

ISSN 2687-0886

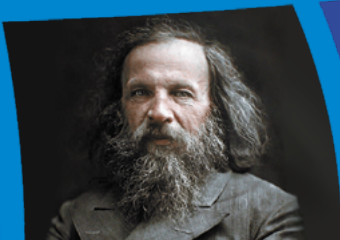
# ЭТАЛОНЫ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Том  
Vol. **20**

№ **4**  

---

2024



**Measurement standards  
Reference materials**



**ВНИИМ**

им. Д. И. Менделеева

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»  
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.rmjjournal.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

**Окрепил 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

#### РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

**Барановская Василиса Борисовна**  
д-р хим. наук, НИТУ МИСИС; ИОНХ РАН; АО «Гиредмет»; ААЦ «Аналитика»,  
г. Москва, Россия  
**Булатов Андрей Васильевич**  
д-р хим. наук, профессор РАН; СПбГУ, ООО «Петроаналитика»,  
г. Санкт-Петербург, Россия

Журнал издается 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 (ВНИИТИ 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.

## ЭТАЛОНЫ. СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научно-технический журнал

#### 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

#### Моргунова Елена Михайловна

председатель Государственного комитета по стандартизации  
Республики Беларусь

#### 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»,  
г. 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

**Когновникая 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 25.12.2024.

Дата выхода в свет 30.12.2024.

Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.

Бумага ВХИ. Усл. печ. л. 17,63.

Тираж 200 экз. Заказ № 161224.

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. Mendeleyev Institute for Metrology,  
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia

**EDITORIAL OFFICE & PUBLISHER**

UNIIM – Affiliated Branch of the D.I. Mendeleyev 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. Mendeleyev Institute for Metrology,  
Saint Petersburg, Russia

**DEPUTY CHIEF EDITOR**
**Mikhail V. Okrepilov**

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

**EDITORIAL TEAM**
**Egor P. Sobina**

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

**Olga N. Kremleva**

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

**EDITORIAL BOARD**
**Vasilisa B. Baranovskaya**

Dr. (Chem. Sci.), NUST MISIS; IGIC RAS; JSC Giredmet; AAC Analitika,  
Moscow, Russia

**Andrey V. Bulatov**

Dr. (Chem. Sci.), Professor of the Russian Academy of Sciences;  
St. Petersburg State University, Petroanalitika LLC, St. Petersburg, Russia

**Aleksandr S. Katkov**

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

**Leonid A. Konopelko**

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

**Anatoliy I. Krylov**

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

**Boris Ya. Litvinov**

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

**Elena M. Morgunova**

Chairman of the State Committee for Standardization  
of the Republic of Belarus

**Elena V. Osintseva**

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

**Anatoliy I. Pokhodun**

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

**Valeriy A. Slayev**

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleyev 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

**Anna G. Chunovkina**

Dr. Sci. (Eng.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology,  
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. Mendeleyev Institute for Metrology, Kazan, Russia

**Anatoly B. Yakovlev**

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

**EXECUTIVE SECRETARY**
**Elena A. Kognovitskaya**

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

**TECHNICAL SECRETARY**
**Natalia S. Taraeva**
**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: 25.12.2024.

Date of publication: 30.12.2024.

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

Royal paper. Conventional printed sheets 17,63.

Number of copies 200. Order No 161224.

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

- А. Ю. Михеева, 5 Совершенствование Государственного первичного эталона  
Е. М. Лопушанская, в области органического анализа ГЭТ 208  
А. И. Крылов

- Р. А. Тетерук, Н. А. Фирсанов, 20 Определение интервала между аттестациями эталона  
А. А. Пименова, на основании модели процесса измерений во времени  
А. А. Кокшаров

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

- М. П. Крашенинина, 36 Создание стандартных образцов состава бензойной  
О. С. Шохина, С. Г. Макарова, и сорбиновой кислот  
О. С. Голынец, А. С. Сергеева

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

- А. С. Сергеева 57 Совершенствование Государственной первичной референтной  
методики измерений массовой доли жира в пищевых  
продуктах и продовольственном сырье

- А. В. Колобова, 76 Динамические методы приготовления газовых смесей  
А. В. Мальгинов, А. А. Нечаев,  
В. А. Кошев

- А. В. Степанов, 89 О применении Байесовского подхода к построению интервала  
А. Г. Чуновкина охвата при ограничениях на значения измеряемой величины

- М. В. Шипицына, 103 К вопросу о совершенствовании рентгенофлуоресцентного  
А. Е. Тюрнина метода измерений толщины покрытий

## РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В ФЕДЕРАЛЬНОМ ИНФОРМАЦИОННОМ ФОНДЕ

- В. В. Сулова 117 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

A. Yu. Mikheeva,  
E. M. Lopushanskaya,  
A. I. Krylov

**5** Improvement of the State Primary Standard in the Field of Organic Analysis GET 208

R. A. Teteruk, N. A. Firsanov,  
A. A. Pimenova,  
A. A. Koksharov

**20** Determination of an Interval Between Certifications of the Standard Based on the Measurement Process Model in Time

## REFERENCE MATERIALS

M. P. Krasheninina,  
O. S. Shokhina, S. G. Makarova,  
O. S. Golynets, A. S. Sergeeva

**36** Development of Reference Materials of Benzoic and Sorbic Acids

## MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

A. S. Sergeeva

**57** Improvement of the State Primary Reference Measurement Procedure for the Determination of Mass Fraction of Fat Content in Food Products and Food Raw Materials

A. V. Kolobova, A. V. Malginov,  
A. A. Nechaev, V. A. Koshev

**76** Dynamic Methods for Preparing Gas Mixtures

A. V. Stepanov,  
A. G. Chunovkina

**89** On the Application of the Bayesian Approach to Estimating the Coverage Interval of a Bounded Measurand

M. V. Shipitsyna,  
A. E. Tyurnina

**103** Current State and Prospects for Improving Metrological Support in the Field of Measuring the Thickness of Coatings Using the X-ray Fluorescence Method

## ASPECTS OF MAINTAINING THE STATE REGISTER OF TYPE APPROVED REFERENCE MATERIALS

V. V. Suslova

**117** 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 006.015.5:547

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-5-19>



# Совершенствование Государственного первичного эталона в области органического анализа ГЭТ 208

А. Ю. Михеева  , Е. М. Лопушанская, А. И. Крылов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
 [a.mikheeva@vniim.ru](mailto:a.mikheeva@vniim.ru)

**Аннотация:** В условиях стремительного развития российской фармацевтической промышленности возникла острая необходимость совершенствования Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии (ГЭТ 208).

В результате проведенного в 2023 г. совершенствования ГЭТ 208 в состав эталона включена новая установка на основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии высокого разрешения. Таким образом были расширены функциональные возможности ГПЭ в соответствии с актуальными требованиями отечественной промышленности и в целях успешного участия России в международных сличениях в области органического анализа в среднесрочной перспективе.

В статье представлены материалы по исследованию возможностей новой установки для решения измерительных задач в области органического анализа, описаны конкретные аналитические техники и методы измерений, приведены экспериментальные данные и обобщенные результаты. На основании выполненных исследований улучшены метрологические характеристики ГЭТ 208 в части воспроизведения единиц массовой (молярной) доли основного компонента в чистых органических веществах, массовой доли органических компонентов в растворах и материалах.

Совершенствование ГЭТ 208 позволило создать научный, методический и приборный задел для воспроизведения единиц величин широкой номенклатуры органических соединений.

**Ключевые слова:** Государственный первичный эталон, органический анализ, метод массового баланса, масс-спектрометрия высокого разрешения, чистые органические вещества, активные фармацевтические субстанции

**Принятые сокращения:** ГПЭ – Государственный первичный эталон (он же эталон, ГЭТ 208); ОА – органический анализ; ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография; ГХ – газовая хроматография; МС – масс-спектрометр; ПИД – пламенно-ионизационный детектор; Q/TOF (Quadrupole / Time-of-Flight) – тандемный квадрупольно-времяпролетный масс-спектрометрический детектор; ESI (Electrospray Ionisation) – ионизация электроспрей; DAD (Diode Array Detector) – ультрафиолетовый детектор на основе диодной матрицы; ОК – основной компонент; ЧВ – чистое органическое вещество; АФС – активная фармацевтическая субстанция; ОТС.НCl – окситетрациклина гидрохлорид; МБ – массовый баланс; МИ – методика измерений; СО – стандартный образец.

**Ссылка при цитировании:** Михеева А. Ю., Лопушанская Е. М., Крылов А. И. Совершенствование Государственного первичного эталона в области органического анализа ГЭТ 208 // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 5–19. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-5-19>.

Статья поступила в редакцию 10.09.2024; одобрена после рецензирования 30.10.2024; принята к публикации 25.12.2024.

