина, %

СО представляет собой субстанцию цефрадина, белый или светло-желтый гигроскопичный порошок, расфасованный по 300 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

ГСО 12464–2024/ГСО 12478–2024

СО СОСТАВА ЦИНКА (набор VSZ3)

СО предназначены для установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений (СИ); контроля точности результатов измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик стандартных образцов (СО) критериям, установленным в методиках измерений и аттестации методик измерений, применяемых при определении состава цинка марок ЦВ0, ЦВ, Ц0А, Ц0, Ц1, Ц2, Ц3 (ГОСТ 3640–94), ЦСу (ТУ 1721–001–05785342–2002) спектральными и физико-химическими методами анализа.

СО могут применяться: для поверки средств измерений при условии соответствия СО обязательным требованиям, установленным в методиках поверки средств измерений; для испытаний СИ и СО в целях утверждения типа, при условии соответствия их метрологических и технических характеристик критериям, установленным в программах испытаний СИ и СО в целях утверждения типа; для других видов метрологического контроля, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %

Материал СО изготовлен методом плавления из цинка марки Ц0 (ГОСТ 3640–94) с введением примесей в виде двойных лигатур на основе цинка или в виде чистых металлов. СО представляют собой цилиндры диаметром (40–50) мм, высотой (10–50) мм или стружку толщиной (0,1–0,5) мм. СО в виде цилиндров упакованы в полиэтиленовые пакеты или коробки, снабженные этикеткой и обеспечивающие сохранность при транспортировке. На нерабочей поверхности каждого цилиндра выбит индекс СО в наборе. Стружка массой не менее 50 г расфасована в полиэтиленовые пакеты или коробки, на которые наклеены этикетки. Количество типов СО в наборе – 15.

ГСО 12479–2024

СО ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ (ОКТАНОВОГО ЧИСЛА) БЕНЗИНОВ (ОЧ-92-ЭК)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений детонационной стойкости (октанового числа, ОЧ) бензинов по ГОСТ 32339–2013, ГОСТ 52947–2019, ГОСТ 511–2015, ГОСТ 32340–2013, ГОСТ Р 52946–2019, ГОСТ 8226–2015; а также для других

видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: нефтяная, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленность. Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: детонационная стойкость (октановое число) по моторному методу; детонационная стойкость (октановое число) по исследовательскому методу

Материал СО представляет собой бензин неэтилированный летний марки АИ-92-К5 по ГОСТ 32513–2013, расфасованный во флакон из темного стекла с завинчивающейся крышкой и этикеткой. Объем материала СО во флаконе не менее 500 см³.

ГСО 12480–2024

СО ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ (ОКТАНОВОГО ЧИСЛА) БЕНЗИНОВ (ОЧ-95-ЭК)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений детонационной стойкости (октанового числа, ОЧ) бензинов по ГОСТ 32339–2013, ГОСТ Р 52947–2019, ГОСТ 511–2015, ГОСТ 32340–2013, ГОСТ Р 52946–2019, ГОСТ 8226–2015; а также для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: нефтяная, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленность. Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: детонационная стойкость (октановое число) по моторному методу; детонационная стойкость (октановое число) по исследовательскому методу

Материал СО представляет собой бензин неэтилированный летний марки АИ-95-К5 по ГОСТ 32513–2013, расфасованный во флакон из темного стекла с навинчивающейся крышкой и этикеткой. Объем материала СО во флаконе не менее 500 см³.

ГСО 12481–2024

СО ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ (ОКТАНОВОГО ЧИСЛА) БЕНЗИНОВ (ОЧ-98-ЭК)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений детонационной стойкости (октанового числа, ОЧ) бензинов по ГОСТ 32339–2013, ГОСТ Р 52947–2019, ГОСТ 511–2015, ГОСТ 32340–2013, ГОСТ Р 52946–2019, ГОСТ 8226–2015, а также для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: нефтяная, нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленность. Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: детонационная стойкость (октановое число) по моторному методу; детонационная стойкость (октановое число) по исследовательскому методу

Материал СО представляет собой бензин неэтилированный летний марки АИ-98-К5 по ГОСТ 32513–2013, расфасованный во флакон из темного стекла с завинчивающейся крышкой и этикеткой. Объем материала СО во флаконе не менее 500 см³.

ГСО 12482–2024

СО СОСТАВА N-ДИПРОПИЛНИТРОЗАМИНА (DPNA)

СО предназначен для хранения и передачи единиц величин – массовой доли основного компонента; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли N-дипропилнитрозамина (DPNA) в продуктах питания, объектах окружающей среды, тканях и жидкостях человека; использования в качестве матрицы при разработке стандартных образцов и приготовлении калибровочных растворов; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений.

СО может применяться для поверки и калибровки средств измерений при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках поверки и калибровки средств измерений.

Область применения: пищевая промышленность, здравоохранение, охрана окружающей среды, научно-исследовательская деятельность, сельскохозяйственная и промышленная биотехнологии, осуществление мероприятий государственного контроля (надзора).

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля N-дипропилнитрозамина (DPNA), %

Материал СО представляет собой N-дипропилнитрозамина (DPNA) в виде желтой жидкости, с характерным запахом. Материал расфасован по 0,05 см³ в виалы темного стекла, герметично укупованные завинчивающейся крышкой из инертного материала (с тефлоновой прокладкой), вместимостью 2 см³ с этикеткой. Виалы помещены в картонные футляры, устройство которых предохраняет СО от резких ударов и загрязнения.

ГСО 12483–2024**СО СОСТАВА N-НИТРОЗОДИЭТИЛАМИНА (NDEA)**

СО предназначен для хранения и передачи единиц величин – массовой доли основного компонента; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли N-нитрозодиэтиламина (NDEA) в продуктах питания, объектах окружающей среды, тканях и жидкостях человека; использования в качестве матрицы при разработке стандартных образцов и приготовлении калибровочных растворов; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений.

СО может применяться для поверки и калибровки средств измерений при условии его соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках поверки и калибровки средств измерений.

Область применения: пищевая промышленность, здравоохранение, охрана окружающей среды, научно-исследовательская деятельность, сельскохозяйственная и промышленная биотехнологии, осуществление мероприятий государственного контроля (надзора).

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля N-нитрозодиэтиламина (NDEA), %

Материал СО представляет собой N-нитрозодиэтиламина (NDEA) в виде желтой жидкости, с острым характерным запахом. Материал расфасован по 0,05 см³ в виалы темного стекла, герметично закупоренные завинчивающейся крышкой из инертного материала (с тефлоновой прокладкой), вместимостью 2 см³ с этикеткой. Виалы помещены в картонные футляры, устройство которых предохраняет СО от резких ударов и загрязнения.

ГСО 12484–2024**СО СОСТАВА МОРФИНА СУЛЬФАТА ПЕНТАГИДРАТА (МЭЗ-123)**

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли морфина сульфата в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля морфина сульфата (в пересчете на безводное вещество), % СО представляет собой субстанцию морфина сульфата пентагидрата, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 250 мг до 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12485–2024**СО СОСТАВА КОДЕИНА ФОСФАТА ГЕМИГИДРАТА (МЭЗ-124)**

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли кодеина фосфата в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля кодеина фосфата, %

СО представляет собой субстанцию кодеина фосфата гемигидрата, белый или почти белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы, расфасованные массой от 100 мг до 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12486–2024**СО СОСТАВА БЕНЗАЛКОНИЯ ХЛОРИДА (МЭЗ-128)**

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли бензалкония хлорида в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля бензалкония хлорида (в пересчете на безводное вещество), %; массовая доля воды, %

СО представляет собой субстанцию бензалкония хлорида, белый или желтовато-белый порошок или желатиновые фрагменты, расфасованные массой от 100 мг до 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12487-2024

СО СОСТАВА АЛОГЛИПТИНА БЕНЗОАТА (МЭЗ-133)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли алоглиптина бензоата в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля алоглиптина бензоата, %

СО представляет собой субстанцию алоглиптина бензоата, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 мг до 250 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками,

помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12488-2024

СО СОСТАВА БЕНСЕРАЗИДА ГИДРОХЛОРИДА (МЭЗ-134)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли бенсеразида гидрохлорида в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля бенсеразида гидрохлорида, %