## MEASUREMENT STANDARDS

Research Article

# Improvement of the State Primary Standard in the Field of Organic Analysis GET 208

Alena Yu. Mikheeva  , Elena M. Lopushanskaya, Anatoliy I. Krylov

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

 [a.mikheeva@vniim.ru](mailto:a.mikheeva@vniim.ru)

**Abstract:** In the context of the rapid development of the Russian pharmaceutical industry, there is an urgent need to improve the State Primary Standard for the units of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of organic components in liquid and solid substances and materials based on liquid and gas chromatography-mass spectrometry with isotope dilution and gravimetry (GET 208).

As a result of the improvement of GET 208 carried out in 2023, a new installation based on the high-performance liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry method was included in the standard. Thus, the functionality of the GPE was expanded in accordance with the current requirements of the domestic industry and for the purpose of Russia's successful participation in international comparisons in the field of organic analysis now and in the medium term.

The article presents materials on the study of the capabilities of the new installation for solving various measurement problems in the field of organic analysis, describes specific analytical techniques and measurement methods, and provides experimental data and summarized results. Based on the completed studies, the metrological characteristics of GET 208 have been improved in terms of reproducing units of mass (molar) fraction of the main component in pure organic substances, mass fraction of organic components in solutions and materials.

Improvement of GET 208 made it possible to create a scientific, methodological and instrumental basis for reproducing measurement units for a wide range of organic compounds.

**Keywords:** State Primary Standard, organic analysis, mass balance method, high-resolution mass spectrometry, pure organic substances, active pharmaceutical substances

**Abbreviations used:** SPS – State Primary Standard (also known as GET 208 standard); OA – organic analysis; HPLC – high performance liquid chromatography; GC – gas chromatography; MS – mass spectrometer; FID – flame ionization detector; Q/TOF (Quadrupole / Time-of-Flight) – tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometric detector; ESI – electrospray ionisation; DAD (Diode Array Detector) – ultraviolet diode detector; MC – main component; PS – pure substance; APS – active pharmaceutical substance; OTC.HCl – oxytetracycline hydrochloride; MB – mass balance; MP – measurement procedure; RM – reference material.

**For citation:** Mikheeva A. Yu., Lopushanskaya E. M., Krylov A. I. Improvement of the State Primary Standard in the field of organic analysis GET 208. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):5–19. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-5-19>.

The article was submitted 10.09.2024; approved after reviewing 30.10.2024; accepted for publication 25.12.2024.

## Введение

ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии создан в 2014 году<sup>1</sup>.

В 2019 г. ГЭТ 208 был усовершенствован<sup>2</sup>, в результате область применения эталона была расширена на специфическую гибридную группу веществ, имеющих в составе молекулы органическую часть и неорганический гетероатом – элементоорганические соединения, что позволило решить метрологическую составляющую задачи по измерению элементоорганических компонентов в жидких и твердых матрицах природного и антропогенного происхождения

В 2023 г. совершенствование ГЭТ 208 было направлено на расширение функциональных возможностей ГПЭ, удовлетворение актуальных требований отечественной промышленности и народного хозяйства и создание условий для успешного участия России в международных сличениях в области органического анализа в среднесрочной перспективе. Состав эталона был расширен за счет новой установки на основе метода ВЭЖХ / масс-спектрометрии высокого разрешения, оснащенной детекторами

Q/TOF и DAD, что обеспечило ГЭТ 208 потенциальную возможность расширить компетенции в части идентификации органических компонентов, определения чистоты органических веществ и выполнения высокоточных измерений содержания органических компонентов в растворах и материалах условно первичным методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением [1]. Внешний вид и состав установки представлены на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид и состав установки: хроматограф жидкостный Agilent 1260 Infinity II LC с детектором 1260 DAD WR, хроматограф жидкостный Agilent 1290 Infinity II LC с тандемным квадрупольно-времяпролетным масс-спектрометрическим детектором Agilent Q-TOFLC/MS6530

Fig. 1. Appearance and composition of the installation: Agilent 1260 Infinity II LC liquid chromatograph with 1260 DAD WR detector, Agilent 1290 Infinity II LC liquid chromatograph with Agilent Q-TOFLC/MS6530 tandem quadrupole-time-of-flight mass spectrometric detector

Цель исследования – изучить возможности нового аналитического оборудования в составе эталона на примере выбранных в качестве моделей активных фармацевтических субстанций и установить метрологические характеристики усовершенствованного ГПЭ ГЭТ 208.

## Материалы и методы

В области ОА метрологическая прослеживаемость формируется на основе чистых органических веществ, единица величины «массовая

<sup>1</sup> Приказ Росстандарта № 125 от 29.01.2015 «Об утверждении Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии».

<sup>2</sup> Приказ Росстандарта № 3390 от 27.12.2019 «Об утверждении Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии».

доля основного компонента в чистом органическом веществе» обеспечивает прослеживаемость к основной единице Международной системы единиц – молю [2–6]. В свою очередь, первый и обязательный этап процедуры воспроизведения единицы величины – идентификация (или подтверждение идентичности) основного компонента. Выбор метода (или методов) идентификации зависит от физико-химических свойств и индивидуальных особенностей органических компонентов.

До 2023 г. состав ГПЭ включал оборудование, реализующее метод газовой хроматографии/масс-спектрометрии, которое позволяет успешно решать задачи по идентификации термостабильных и летучих органических соединений. Работа с нелетучими и/или термолабильными и/или «тяжелыми» (более 500 а. е. м.) органическими компонентами предполагает использование других аналитических методов. Доля такого рода соединений составляет примерно 80 % в общей номенклатуре органических веществ, к ним относятся современные пестициды, аминокислоты, витамины, микотоксины, гормоны и т. д. Отдельную и крайне разнообразную совокупность органических компонентов образуют фармацевтические субстанции, которые объединены по признаку назначения, но относятся к различным химическим классам и группам с разными базовыми физико-химическими свойствами. Отметим, что фармацевтическая отрасль является одной из ключевых на мировом рынке и в структуре национальной экономики России, и в настоящий момент направление исследований лекарственных средств особенно актуально и востребовано в условиях действующих санкций и ограничений<sup>3</sup>.

По этой причине в качестве моделей для изучения возможностей новой установки был выбран ряд АФС, что обеспечило представительность выборки и позволило по результатам

<sup>3</sup> Постановление Правительства РФ от 18.02.2022 № 208 «О предоставлении субсидии из федерального бюджета автономной некоммерческой организации «Агентство по технологическому развитию» на поддержку проектов, предусматривающих разработку конструкторской документации на комплектующие изделия, необходимые для отраслей промышленности». Дополнение – Постановление Правительства РФ от 14.04.2022 № 653.

исследований сделать обоснованные выводы для широкого круга органических соединений.

Дизайн исследований был сформирован таким образом, чтобы изучить характеристики нового оборудования для решения основных задач органического анализа: 1) идентификации (подтверждения идентичности) ОК в ЧВ; 2) определения массовой доли ОК в ЧВ; 3) измерения органических компонентов в матрицах различного типа.

Исследования были выполнены на оборудовании, включенном в состав ГПЭ ГЭТ 208.

Для измерений чистоты ОТС.НС1 был разработан и аттестован документ «Методика характеристики чистого вещества. Окситетрациклина гидрохлорид» МХ–(Хд 4.092.000–068)-2023<sup>4</sup>.

Для измерений содержания метронидазола в пищевой матрице были разработаны и аттестованы документы «Методика измерений массовой доли метронидазола в лиофилизированных мясных продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/танDEMной масс-спектрометрии с изотопным разбавлением» МИ 023-ССQM K180–2023<sup>5</sup> и «Методика измерений массовой доли метронидазола в лиофилизированных мясных продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/танDEMной масс-спектрометрии высокого разрешения с изотопным разбавлением» МИ 024-ССQM K180–2023<sup>6</sup> (далее – МИ).

Перечислим оборудование и материалы:

– ГЭТ 208-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых

<sup>4</sup> Методика характеристики чистого вещества. Окситетрациклина гидрохлорид. МХ–(Хд 4.092.000–068)-2023, методическая документация ГЭТ 208.

<sup>5</sup> Методика измерений массовой доли метронидазола в лиофилизированных мясных продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/танDEMной масс-спектрометрии с изотопным разбавлением МИ 023-ССQM K180–2023, методическая документация ГЭТ 208.

<sup>6</sup> Методика измерений массовой доли метронидазола в лиофилизированных мясных продуктах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии/танDEMной масс-спектрометрии высокого разрешения с изотопным разбавлением МИ 024-ССQM K180–2023, методическая документация ГЭТ 208.



веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии;

– хроматограф жидкостный Agilent 1260 Infinity II LC с детектором на основе диодной матрицы 1260 DAD WR (производитель Agilent Technologies, Германия);

– хроматограф жидкостный Agilent 1290 Infinity II LC с тандемным масс-спектрометрическим детектором Agilent Q-TOFLC/MS6530 (производитель Agilent Technologies, США);

– чистые органические вещества АФС: циклосерин, тиоктовая кислота, клотримазол, гидрокартизона ацетат, спиралактон, фолиевая кислота, бозутиниба моногидрат, велпатасвир, аторвастатин кальция тригидрат с массовой долей основного компонента не менее 94 %;

– чистое органическое вещество окситетрациклина гидрохлорид с массовой долей окситетрациклина не менее 80 %;

– чистое органическое вещество метронидазол (производитель Hubei Hongyuan Pharmaceutical Technology Co. Ltd., заявленная чистота – 99,9 %), аттестованное значение массовой доли ОК в ЧВ – 99,93 %, расширенная неопределенность (при  $k=2$  и  $P=0,95$ ) – 0,02 %;

– чистое изотопно-меченое органическое вещество метронидазол –  $^{13}\text{C}_2$ ,  $^{15}\text{N}_2$  с массовой долей основного компонента 99,3 % (производитель Supelco, кат. № 32744).

## Результаты и обсуждение

### Подтверждение идентичности ОК в ЧВ

В части идентификации ОК в ЧВ исследования включали АФС (табл. 1), для которых были подобраны оптимальные условия измерений и выполнено подтверждение идентичности основного компонента методом ВЭЖХ-Q/TOF (Agilent Q-TOF LC/MS6530) или ВЭЖХ-МС/МС (Agilent 6460 Triple Quad) по фрагментарному масс-спектру вещества в режиме тандемной масс-спектрометрии или на основании значения точной массы молекулярного иона основного компонента. Примеры положительной идентификации представлены на рис. 2, 3 и 4.

Рабочий масс-спектр образца спиролактона, изображенный на рис. 2, хорошо согласуется с данными специализированной масс-спектральной библиотеки<sup>7</sup> – совпадение зарегистрированного и библиотечного масс-спектров составляет 94 %, что позволяет считать результат идентификации основного компонента положительным.

На рис. 3 представлен фрагментарный масс-спектр образца аторвастатина кальция

<sup>7</sup> Библиотека масс-спектров «The Agilent Veterinary Drug Personal Compound Database and Library (PCDL) for TOF or Q-TOF LC/MS systems» / «The MassHunter METLIN Metabolite PCD (Personal Compound Database) and PCDL (Personal Compound Database and Library)».

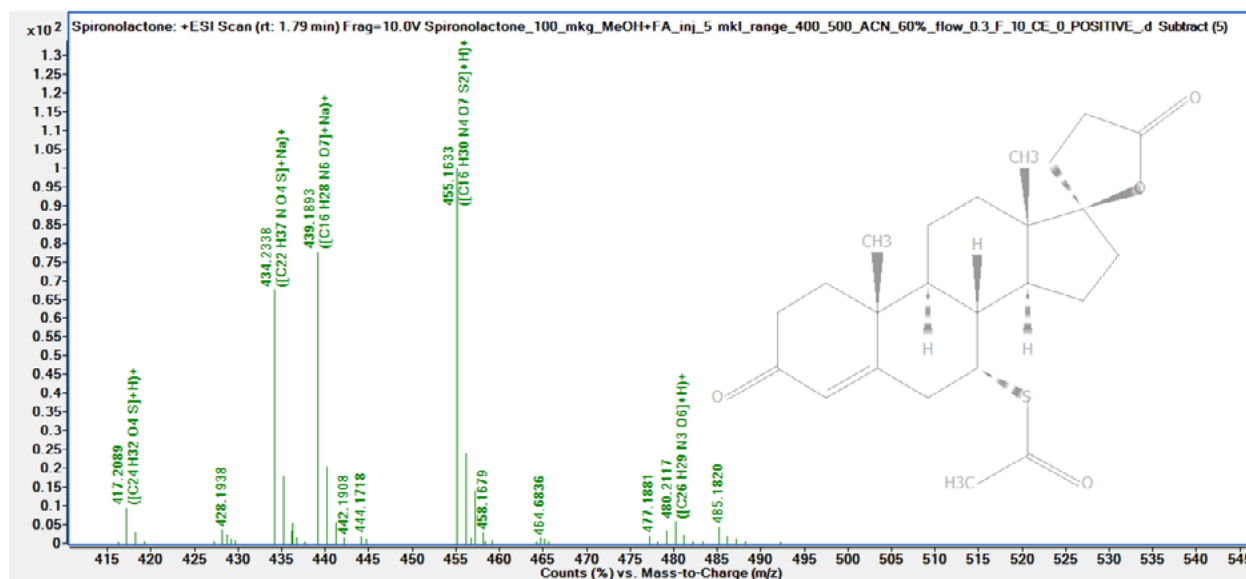
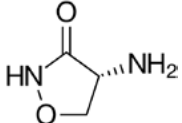
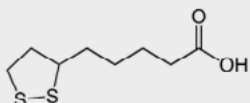
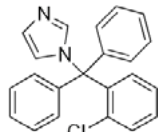
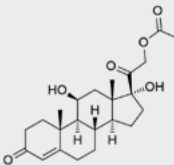
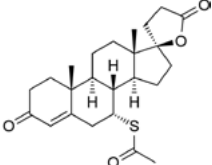
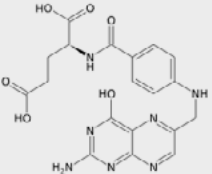
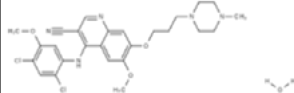
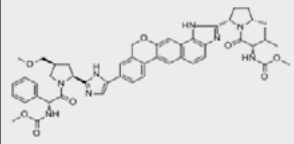
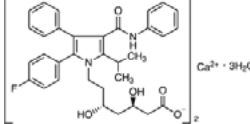


Рис. 2. Фрагментарный масс-спектр в режиме ESI(+) образца спиролактона

Fig.2. Fragmentary mass spectrum of a spironolactone sample in ESI(+) mode



Таблица 1. Перечень и базовые характеристики активных фармацевтических субстанций  
Table 1. List and basic characteristics of active pharmaceutical substances

| Название АФС                   | Фармацевтическая группа      | Брутто-формула                                 | Молярная масса, г/моль | Структурная формула                                                                   |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Циклосерин                     | Антибиотик                   | $C_3H_6N_2O_2$                                 | 102,09                 |    |
| Тиоктовая кислота              | Антиоксидант                 | $C_8H_{14}O_2S_2$                              | 206,3                  |    |
| Клотримазол                    | Противогрибковый препарат    | $C_{22}H_{17}ClN_2$                            | 344,8                  |    |
| Гидрокортизона ацетат          | Глюкокортикостероид          | $C_{23}H_{32}O_6$                              | 404,5                  |    |
| Спиронолактон                  | Стероид                      | $C_{24}H_{32}O_4S$                             | 416,6                  |  |
| Фолиевая кислота               | Витамин группы В             | $C_{19}H_{19}N_7O_6$                           | 441,4                  |  |
| Бозутиниба моногидрат          | Противоопухолевый препарат   | $C_{26}H_{31}Cl_2N_5O_4$                       | 546,6                  |  |
| Велпатасвир                    | Противовирусный препарат     | $C_{49}H_{54}N_8O_8$                           | 883,0                  |  |
| Аторвастатин кальция тригидрат | Корректор липидных нарушений | $[C_{33}H_{34}FN_2O_5]_2 \cdot Ca \cdot 3H_2O$ | 1209,4                 |  |

тригидрата, который подтверждает структуру органической части молекулы.

Идентификацию основного компонента в бозутиниба моногидрате выполняли по значению точной массы молекулярного иона (рис. 4), за критерий идентификации приняли совпадение зарегистрированного значения  $m/z$  молекулярного иона с теоретически рассчитанным (допустимое расхождение – не более 5 ppm [7]). Органическая часть молекулы бозутиниба моногидрата – бозутиниб, фрагмент  $[C_{26}H_{29}Cl_2N_5O_3]$  с молярной массой 530,45356 г/моль (атомная масса Cl принята равной природному изотопному значению 35,4527 а. е. м.). Зарегистрированная точная масса  $m/z$  530,1728 соответствует протонированному молекулярному иону бозутиниба  $[(C_{26}H_{29}Cl_2N_5O_3)+H]^+$  (принята в расчет атомная масса изотопа  $^{35}Cl$  34,9688 а. е. м.). Кроме того, в спектре присутствует изотопный кластер, характерный для хлорсодержащих молекул, что косвенно также подтверждает идентичность композиции.