СО представляет собой субстанцию бенсеразида гидрохлорида, белый, желтовато-белый или оранжевато-белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 мг до 300 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12489-2024

СО СОСТАВА ДЕКСАМЕТАЗОНА НАТРИЯ ФОСФАТА (МЭЗ-141)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли дексаметазона натрия фосфата в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля дексаметазона натрия фосфата в пересчете на безводное вещество, %

СО представляет собой субстанцию дексаметазона натрия фосфата, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный массой 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12490–2024

СО СОСТАВА КАЛИЯ ГИДРОАСПАРТАТА ГЕМИГИДРАТА (МЭЗ-142)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли калия гидроаспартата в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля калия гидроаспартата, %

СО представляет собой субстанцию калия гидроаспартата гемигидрата, белый или почти белый мелкокристаллический порошок, расфасованный массой от 100 мг до 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12491–2024

СО СОСТАВА ЛЕВОДОПЫ (МЭЗ-144)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли леводопы в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной)

характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля леводопы, %

СО представляет собой субстанцию леводопы, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 мг до 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12492–2024

СО СОСТАВА НАФАЗОЛИНА (НАФАЗОЛИНА НИТРАТА) (МЭЗ-150)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли нафазолина нитрата в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля нафазолина нитрата, %

СО представляет собой субстанцию нафазолина нитрата, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 мг до 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12493–2024

СО СОСТАВА САКСАГЛИПТИНА (САКСАГЛИПТИНА МОНОГИДРАТА) (МЗЗ-157)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли саксаглиптина в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методики калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля саксаглиптина в пересчете на безводное вещество, %; массовая доля воды, %

СО представляет собой субстанцию саксаглиптина моногидрата, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 мг до 500 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12494–2024

СО СОСТАВА МОДАФИНИЛА (МЗЗ-176)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли модафинила в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для: установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики стандартных образцов, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза. Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений

Аттестованная характеристика СО: массовая доля модафинила, %

СО представляет собой субстанцию модафинила, порошок белого или почти белого цвета, расфасованный массой от 100 мг до 300 мг, во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в zip-пакет. Флакон и zip-пакет снабжены этикетками.

ГСО 12495–2024

СО СОСТАВА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ (C₆H₈O₇ СО УНИИМ)

СО предназначен для хранения и передачи единицы величины «массовая доля компонента» стандартным образцам и химическим реактивам; поверки, калибровки средств измерений, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний средств измерений, в том числе в целях утверждения типа; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли лимонной кислоты в сырье, в составе пищевых продуктов, продовольственного сырья и фармацевтических препаратов.

СО может использоваться для: других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям процедур метрологического контроля; идентификации лимонной кислоты в веществах и материалах.

Область применения: химическая, фармацевтическая, пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин

Аттестованная характеристика СО: массовая доля лимонной кислоты, %

СО представляет собой белый кристаллический порошок, расфасованный по (2,0±0,1) г в виалу из темного стекла номинальным объемом 5 см³, закрытую завинчивающейся крышкой с септой. Виала снабжена этикеткой, помещена в картонную коробку или запаяна во влагонепроницаемый пакет из полиэтилена.

ГСО 12496–2024

СО МАССОВОЙ ДОЛИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ В МОЛОЧНОМ ЖИРЕ (СО ТГМЖ ВНИМИ)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений массовой доли триглицеридов при определении триглицеридного состава жировой фазы продукта в соответствии с ГОСТ Р 70238–2022; контроля точности результатов измерений массовой доли триглицеридов в молоке и молочной продукции.

СО может использоваться для: реализации метода внутренней нормализации по ГОСТ Р 70238–2022; установления наличия жиров немолочного происхождения в молоке и молочной продукции.

Область применения: пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент

Аттестованная характеристика СО: массовая доля триглицеридов (ТГ) групп С24, С26, С28, С30, С32, С34, С36, С38, С40, С42, С44, С46, С48, С50, С52, С54 по отношению к общему содержанию групп ТГ С24–С54 в материале СО, %, где С – суммарное количество атомов углерода, входящих в состав жирных кислот триглицерида. Материал СО представляет собой обезвоженный молочный жир массой $(0,100 \pm 0,001)$ г, растворенный в 2 см^3 гексана (с массовой долей основного вещества не менее 99 %). Материал СО расфасован в виалы из темного стекла с герметичными крышками или стеклянные ампулы, снабженные этикеткой.

ГСО 12497-2024

СО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА АНИОНОВ (ФТОРИД-, ХЛОРИД-, БРОМИД-, НИТРАТ-, ФОСФАТ-, СУЛЬФАТ-) (Ап-6 СО УНИИМ)

СО предназначен для хранения и передачи единицы величины «массовая концентрация компонента» стандартным образцам и химическим реактивам; поверки,

калибровки средств измерений (СИ), контроля метрологических характеристик при проведении испытаний СИ, в том числе в целях утверждения типа; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики СИ; аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. СО может применяться для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям процедуры метрологического контроля.

Область применения: химическая промышленность, охрана окружающей среды, цветная и черная металлургия, фармацевтическая промышленность, пищевая промышленность, научные исследования, испытания и контроль качества продукции.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный

Аттестованная характеристика СО: массовая концентрация компонентов, мг/дм^3

СО представляет собой водный раствор фторида натрия, хлорида калия, бромида калия, азотной кислоты, фосфорной кислоты и серной кислоты, расфасованный в пластиковые флаконы, вместимостью 30 см^3 , с закрывающейся крышкой, содержащие не менее 25 см^3 материала СО. Каждый флакон с СО снабжен этикеткой и помещен в полиэтиленовый пакет с ZIP-Lock замком.

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

В. В. Сулова

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

В соответствии с требованиями Приказа Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2905 (вступил в силу 01.01.2021 г.)¹ решение о внесении изменений в сведения в части срока действия утвержденного типа стандартных образцов (далее – СО) принимает Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) на основании заявления правообладателя утвержденного типа СО². К заявлению прилагается заключение по результатам рассмотрения конструкторской, технологической и (или) технической документации стандартного образца, подтверждающее, что изменения в конструкторскую, технологическую и (или) техническую документацию СО не вносились и сведения об утвержденном типе СО, содержащиеся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений, соответствующей технической документации СО. Заявление при внесении изменений в сведения в части срока действия утвержденного типа СО подается не менее, чем за 30 рабочих дней до окончания срока действия утвержденного типа стандартных образцов.

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

СО утвержденного типа, в сведения о которых внесены изменения в части срока действия СО в начале 2023 года, представлены в таблице.

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

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

Регистрационный номер СО	Наименование СО	Производство	Действует до
<i>Приказ Росстандарта № 654 от 07.03.2024 г.</i>			
ГСО 10449–2014	СО нанопористого оксида алюминия(Al_2O_3 СО УНИИМ)	серийное	12.04.2029
ГСО 10450–2014	СО массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na_2CO_3 СО УНИИМ)	серийное	22.04.2029
ГСО 10498–2014	СО состава сульфаминовой кислоты(NH_2SO_3H СО УНИИМ)	серийное	06.09.2029
ГСО 10275–2013	СО состава свинца азотнокислого	серийное	21.08.2029
ГСО 11116–2018/ ГСО 11119–2018	СО открытой пористости горных пород (имитаторы) (набор ОПГП СО УНИИМ)	серийное	13.07.2029
<i>Приказ Росстандарта № 666 от 11.03.2024 г.</i>			
ГСО 10673–2015	СО детонационной стойкости (октанового числа) бензинов (ИНТЕГРСО ОЧ-1(М))	серийное	26.07.2029
ГСО 10674–2015	СО детонационной стойкости (октанового числа) бензинов (ИНТЕГРСО ОЧ-2(И))	серийное	26.07.2029
ГСО 10675–2015	СО детонационной стойкости (октанового числа) бензинов (ИНТЕГРСО ОЧ-3(И))	серийное	26.07.2029
ГСО 10676–2015	СО детонационной стойкости (октанового числа) бензинов (ИНТЕГРСО ОЧ-4(И))	серийное	26.07.2029
ГСО 7127–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-21)	серийное	26.07.2029
ГСО 7128–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-22)	серийное	26.07.2029
ГСО 7129–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-23)	серийное	26.07.2029
ГСО 7130–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-41)	серийное	26.07.2029
ГСО 7131–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-42)	серийное	26.07.2029
ГСО 7132–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-43)	серийное	26.07.2029
ГСО 7133–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-51)	серийное	26.07.2029
ГСО 7134–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-52)	серийное	26.07.2029
ГСО 7135–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-53)	серийное	26.07.2029
ГСО 7136–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-101)	серийное	26.07.2029
ГСО 7137–94	СО кинематической вязкости нефтепродуктов (ВК-102)	серийное	26.07.2029
<i>Приказ Росстандарта № 667 от 11.03.2024 г.</i>			
ГСО 10411–2014	СО состава меди (ММ-2)	единичное	01.05.2034
ГСО 10441–2014	СО состава меди (комплект VSMS2)	единичное	01.05.2034
<i>Приказ Росстандарта № 709 от 18.03.2024 г.</i>			
ГСО 9299–2009	СО состава газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-13)	серийное	27.09.2029
ГСО 9300–2009	СО состава газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-14)	серийное	27.09.2029
ГСО 9301–2009	СО состава газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-15)	серийное	27.09.2029