### Измерение массовой доли ОК в ЧВ

Возможности новой установки для целей определения чистоты органических веществ были исследованы на примере солеобразующего

органического вещества окситетрациклина гидрохлорида (ОТС.HCl)<sup>8, 9</sup>, которое относится к группе тетрациклинов – антибиотиков широкого спектра действия и используется для лечения опасных инфекций дыхательных и мочевыводящих путей<sup>10</sup>. Поскольку существует потенциальный риск для здоровья потребителя при длительном воздействии низких уровней антибиотиков, во многих странах действуют программы мониторинга на наличие остатков тетрациклинов в пищевых продуктах животного происхождения (мясо, рыба, молоко, яйца и мед) [8, 9]<sup>11</sup>,

<sup>8</sup> Международные ключевые сличения национальных эталонов CCQM-K148.b «Polar analyte in solid organic material: Mass fraction of oxytetracycline in solid organic material». <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1816>

<sup>9</sup> Международные ключевые сличения национальных эталонов CCQM-K179 «Polar analyte in solid organic material: Mass fraction of oxytetracycline hydrochloride in solid organic material». <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1817>

<sup>10</sup> Справочник лекарственных средств VIDAL. Действующее вещество – Окситетрациклин. <https://www.vidal.ru/drugs/molecule/790>

<sup>11</sup> ТР ТС 021/2011 Технический регламент Таможенного союза «О безопасности пищевой продукции» (с изменениями на 23 июня 2023 года).

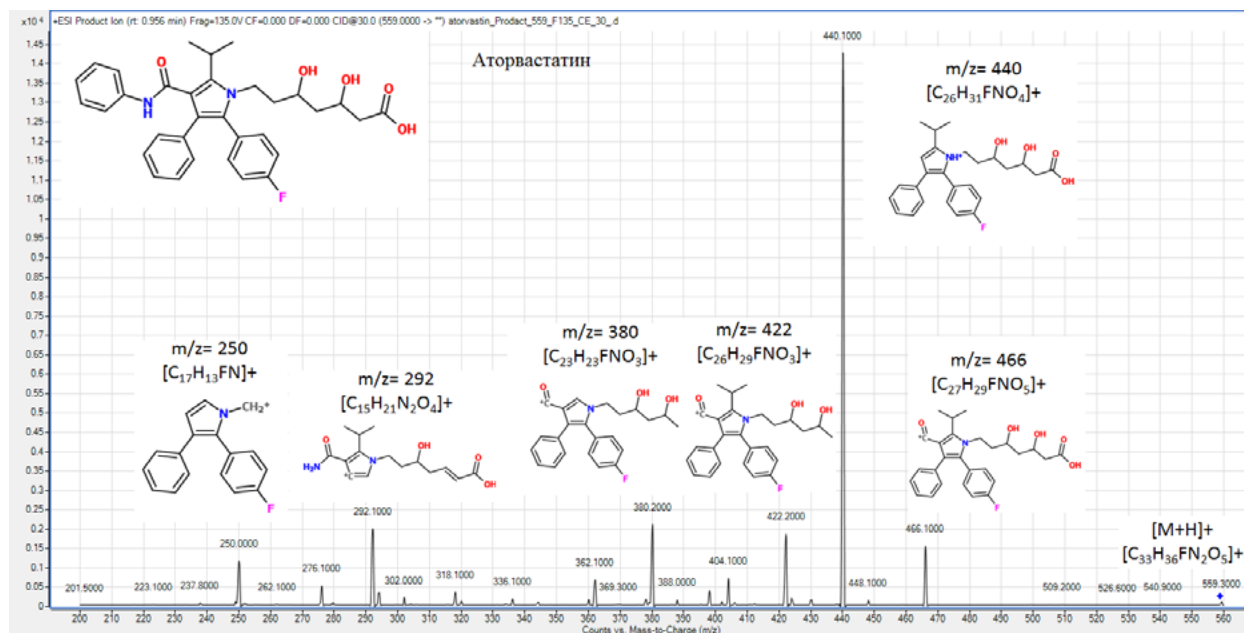


Рис. 3. Фрагментарный масс-спектр в режиме ESI(+) образца аторвастатина кальция тригидрата и предположительная схема фрагментации молекулы

Fig.3. Fragmentary mass spectrum of atorvastatin calcium trihydrate sample in ESI(+) mode and hypothetical diagram of molecule fragmentation

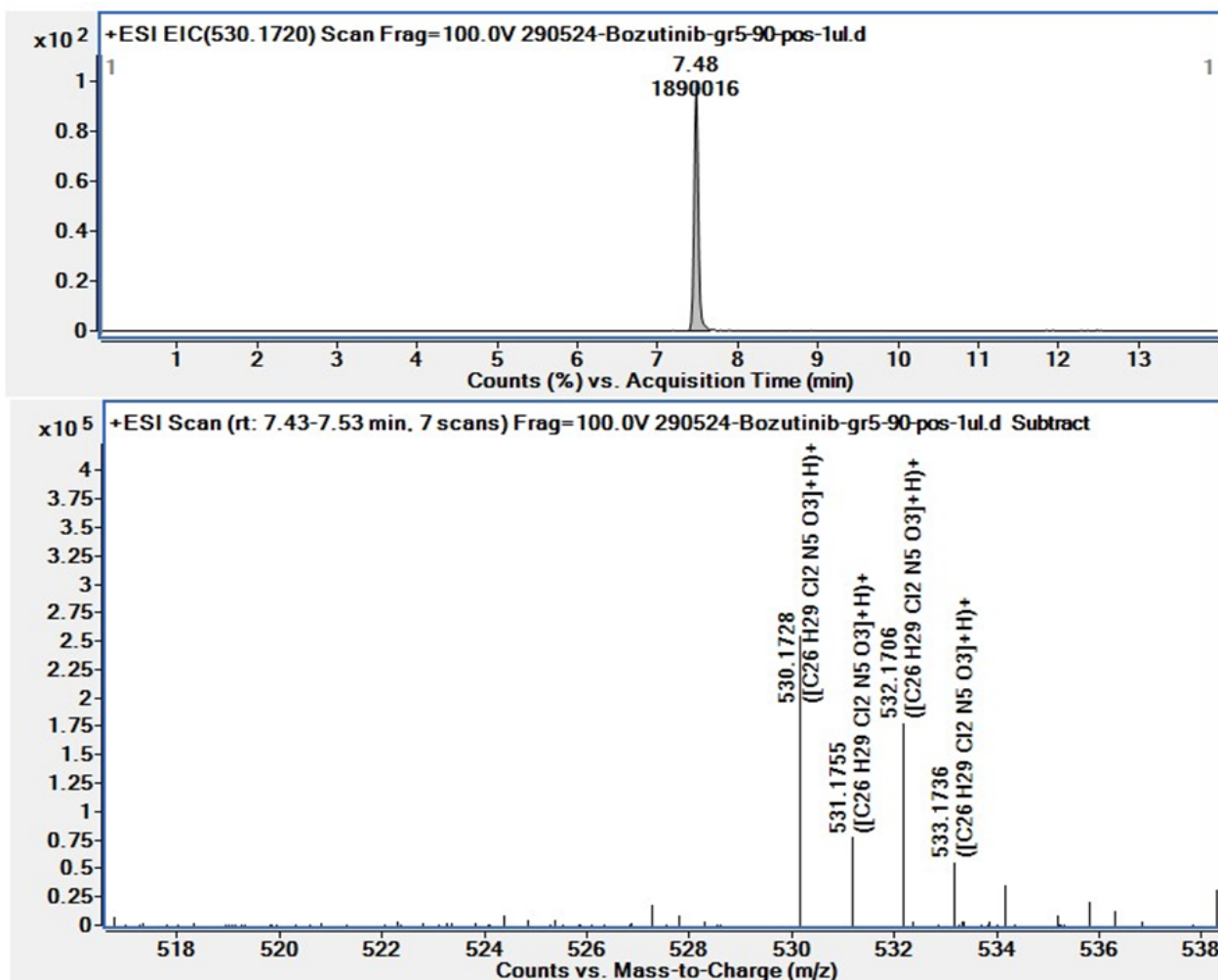


Рис. 4. Масс-хроматограмма по выделенному току и масс-спектр в режиме ESI(+) образца бозутиниба моногидрата

Fig.4. Mass chromatogram and mass spectrum of bosutinib monohydrate sample in ESI(+) mode

что требует соответствующего метрологического обеспечения.

Общепринятый международный подход к определению чистоты органических веществ, основанный на методе МБ, заключается в максимально полном исследовании ЧВ с целью определения всех возможных примесных компонентов, после чего массовую долю ОК рассчитывают по формуле «100 % минус сумма примесей». Метод МБ для органических веществ предполагает измерение четырех групп вероятных примесей: 1) примеси родственных соединений; 2) примеси воды; 3) примеси летучих органических соединений; 4) примеси нелетучих соединений [2].

В соответствии с документом МХ–(Хд 4.092.000–068)–2023 измеряли (результаты табл. 2):

- а) примеси родственных соединений – методом ВЭЖХ-DAD;
- б) примеси летучих органических соединений – методами ГХ–МС и ГХ–ПИД;
- в) примеси воды – методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру;
- г) примеси нелетучих соединений – методом термогравиметрии;
- д) содержание хлорид-ионов – методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза.