Регистрационный номер СО	Наименование СО	Производство	Действует до
ГСО 10506–2014	СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N ₂ -Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10507–2014	СО состава искусственной газовой смеси в аргоне (Ar-Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10508–2014	СО состава искусственной газовой смеси в водороде (H ₂ -Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10509–2014	СО состава искусственной газовой смеси в воздухе (Air-Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10510–2014	СО состава искусственной газовой смеси в гелии (He-Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10512–2014	СО состава искусственной газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-17)	серийное	27.09.2029
ГСО 10513–2014	СО состава искусственной газовой смеси инертных и постоянных газов (ИП-Ю-2)	серийное	27.09.2029
ГСО 10514–2014	СО состава искусственной смеси – имитатор конденсата газового нестабильного (КГН-3)	серийное	27.09.2029
ГСО 10515–2014	СО состава искусственной газовой смеси в кислороде (O ₂ -Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10516–2014	СО состава искусственной газовой смеси в метане (CH ₄ -Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10517–2014	СО состава искусственной газовой смеси в пропане (C ₃ H ₈ -Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10518–2014	СО состава искусственной газовой смеси серосодержащих соединений (СС-Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10519–2014	СО состава искусственной смеси – имитатор сжиженных углеводородных газов (СУГ-Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10520–2014	СО состава искусственной газовой смеси – «трансформаторная» газовая смесь (ТР-Ю-1)	серийное	27.09.2029
ГСО 10521–2014	СО состава искусственной газовой смеси углеводородных газов (УГ-Ю-2)	серийное	27.09.2029
ГСО 10523–2014	СО состава искусственной газовой смеси химически активных газов (ХАГ-Ю-2)	серийное	27.09.2029
ГСО 10562–2015	СО состава искусственной газовой смеси – «трансформаторная» газовая смесь (ТР-Ю-0)	серийное	27.09.2029
ГСО 10563–2015	СО состава искусственной газовой смеси в азоте (N ₂ -Ю-0)	серийное	27.09.2029
ГСО 10564–2015	СО состава искусственной газовой смеси в аргоне (Ar-Ю-0)	серийное	27.09.2029
ГСО 10565–2015	СО состава искусственной газовой смеси в гелии (He-Ю-0)	серийное	27.09.2029
ГСО 10566–2015	СО состава искусственной газовой смеси в воздухе (Air-Ю-0)	серийное	27.09.2029
ГСО 10567–2015	СО состава искусственной газовой смеси в водороде (H ₂ -Ю-0)	серийное	27.09.2029
ГСО 10569–2015	СО состава искусственной газовой смеси в кислороде (O ₂ -Ю-0)	серийное	27.09.2029
ГСО 10570–2015	СО состава искусственной газовой смеси в метане (CH ₄ -Ю-0)	серийное	27.09.2029
ГСО 10571–2015	СО состава искусственной газовой смеси в пропане (C ₃ H ₈ -Ю-0)	серийное	27.09.2029
<i>Приказ Росстандарта № 710 от 18.03.2024 г.</i>			
ГСО 153–93П	СО известняка флюсового типа Ф-1 (Ш10)	серийное	30.05.2029