На основании полученных результатов измерений была определена массовая доля

Таблица 2. Результаты измерений содержания компонентов в ОТС.НСІ  
Table 2. Results of impurity content measurements in ОТС.НСІ

| Измеряемая величина                               | Значение величины, % | Стандартная неопределенность тип А, % | Стандартная неопределенность тип В, % | Суммарная стандартная неопределенность, % | Расширенная неопределенность (при $k=2$ , $P=0,95$ ), % |
|---------------------------------------------------|----------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Массовая доля примесей РС (суммарно), $w_{PC}$    | 1,77                 | 0,002                                 | 0,091                                 | 0,092                                     | 0,19                                                    |
| Массовая доля примесей ЛОС (суммарно), $w_{ЛОС}$  | 0,56                 | 0,005                                 | 0,004                                 | 0,006                                     | 0,02                                                    |
| Массовая доля примесей НС (суммарно), $w_{НС/оп}$ | менее 0,04           | -                                     | 0,02                                  | 0,02                                      | 0,04                                                    |
| Массовая доля примеси воды, $w_{H_2O}$            | 6,24                 | 0,05                                  | 0,11                                  | 0,12                                      | 0,24                                                    |
| Массовая доля хлорид-ионов, $w_{Cl^-}$            | 7,29                 | 0,07                                  | 0,21                                  | 0,22                                      | 0,44                                                    |

основного компонента (окситетрациклина гидрохлорида) и действующего вещества окситетрациклина (органическая часть молекулы) в ОТС.НСІ: чистота ОТС.НСІ –  $(91,93 \pm 0,30)\%$ , массовая доля окситетрациклина в ОТС.НСІ –  $(84,45 \pm 0,54)\%$ .

По результатам исследований были установлены метрологические характеристики новой установки и ГЭТ 208 при работе с чистыми органическими веществами с массовой долей основного компонента в диапазоне от 80 до 100%.

Измерение массовой доли органических компонентов в материале

Среди материалов наиболее сложны в работе твердые комплексные матрицы, в том числе – пищевые продукты. Чтобы определить возможности нового оборудования для измерений содержания органических компонентов в твердом материале, за модель приняли массовую долю метронидазола в лиофилизированном свином мясе<sup>12</sup>.

12 Международные ключевые сличения национальных эталонов CCQM-K180 «Polar analyte in high protein food matrix – metronidazole in porcine muscle». <https://www.bipm.org/kcdb/comparison?id=1835>

Метронидазол – антибиотик ряда нитроимидазолов, которые проявляют антигельминтные свойства, а также являются кокцидиостатиками<sup>13</sup>. Из-за доказанной генотоксичности и подозреваемых канцерогенных свойств метронидазол отнесен к запрещенным соединениям и подлежит контролю в пищевых продуктах<sup>7, 14, 15</sup>, при этом аналитический метод должен обеспечивать измерение

<sup>13</sup> Справочник лекарственных средств VIDAL. Действующее вещество – Метронидазол. <https://www.vidal.ru/drugs/molecule/686>

<sup>14</sup> Commission Regulation (EU) No 37/2010 of 22 December 2009 on pharmacologically active substances and their classification regarding maximum residue limits in foodstuffs of animal origin. Commission Regulation (EU) No 37/2010, 2009.

<sup>15</sup> Regulation (EC) No 470/2009 of the European Parliament and the Council of 6 May 2009 laying down Community procedures for the establishment of residue limits of pharmacologically active substances in foodstuffs of animal origin, repealing Council Regulation (EEC) No 2377/90 and amending Directive 2001/82/EC of the European Parliament and of the Council and Regulation (EC) No 726/2004 of the European Parliament and of the Council. Reg. (EC) 470/2009, 2009.

следов метронидазола на уровне 1 мкг/кг ( $1 \cdot 10^{-7} \%$ )<sup>16</sup>.

Наилучшая на данный момент аналитическая практика предполагает измерение массовой доли органических компонентов в сложных матрицах с использованием метода масс-спектрометрии и техники изотопного разбавления<sup>17</sup> [10–12]. Измерения выполняли по методикам измерений МИ 023-CCQM K180–2023 и МИ 024-CCQM K180–2023 на оборудовании ВЭЖХ–МС/МС (Agilent 6460 Triple Quad) и ВЭЖХ–Q/TOF (Agilent Q-TOF LC/MS6530), в качестве изотопно-меченого аналога аналита использовали метронидазол –  $^{13}\text{C}_2, ^{15}\text{N}_2$ <sup>18</sup>.

Метрологические характеристики МИ приведены в табл. 3, бюджет неопределенности представлен в табл. 4.

Бюджет неопределенности измерений МИ был сформирован на основании

математической модели измерений, характерной для метода изотопного разбавления, в соответствии с уравнением

$$w_{MNZij} = \frac{S_{anij} \cdot m_{BCi}}{S_{BCij} \cdot RF \cdot m_i}, \quad (1)$$

где  $w_{MNZij}$  – массовая доля метронидазола при  $j$ -ом измерении  $i$ -й навески;

$S_{anij}$  и  $S_{BCij}$  – площади хроматографических пиков метронидазола и изотопно-меченого внутреннего стандарта при  $j$ -ом измерении  $i$ -й навески, у. е.; ( $j = 1, 2, 3, 5$ ;  $i = 1, 2, 3, 4, 5$ );

$m_{BCi}$  – масса внутреннего стандарта, внесенного в  $i$ -ю навеску, нг;

$m_i$  – масса  $i$ -й навески в пересчете на сухое вещество, г;

$RF$  – градуировочный фактор отклика метронидазола относительно изотопно-меченого внутреннего стандарта.

Обе МИ предполагают выполнение пяти независимых измерений в условиях повторяемости по точечной градуировочной характеристике.

Для выполнения измерений по МИ на ГЭТ 208 была воспроизведена единица величины «массовая доля ОК в чистом веществе метронидазоле». Охарактеризованное чистое вещество метронидазол использовали в качестве калибранта для градуировки аналитического оборудования, что обеспечило прослеживаемость результата измерений к ГЭТ 208 и Международной системе единиц. Массовая

<sup>16</sup> EURL, EURL Guidance on minimum method performance requirements (MMPRs) for specific pharmacologically active substances in specific animal matrices, 2022. <https://eurl-residues.eu/>; <https://eurlresidues.eu/eurl-portal/portal-guidance-documents/>

<sup>17</sup> ГОСТ 34533–2019 Продукты пищевые, продовольственное сырье. Метод определения остаточного содержания сульфаниламидов, нитроимидазолов, пенициллинов, амфениколов с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.

<sup>18</sup> Метронидазол –  $^{13}\text{C}_2, ^{15}\text{N}_2$  с массовой долей основного компонента 99,3 %. Производитель Supelco, кат. № 32744. <https://www.sigmaaldrich.com/RU/en/product/sial/32744>

Таблица 3. Метрологические характеристики МИ 023-CCQM K180–2023 / МИ 024-CCQM K180–2023

Table 3. Metrological characteristics of MI 023-CCQM K180–2023 / MI 024-CCQM K180–2023

| Измеряемая величина                                              | Диапазон измерений, г/г                           | Относительная стандартная неопределенность, тип А % | Относительная стандартная неопределенность, тип В % | Относительная суммарная стандартная неопределенность, % | Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$ , $P=0,95$ ), % |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| Массовая доля метронидазола в лиофилизированных мясных продуктах | от $1,0 \cdot 10^{-10}$<br>до $1,0 \cdot 10^{-6}$ | 3,34 / 2,04                                         | 2,99 / 2,40                                         | 4,49 / 3,15                                             | 9,0 / 6,4                                                             |

Соответствует доверительным границам относительной погрешности (при  $P=0,95$ ), %.



Таблица 4. Бюджет неопределенности измерений массовой доли метронидазола в лиофилизированных мясных продуктах в соответствии с МИ 023-ССQM K180–2023 / МИ 024-ССQM K180–2023

Table 4. Uncertainty budget for measurements of metronidazole mass fraction in lyophilized meat products in accordance with MI 023-CCQM K180–2023 / MI 024-CCQM K180–2023

| Источник неопределенности                                            | Тип оценки | Относительная стандартная неопределенность, % |
|----------------------------------------------------------------------|------------|-----------------------------------------------|
| Масса пробы, $u_m$                                                   | B          | 0,0038                                        |
| Массовая доля ОК в калибрante, $u_{ПЭЧВ}$                            | B          | 0,01                                          |
| Приготовление исходных растворов, $u_{раств}$                        | B          | 0,58                                          |
| Приготовление градуировочных растворов, $u_{гр}$                     | B          | 0,065                                         |
| Определение градуировочного фактора отклика, $u_{RF}$                | A          | 0,70                                          |
| Масса вносимого в пробу внутреннего стандарта, $u_{BC}$              | B          | 0,31                                          |
| Измерение массовой доли аналита в пробе, $u_{изм}$                   | A          | 3,34 / 2,04                                   |
| Определение массовой доли влаги, $u_{H2O}$                           | B          | 0,62                                          |
| Влияние холостого опыта, $u_{бланк}$                                 | B          | 2,76 / 2,2                                    |
| Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c$          |            | 4,49 / 3,15                                   |
| Относительная расширенная неопределенность(при $k=2$ , $P=0,95$ ), U |            | 8,98 / 6,30                                   |
| Принято                                                              |            | 9,0 / 6,4                                     |

доля метронидазола в материале составила  $(9,50 \pm 0,40)$  мкг/кг.