Регистрационный номер СО	Наименование СО	Производство	Действует до
ГСО 847–93П	СО стали легированной типа 12Х18Н9Т (С38)	серийное	30.05.2029
ГСО 887–91П	СО стали легированной типа 15Х5ВФ (С23)	серийное	30.05.2029
ГСО 950–93П	СО стали легированной типа 09Х16Н4Б (С34)	серийное	30.05.2029
ГСО 1193–93П	СО стали легированной типа 12Х18Н10Е (С39)	серийное	30.05.2029
ГСО 1367–92П	СО стали легированной типа 7Х3 (С25)	серийное	30.05.2029
ГСО 1556–92П	СО стали углеродистой типа 18ЮА (С5)	серийное	30.05.2029
ГСО 1632–93П	СО стали углеродистой типа Ст5сп (С7)	серийное	30.05.2029
ГСО 1637–93П	СО стали легированной типа 10Х14АГ15 (С36)	серийное	30.05.2029
<i>Приказ Росстандарта № 857 от 02.04.2024 г.</i>			
ГСО 11731–2021	СО состава <i>n</i> -гексадекана (ГкД-ВНИИМ)	серийное	28.05.2029
ГСО 8249–2004	СО состава аналога вещества Vx (O-изобутил-S-2-(N, N-диэтиламино) этилметилтиофосфоната)	серийное	26.07.2029
ГСО 8250–2004	СО состава продукта деструкции вещества типа Vx (O, O-диизобутилметилфосфоната)	серийное	26.07.2029
ГСО 9113–2008	СО состава этилендиаминтетрауксусной кислоты (502–092)	серийное	18.09.2029
ГСО 11337–2019	СО состава цистина	серийное	26.07.2029
ГСО 11338–2019/ ГСО 11339–2019	СО состава крахмала (набор КР-1 СО УНИИМ)	серийное	26.07.2029
ГСО 10476–2014	СО состава кислоты молочной	серийное	26.07.2029
ГСО 10493–2014	СО изотопного состава кадмия, обогащенного изотопом ¹¹¹ Cd, в растворе (¹¹¹ Cd СО УНИИМ)	серийное	01.08.2029
ГСО 10494–2014	СО изотопного состава серебра, обогащенного изотопом ¹⁰⁷ Ag, в растворе (¹⁰⁷ Ag СО УНИИМ)	серийное	01.08.2029
ГСО 9449–2009	СО содержания водорастворимых кислот в трансформаторном масле (ВРК-Тр-Эл)	серийное	06.09.2029
<i>Приказ Росстандарта № 961 от 12.04.2024 г.</i>			
ГСО 11401–2019	СО состава фунгицида дифенокназола	серийное	14.10.2029
ГСО 11402–2019	СО состава фунгицида пенконазола	серийное	14.10.2029
ГСО 11403–2019	СО состава фунгицида тебуконазола	серийное	14.10.2029
ГСО 11404–2019	СО состава фунгицида тритриконазола	серийное	14.10.2029
ГСО 11405–2019	СО состава фунгицида ципроконазола	серийное	14.10.2029
ГСО 11162–2018	СО состава алюминиевого сплава типа В95оч на содержание водорода (H ₂ -ПТ-0,057)	серийное	22.11.2029
ГСО 11163–2018	СО состава алюминиевого сплава типа 1201 на содержание водорода (H ₂ -ПТ-0,082)	серийное	22.11.2029