Проведенные исследования позволили установить метрологические характеристики новой установки при работе с органическими веществами в твердых пищевых продуктах и расширить возможности усовершенствованного эталона в части воспроизведения единиц массовой доли компонентов в растворах и материалах.

Заключение

- По результатам проведенных исследований:
- а) расширены функциональные возможности ГПЭ – в область применения ГЭТ 208 включены органические компоненты с молярной массой до 3 500 а. е. м.;
  - б) расширены диапазоны воспроизведения единиц массовой доли основных компонентов в чистых веществах (более чем на 16%), единиц массовой доли компонентов в растворах (более

чем на порядок) и массовой доли компонентов в материалах (более чем на четыре порядка).

Все полученные в процессе исследований экспериментальные данные были обобщены и документированы в Паспорте эталона (табл. 5). Приказ Росстандарта № 264 об утверждении ГПЭ ГЭТ 208-2024 подписан 1 февраля 2024 года<sup>19</sup>.

На настоящий момент на усовершенствованном эталоне продолжают исследования и испытания в целях утверждения типа СО состава фармацевтических субстанций, что наглядно демонстрирует востребованность ГЭТ 208

<sup>19</sup> Приказ Росстандарта № 264 от 01.02.2024 «Об утверждении Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии».

Таблица 5. Метрологические характеристики ГЭТ 208 до и после совершенствования  
Table 5. Metrological characteristics of GET 208 before and after improvement

| Матрица                 | ГЭТ 208-2019                                                                                        |                                                            | ГЭТ 208-2024                                                                                                                              |                                                            |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
|                         | Диапазон значений                                                                                   | Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$ ), % | Диапазон значений                                                                                                                         | Относительная расширенная неопределенность (при $k=2$ ), % |
| Чистые вещества         | массовая доля ОК<br>от 0,94 до 0,99 г/г<br>(от 94,00 до 99,99 %)                                    | от 3,0 до 0,01                                             | массовая доля ОК<br><b>от 0,80 до 1,00 г/г</b><br><b>(от 80,00 до 100,00 %)</b>                                                           | от 3,0 до 0,01                                             |
|                         | молярная доля ОК<br>от 94,00 до 99,99 %                                                             | от 3,0 до 0,01                                             | молярная доля ОК<br>от 80,00 до 100,00 %                                                                                                  | от 3,0 до 0,01                                             |
| Растворы чистых веществ | массовая доля компонентов<br>от $1,0 \cdot 10^{-8}$ до 0,5 г/г<br>(от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до 50 %)  | от 3,0 до 0,01                                             | массовая доля компонентов<br><b>от <math>0,5 \cdot 10^{-9}</math> до 0,5 г/г</b><br><b>(от <math>0,5 \cdot 10^{-7}</math> до 50 %)</b>    | от 5,0 до 0,01                                             |
|                         | массовая концентрация компонентов<br>от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до 100 г/дм <sup>3</sup>                | от 3,0 до 1,0                                              | массовая концентрация компонентов<br>от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до 100 г/дм <sup>3</sup>                                                      | от 3,0 до 1,0                                              |
|                         | молярная концентрация компонентов<br>от $0,2 \cdot 10^{-3}$ до 2,0 моль/дм <sup>3</sup>             | от 3,0 до 1,0                                              | молярная концентрация компонентов<br><b>от <math>0,3 \cdot 10^{-8}</math> до 2,5 моль/дм<sup>3</sup></b>                                  | от 3,0 до 1,0                                              |
| Материалы               | массовая доля компонентов<br>от $1,0 \cdot 10^{-8}$ до 0,99 г/г<br>(от $1,0 \cdot 10^{-6}$ до 99 %) | от 3 до 0,01                                               | массовая доля компонентов<br><b>от <math>0,4 \cdot 10^{-12}</math> до 0,99 г/г</b><br><b>(от <math>0,4 \cdot 10^{-10}</math> до 99 %)</b> | от 12 до 0,01                                              |
|                         | массовая концентрация компонентов<br>от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до 100 г/дм <sup>3</sup>                | от 3,0 до 1,0                                              | массовая концентрация компонентов<br>от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до 100 г/дм <sup>3</sup>                                                      | от 3,0 до 1,0                                              |
|                         | молярная концентрация компонентов<br>от $0,2 \cdot 10^{-3}$ до 2,0 моль/дм <sup>3</sup>             | от 3,0 до 1,0                                              | молярная концентрация компонентов<br><b>от <math>0,3 \cdot 10^{-8}</math> до 2,5 моль/дм<sup>3</sup></b>                                  | от 3,0 до 1,0                                              |

В таблице полужирным шрифтом выделены измененные метрологические характеристики ГЭТ 208.

и готовность российского ГПЭ отвечать на новые вызовы, в частности – в интересах фарминдустрии в условиях наращивания производства отечественных лекарственных препаратов.

Усовершенствованный ГЭТ 208 был и остается основным звеном в реализации идеологии эквивалентности измерений на международном уровне<sup>20</sup> и единства измерений в Российской

<sup>20</sup> THE CIPM MRA: 2005 INTERPRETATION DOCUMENT, Revised in October 2016. [https://www.bipm.org/utls/common/documents/CIPM-MRA/CIPM-MRA-Interpretation-document\\_update2016.pdf](https://www.bipm.org/utls/common/documents/CIPM-MRA/CIPM-MRA-Interpretation-document_update2016.pdf)

Федерации<sup>21</sup> в области органического анализа. Новое современное оборудование, включенное в состав ГПЭ, позволит создать научный, методический и приборный задел для воспроизведения единиц величин широкой номенклатуры органических соединений и обеспечить метрологический сервис в интересах всех областей народного хозяйства. Успешное участие ГЭТ 208 в международных сличениях

<sup>21</sup> Федеральный закон № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

гарантирует признание результатов измерений в области органического анализа на международном уровне.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность сотрудникам научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», принимавшим участие в исследованиях.

**Acknowledgments:** The authors express their gratitude to the workers of the Research Department of State Standards in the Field of Organic and Inorganic Analysis of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology (VNIIM) who took part in the research.

**Вклад соавторов:** Михеева А. Ю. – методология, валидация, визуализация, создание рукописи и ее редактирование; Лопушанская Е. М. – проведение исследования, формальный анализ, визуализация; Крылов А. И. – руководство исследованием, администрирование проекта.

**Contribution of the authors:** Mikheeva A. Yu. – methodology, validation, visualization, writing – original draft; Lopushanskaya E. M. – investigation, formal analysis, visualization; Krylov A. I. – supervision, project administration.

**Конфликт интересов:** А. И. Крылов является членом редколлегии журнала «Эталоны. Стандартные образцы». Остальные авторы

заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

**Conflict of interest:** Anatoliy I. Krylov is a member of the editorial board of the journal «Measurement Standards. Reference Materials». The other authors declare no conflict of interest requiring disclosure in the article.

**Финансирование:** Материал статьи подготовлен в рамках государственного задания к Соглашению № 172-11-2023-002 от 09.02.2023 о предоставлении субсидий на безвозмездной и безвозвратной основе на возмещение затрат, связанных с осуществлением мероприятий в области обеспечения единства измерений «Разработка и совершенствование государственных первичных эталонов единиц величин, а также разработка и совершенствование государственных первичных референтных методов (методов) измерений».

**Funding:** The study reported in this publication was carried out as part of state assignment to Agreement No. 172-11-2023-002 dated 09.02.2023 on the provision of subsidies on a gratuitous and non-repayable basis to reimburse costs associated with the implementation of measures in the field of ensuring the uniformity of measurements «Development and improvement of state primary standards of units of measurement, as well as the development and improvement of state primary reference methods (methods) of measurements».