Регистрационный номер СО	Наименование СО	Производство	Действует до
ГСО 11164–2018	СО состава алюминиевого сплава типа АМг6 на содержание водорода (H ₂ -ПТ-0,109)	серийное	22.11.2029
ГСО 11165–2018	СО состава алюминиевого сплава типа 1420 на содержание водорода (H ₂ -ПТ-0,210)	серийное	22.11.2029
ГСО 7822–2000	СО состава раствора нефтепродуктов (углеводородов) в четыреххлористом углероде (НП-Сиб)	серийное	01.08.2029
ГСО 9437–2009	СО состава смеси триглицеридов жирных кислот	серийное	01.08.2029
<i>Приказ Росстандарта № 1009 от 12.04.2024 г.</i>			
ГСО 3257–85	СО массовой доли магнитного материала в шлифовальных материалах (комплект)	серийное	01.08.2029
ГСО 11312–2019	СО состава биохимических анализов в крови	серийное	30.05.2029
<i>Приказ Росстандарта № 1156 от 08.05.2024 г.</i>			
ГСО 11317–2019	СО состава концентрата медного руды медно-цинковой Ново-Шемурского месторождения (СО КМ 12–27/1)	серийное	26.07.2029
ГСО 7139–94	СО состава раствора ионов хрома (VI), меди, железа (III), никеля, цинка	серийное	18.12.2029
ГСО 7278–96	СО состава раствора формиат-ионов	серийное	18.12.2029
ГСО 9291–2009	СО массовой доли механических примесей в нефтепродуктах (МПН-0,005-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9292–2009	СО массовой доли механических примесей в нефтепродуктах (МПН-0,015-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9293–2009	СО массовой доли механических примесей в нефтепродуктах (МПН-0,050-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9294–2009	СО массовой концентрации хлористых солей в нефтепродуктах (ХСН-5-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9295–2009	СО массовой концентрации хлористых солей в нефтепродуктах (ХСН-10-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9296–2009	СО массовой концентрации хлористых солей в нефтепродуктах (ХСН-50-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9297–2009	СО массовой концентрации хлористых солей в нефтепродуктах (ХСН-100-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9343–2009	СО плотности жидкости (ПЛ-690-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9344–2009	СО плотности жидкости (ПЛ-730-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9345–2009	СО плотности жидкости (ПЛ-780-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9346–2009	СО плотности жидкости (ПЛ-810-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9347–2009	СО плотности жидкости (ПЛ-850-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9348–2009	СО плотности жидкости (ПЛ-870-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9349–2009	СО плотности жидкости (ПЛ-880-НС)	серийное	26.07.2029

Регистрационный номер СО	Наименование СО	Производство	Действует до
ГСО 9350–2009	СО плотности жидкости (ПЛ-1000-НС)	серийное	26.07.2029
ГСО 9105–2008	СО состава пестицида 2,4-Д	серийное	06.09.2029
ГСО 9106–2008	СО состава пестицида гексахлорбензола	серийное	06.09.2029
ГСО 11315–2019	СО углеводородного состава бензина (СО УСБ-ПА)	серийное	26.07.2029
ГСО 11361–2019	СО массовой доли сероводорода, метилмеркаптана и этилмеркаптана в нефти (СО СМЭ-ПА)	серийное	01.08.2029
<i>Приказ Росстандарта № 1157 от 08.05.2024 г.</i>			
ГСО 9031–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-0,005)	серийное	21.06.2029
ГСО 9032–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-0,01)	серийное	21.06.2029
ГСО 9033–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-0,03)	серийное	21.06.2029
ГСО 9034–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-0,06)	серийное	21.06.2029
ГСО 9035–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-0,1)	серийное	21.06.2029
ГСО 9036–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-0,5)	серийное	21.06.2029
ГСО 9037–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-0,6)	серийное	21.06.2029
ГСО 9038–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-1)	серийное	21.06.2029
ГСО 9039–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-1,8)	серийное	21.06.2029
ГСО 9040–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-2,5)	серийное	21.06.2029
ГСО 9041–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-3,5)	серийное	21.06.2029
ГСО 9042–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-5)	серийное	21.06.2029
ГСО 9238–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-0,2)	серийное	21.06.2029
ГСО 9239–2008	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-4)	серийное	21.06.2029
ГСО 9487–2009	СО массовой доли серы в нефтепродуктах (СН-ВНИИМ-1,5)	серийное	21.06.2029
<i>Приказ Росстандарта № 1184 от 16.05.2024 г.</i>			
ГСО 7126–94	СО состава донного ила оз. Байкал(БИЛ-1)	единичное	30.06.2044
<i>Приказ Росстандарта № 1253 от 23.05.2024 г.</i>			
ГСО 11360–2019	СО массовой доли амфотерицина Б	серийное	01.08.2029
ГСО 10338–2013	СО состава газовой смеси C_2H_5OH/N_2 (воздух)	серийное	23.10.2029
ГСО 10362–2013	СО состава газовой смеси – имитатор природного газа (ИПГ-16)	серийное	01.11.2029

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ И ЧИТАТЕЛЕЙ

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

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

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

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

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

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ЖУРНАЛА:

Передовая статья

- Научно-методические подходы, концепции

Оригинальные статьи

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

Методические материалы. Нормативы. Стандарты. Международные стандарты

Переводы

Материалы конференций

Информация. Новости. События

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

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

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

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

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

Статьи, содержащие результаты диссертационных работ, публикуются вне очереди.