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kaarls R., Quinn T. J. The Comite Consultatif pour la Quantite de Matiere: a brief review of its origin and present activities // *Metrologia*. Vol. 34, № 1. P. 1–5. <http://iopscience.iop.org/0026-1394/34/1/1>
2. Methods for the SI-traceable value assignment of the purity of organic compounds (IUPAC Technical Report) / S. Westwood [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. 2023. Vol. 95, № 1. P. 1–77. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0804>
3. Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds / S. Westwood [et al.] // *Analytical Chemistry*. 2013. Vol. 85, Iss. 6. P. 3118–3126. <https://doi.org/10.1021/ac303329k>
4. The role of the CCQM OAWG in providing SI traceable calibrators for organic chemical measurements / K. A. Lippa [et al.] // *Accreditation and Quality Assurance*. 2019. Vol. 24. P. 407–415. <https://doi.org/10.1007/s00769-019-01407-6>
5. Михеева А. Ю., Крылов А. И. Прослеживаемость в органическом анализе. Ч. 1: Эквивалентность национальных и международных эталонов // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2020. Т. 16, № 3. С. 5–21. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-5-21>
6. Международная система единиц (SI) / Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии. 9-е изд. М.: Росстандарт, 2019. 100 с.
7. Мильман Б. Л., Журкович И. К. Обобщенные критерии идентификации химических соединений методами хроматографии – масс-спектрометрии // *Аналитика и контроль*. 2020. Т. 24, № 3. С. 164–173. <https://elar.urfu.ru/handle/10995/97975>

8. Granados-Chinchilla F., Rodriguez C. Tetracyclines in food and feedingstuffs: from regulation to analytical methods, bacterial resistance, and environmental and health implications // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2017. Vol. 2017. P. 1–24. <https://doi.org/10.1155/2017/1315497>
9. Quantitative analysis of oxytetracycline and its impurities by LC–MS–MS / A. K. Lykkeberg [et al.] // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2004. Vol. 34, Iss. 2. P. 325–332. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(03\)00500-4](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(03)00500-4)
10. Determination and confirmation of metronidazole, dimetridazole, ronidazole and their metabolites in bovine muscle by LC–MS/MS / R. H. M. M. Granja [et al.] // *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2013. Vol. 30, № 6. P. 970–976. <http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2013.787653>
11. A new LC–MS/MS method for multiple residues/contaminants in bovine meat / Z. Hajrulai-Musliu [et al.] // *BMC Chemistry*. 2021. Vol. 15, № 1. P. 62. <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00788-5>
12. Development of a multi-class method to determine nitroimidazoles, nitrofurans, pharmacologically active dyes and chloramphenicol in aquaculture products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry / D. Chen [et al.] // *Food Chemistry*. 2020. Vol. 311. P. 125924. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125924>

## REFERENCE

1. Kaarls R., Quinn T. J. The Comite Consultatif pour la Quantite de Matiere: a brief review of its origin and present activities. *Metrologia*. 1997;34(1):1–5. <http://iopscience.iop.org/0026-1394/34/1/1>
2. Westwood S., Lippa K., Shimuzu Y., Lalerle B., Saito T., Duewer D. et al. Methods for the SI-traceable value assignment of the purity of organic compounds (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2023;95(1):1–77. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0804>
3. Westwood S., Choteau T., Daireaux A., Josephs R. D., Wielgosz R. I. Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds. *Analytical Chemistry*. 2013;85(6):3118–3126. <https://doi.org/10.1021/ac303329k>
4. Lippa K. A., Duewer D. L., Nelson M. A., Davies S. R., Mackay L. G. The role of the CCQM OAWG in providing SI traceable calibrators for organic chemical measurements. *Accreditation and Quality Assurance*. 2019;24:407–415. <https://doi.org/10.1007/s00769-019-01407-6>
5. Mikheeva A. Yu., Krylov A. I. Traceability in organic analysis. Report 1: Equivalence of the national and international measurement standards. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2020;16(3):5–21. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-5-21>
6. International System of Units (SI): Federal Agency for Technical Regulation and Metrology. 9<sup>th</sup> ed. Moscow: Rosstandart; 2019. 100 p. (In Russ.).
7. Milman B. L., Zhurkovich I. K. Summarized criteria of chemical compounds identification by chromatography-mass spectrometry. *Analytics and control*. 2020;24(3):164–173. (In Russ.). <https://elar.urfu.ru/handle/10995/97975>
8. Granados-Chinchilla F., Rodriguez C. Tetracyclines in food and feedingstuffs: from regulation to analytical methods, bacterial resistance, and environmental and health implications. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2017;2017:1–24. <https://doi.org/10.1155/2017/1315497>
9. Lykkeberg A. K., Halling-Sorensen B., Cornett C., Tjornelund J., Honore Hansen S. Quantitative analysis of oxytetracycline and its impurities by LC–MS–MS. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2004;34(2):325–332. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(03\)00500-4](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(03)00500-4)
10. Granja R. H. M. M., Nino A. M. M., Reche K. V. G., Giannotti F. M., de Lima A. C., Wanschel A. C. B. A. et al. Determination and confirmation of metronidazole, dimetridazole, ronidazole and their metabolites in bovine muscle by LC–MS/MS. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2013;30(6):970–976. <http://dx.doi.org/10.1080/19440049.2013.787653>
11. Hajrulai-Musliu Z., Uzunov R., Jovanov S., Jankuloski D., Stojkovski V., Pendovski L. et al. A new LC–MS/MS method for multiple residues/contaminants in bovine meat. *BMC Chemistry*. 2021;15(1):62. <https://doi.org/10.1186/s13065-021-00788-5>
12. Chen D., Delmas J. M., Hurtaud-Pessel D., Verdon E. Development of a multi-class method to determine nitroimidazoles, nitrofurans, pharmacologically active dyes and chloramphenicol in aquaculture products by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*. 2020;311:125924. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125924>

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Михеева Алена Юрьевна** – канд. хим. наук, заместитель руководителя отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

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

e-mail: [may@b10.vniim.ru](mailto:may@b10.vniim.ru)

<https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

**Лопушанская Елена Михайловна** – ведущий инженер отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

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

e-mail: [e.m.lopushanskaya@vniim.ru](mailto:e.m.lopushanskaya@vniim.ru)

**Крылов Анатолий Иванович** – д-р хим. наук, руководитель отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

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

e-mail: [akrylov@b10.vniim.ru](mailto:akrylov@b10.vniim.ru)

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Alena Yu. Mikheeva** – Cand. Sci. (Chem.), Deputy Head of the Department of State Measurement Standards in the field of Organic And Inorganic Analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg

190005, Russia

e-mail: [may@b10.vniim.ru](mailto:may@b10.vniim.ru)

<https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

**Elena M. Lopushanskaya** – Leading Engineer of the Department of State Measurement Standards in the field of Organic and Inorganic Analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg

190005, Russia

e-mail: [e.m.lopushanskaya@vniim.ru](mailto:e.m.lopushanskaya@vniim.ru)

**Anatoliy I. Krylov** – Dr. Sci. (Chem.), Department Head of the Department of State Measurement Standards in the field of Organic and Inorganic Analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg

190005, Russia

e-mail: [akrylov@b10.vniim.ru](mailto:akrylov@b10.vniim.ru)



## ЭТАЛОНЫ

Научная статья

УДК 53.089.6:006.91

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-20-35>



# Определение интервала между аттестациями эталона на основании модели процесса измерений во времени

Р. А. Тетерук  , Н. А. Фирсанов , А. А. Пименова , А. А. Кокшаров 

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
 [r.a.teteruk@vniim.ru](mailto:r.a.teteruk@vniim.ru)

**Аннотация:** Определение и назначение обоснованных интервалов между аттестациями эталонов является важной задачей обеспечения единства измерений. Эталоны предназначены для дальнейшей передачи единицы нижестоящим по поверочной схеме эталонам и средствам измерений. Следовательно, превышение метрологическими характеристиками допустимых значений в процессе эксплуатации неприемлемо, поскольку может повлечь недостоверность дальнейшей передачи единицы по цепи прослеживаемости. Нахождение оптимального интервала между аттестациями, в течение которого метрологические характеристики эталона не превысят допустимых значений, позволит снизить данный риск.

В статье предложен один из вариантов определения интервала между аттестациями – на основе анализа модели измерений эталона и моделирования зависимости от времени границ погрешности оценок входных величин, в том числе – с учетом факторов, не участвующих напрямую в процессе измерений, но влияющих на этот процесс.

**Ключевые слова:** аттестация, эталон, подтверждение соответствия, интервал между аттестациями, неисключенная систематическая погрешность

**Принятые сокращения:** МАИ – интервалы между аттестациями; СИ – средства измерений; НСП – неисключенная систематическая погрешность; СКО – среднее квадратическое отклонение; МПИ – интервал между поверками; ИПС – измерительная поршневая система.

**Ссылка при цитировании:** Определение интервала между аттестациями эталона на основании модели процесса измерений во времени / Р. А. Тетерук [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 20–35. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-20-35>.

Статья поступила в редакцию 11.10.2024; одобрена после рецензирования 11.11.2024; принята к публикации 25.12.2024.

## MEASUREMENT STANDARDS

Research Article

# Determination of an Interval Between Certifications of the Standard Based on the Measurement Process Model in Time

Roman A. Teteruk , Nikita A. Firsanov , Anastasia A. Pimenova ,  
Andrei A. Koksharov 

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia  
 r.a.teteruk@vniim.ru

**Abstract:** Determination and assignment of reasonable intervals between certifications of standards is an important task to ensure the uniformity of measurements. The standards are intended for further transfer of the unit to standards and measuring instruments lower down the verification scheme, which means that exceeding the permissible values by metrological characteristics during operation is unacceptable, since it may lead to unreliability of the further transfer of the unit along the traceability chain. This risk can be reduced by finding the optimal interval between certifications, during which the metrological characteristics of the standard will not exceed the permissible values.