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

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

Журнал входит в «Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук» Высшей аттестационной комиссии по следующей номенклатуре научных специальностей:

- 2.2.4. Приборы и методы измерения (по видам измерений) (технические науки);
- 2.2.4. Приборы и методы измерения (по видам измерений) (физико-математические науки);
- 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды (технические науки);
- 2.2.10. Метрология и метрологическое обеспечение (технические науки);
- 2.2.12. Приборы, системы и изделия медицинского назначения (технические науки);
- 2.2.12. Приборы, системы и изделия медицинского назначения (физико-математические науки).

Международный справочник научных изданий Ulrichsweb Global Serials Directory;
Базы данных Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН)

Russian Science Citation Index на платформе Web of science; Ядро РИНЦ;
научная электронная библиотека Elibrary.ru; Российская государственная библиотека; ресурс Google scholar;
Техэксперт: Нормы, правила и стандарты РФ; электронная библиотека КиберЛенинка; научно-информационное пространство Соционет; Open Archives; Research Bible; Academic Keys; Dimensions; Lens; Research; WorldCat; Base; Mendeley; Baidu; EBSCO.

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



INFORMATION FOR AUTHORS AND READERS OF THE JOURNAL

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

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

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

The published materials correspond to the group of specialties:

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

on the following topics:

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

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

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

SECTIONS:

Editorial

- Scientific and methodological approaches, concepts

Original papers

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

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

Guidance papers

Norms. Standards

International standards

Translations

Conference proceedings

Info. News. Events

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

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

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

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

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

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

There is no publication or royalty fee.

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

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

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

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

International directory of scientific publications

Ulrichsweb Global Serials Directory;

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

The journal is indexed and archived in:

the Russian State Library

Russian Science Citation Index (RSCI)

electronic library «CyberLeninka»

The journal is a member of Cross Ref

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



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

Мониторинг несанкционированного цитирования осуществляется с помощью системы «Антиплагиат».

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

Условия опубликования статьи:

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

Правила предоставления статьи

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

Правила оформления статьи

При наборе статьи рекомендуется учитывать следующее:

1. Шрифт – Times New Roman, размер – 12 пт, межстрочный интервал – одинарный, форматирование – по ширине; все поля – по 20 мм, нумерация страниц обязательна. Объем статьи – до 20 страниц формата А4 (если статья превышает этот объем, то редакция вправе опубликовать статью частями, в 2 номерах). Особое внимание следует уделить качеству

перевода метаданных статьи на английский язык. Желательно, чтобы перевод был выполнен носителем английского языка.

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

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

Приводится на русском и английском языках.

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

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

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

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

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

7. Благодарности. В этом разделе упоминаются люди, помогавшие автору подготовить настоящую статью; организации, оказавшие финансовую поддержку. Хорошим тоном

считается выражение благодарности анонимным рецензентам. Приводятся на русском и английском языках.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Правила рецензирования статьи

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

Политика редакции

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

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

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

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

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

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

www.rmjournal.ru

© «Эталон. Стандартные образцы», 2023

INFORMATION FOR AUTHORS

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

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

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

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

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

Conditions for paper publication

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

Paper submission rules

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

Paper formatting rules

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

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

2. The title of the paper should be short (not more than 10 words) and informative and should cover the paper contents, the subject-matter and results of the conducted scientific study. The title is to be provided in Russian and English.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Paper review rules

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

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

Editorial Staff policy

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

Free recall of journal's material is allowed for personal purposes. Free use is permitted for informational, academic, educational and cultural purposes in compliance with paragraphs 1273 and 1274 of chapter 70, part IV of Civil Codex of Russia and license Creative Commons CC BY 4.0. Other types of use are possible only after making agreements in writing with the copyright holder.

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

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

Executive Secretary – Natalia S. Taraeva,

tel.: +7 (343) 350-72-42,

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

www.rmjournal.ru

© «Measurement standards. Reference materials», 2023