The article proposes one of the options for determining the interval between certifications based on the analysis of the measurement model of the standard and modeling the time dependence of the error limits of the estimates of input quantities, including taking into account factors that are not directly involved in the measurement process but influence this process.

**Keywords:** certification, standard, conformity assessment, interval between certifications, non-excluded systematic error

**Abbreviations used:** MI – measuring instruments; NESE – non-excluded systematic error; SD – standard deviation; MC – metrological characteristics.

---

**For citation:** Teteruk R. A., Firsanov N. A., Pimenova A. A., Koksharov A. A. Determination of an interval between certifications of the standard based on the measurement process model in time. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):20–35. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-20-35>.

---

The article was submitted 11.10.2024; approved after reviewing 11.11.2024; accepted for publication 25.12.2024.

### Введение

В большинстве случаев воспроизводимая эталоном единица величины зависит от других измеряемых или контролируемых входных величин. Для эталонов единиц величин, в измерения которых заложен косвенный метод измерений, экспериментального подтверждения соответствия может быть недостаточно.

В таких случаях необходимо рассчитывать бюджет погрешности и оценивать вклад каждой входной величины и ее влияние на основную выходную величину. Для подтверждения соответствия полученная оценка бюджета погрешности измерений аттестуемого эталона не должна превышать установленных поверочной схемой предельных значений обязательных

метрологических требований, предъявляемых к эталону. Здесь речь может идти как о непосредственно НСП измерений  $\Theta$  или ее доверительных границах при заданной вероятности, так и о суммарном СКО  $S_{\Sigma}$ , включающем в себя НСП в зависимости от способа выражения точности эталона.

Целью исследования является разработка способа обоснованного определения МАИ эталонов, гарантирующего соответствие МХ обязательным требованиям в процессе эксплуатации путем моделирования изменения этих МХ во времени.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) проанализировать общий случай оценки МХ эталона на основе модели процесса измерений;
- 2) разработать метод моделирования во времени МХ эталона для различных вариантов определения и нормирования составляющих его погрешности;
- 3) установить критерий соответствия эталона установленным требованиям в ходе эксплуатации;
- 4) опробовать разработанный метод на нескольких эталонах.

## Материалы и методы

Уравнение измерений эталона единицы величины  $Y$  можно представить в обобщенном виде<sup>1</sup>:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n), \quad (1)$$

где  $X_1, X_2, \dots, X_n$  – входящие в уравнение составляющие (входные величины);

$n$  – количество составляющих;

$f$  – вид функциональной зависимости.

<sup>1</sup> ГОСТ 8.381-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Эталоны. Способы выражения точности.

Примем допущение о неизменности со временем вида функциональной зависимости и получении оценки  $x_i$  входной величины  $X_i$  при  $i = \overline{1, n}$  по результатам однократного прямого измерения при пренебрежимо малых случайных погрешностях<sup>2</sup>. Тогда за НСП результата измерения каждой входной величины можно принять границы ее погрешности  $\Delta_{xi}$ . Бюджет НСП будет выглядеть так, как представлено в табл. 1.

Значение НСП также вычисляется в зависимости от количества составляющих в уравнении измерений. В случае, когда количество составляющих больше или равно четырем, доверительную границу НСП можно найти по формуле

$$\theta_Y(P) = k \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \Delta_{xi}^2}, \quad (2)$$

где  $k$  – коэффициент, определяемый выбранной доверительной вероятностью  $P$  и числом составляющих НСП (для количества составляющих больше четырех и при доверительной вероятности 95 % коэффициент равен 1,1).

Действительная погрешность составляющих, согласно теории метрологической надежности [1, 2], будет иметь зависимость от времени и может быть представлена в виде  $\Delta_{xi}(\tau)$ , где  $\tau$  – время. Следовательно, и значение НСП так или иначе будет зависеть от времени и может быть представлено в виде  $\theta_Y(\tau)$ . Тогда в задаче определения МАИ эталона уравнение (2) можно переписать в виде

$$\theta_Y(P, \tau) = k \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \Delta_{xi}(\tau)^2}. \quad (3)$$

<sup>2</sup> Р 50.2.038-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей и неопределенности результата измерений.

Таблица 1. Бюджет НСП

Table 1. Non-excluded systematic error budget

| Входные величины | Численное значение | Погрешность   | Коэффициент чувствительности      | НСП                                                                              |
|------------------|--------------------|---------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| $X_i$            | $x_i$              | $\Delta_{xi}$ | $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ | $\Theta_{xi} = \left  \frac{\partial f}{\partial x_i} \right  \cdot \Delta_{xi}$ |

Если погрешность оценки входной величины  $X_i$  определяется в ходе аттестации, за  $\Delta_{xi}$  принимается найденное значение погрешности. В данном случае зависимость составляющей от времени при первичной аттестации неизвестна и для ее нахождения можно использовать оценку возможного максимального дрейфа. Оценка изменения входной величины производится либо исходя из известной зависимости для СИ аналогичных применяемому, либо, если по входной величине  $X_i$  непосредственно передается единица величины  $Y$ , в ходе аттестации эталона за максимальную оценку можно принять величину нестабильности применяемого для передачи единицы эталона. Другим способом определения зависимости погрешности составляющих от времени является нахождение данной зависимости в ходе проведения первичной аттестации путем проведения двух последовательных определений  $\Delta_{xi}$  через некоторый интервал времени. Для оцениваемой таким образом составляющей на момент первичной аттестации предполагается линейная модель изменения погрешности со временем, а действительный вид функциональной зависимости может быть уточнен по результатам периодических аттестаций. Тогда  $\Delta_{xi}(\tau)$  можно найти по формуле

$$\Delta_{xi}(\tau) = \Delta_{xi}(\tau_1) + \tau \frac{\Delta_{xi}(\tau_2) - \Delta_{xi}(\tau_1)}{\tau_2 - \tau_1}, \quad (4)$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – соответственно даты первого определения  $\Delta_{xi}$  и последующего.

В этом же случае, если передача единицы происходит методом градуировки<sup>3</sup>, то установленное по формуле (4) изменение со временем градуировочных коэффициентов или значения непосредственно определяемой входной величины включается в бюджет НСП данной входной величины. Стоит отметить, что количество последовательных определений может быть увеличено, а вид функциональной зависимости может быть выбран отличный от линейного в случае, если известен вид функциональной зависимости погрешности от времени,

характерный для обеспечивающего входную величину СИ. При наличии достаточного набора данных об изменении исследуемой величины со временем адекватность модели может быть проверена статистическими методами, например, описанными в приложении Б МИ 3676–2023<sup>4</sup>.

Если измерение  $X_i$  обеспечивается СИ с установленными метрологическими характеристиками (например, СИ утвержденного типа), для определения зависимости действительного значения погрешности от времени можно предположить, что действительное значение погрешности  $\Delta_{xi}$  в период до наступления МПИ с 95-процентной вероятностью не будет превышать значения установленных пределов. Значит, максимально возможный дрейф МХ за МПИ не должен превысить по величине значения границ погрешности. Предполагая при отсутствии информации о виде функциональной зависимости линейную модель, максимальную оценку зависимости действительного значения от времени можно получить, приняв за величину дрейфа за время МПИ значения границ погрешности по формуле

$$\Delta_{xi}(\tau) = \Delta_{xi} \frac{\tau}{T_{xi}}, \quad (5)$$

где  $T_{xi}$  – установленный для обеспечивающего измерения  $X_i$  СИ МПИ, лет.

Критерий соответствия эталона обязательным метрологическим требованиям в задаче определения МАИ можно записать в виде:

$$\left[ \theta_Y(P, T) = k \sqrt{\sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \delta_{xi}(T)^2} \right] \leq \theta_{Ymax}, \quad (6)$$

где  $T$  – устанавливаемый для аттестуемого эталона МАИ;

$\theta_{Ymax}$  – максимально допустимое значение НСП согласно ГПС.

Таким образом, зная зависимость от времени каждой составляющей бюджета НСП, можно найти оптимальный МАИ для эталона по формуле

<sup>3</sup> РМГ 74–2004 Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Методы определения межповерочных и межкалибровочных интервалов средств измерений.

<sup>4</sup> МИ 3676–2023 Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендация. Типовая методика определения продолжительности интервалов между поверками.

$$T = \operatorname{argmax} \left[ k \sqrt{\sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \right|^2} \delta_{xi}(\tau)^2 \leq \theta_{Ymax} \right], \quad (7)$$

где  $T_{xi}$  – МПИ, установленный для обеспечения измерения  $X_i$  СИ.

Зависимость  $\Delta_{xi}(\tau)$  может быть скорректирована с учетом результатов периодической аттестации по алгоритмам, применяемым при определении интервала между калибровками, например, при помощи контрольных карт Шухарта или по так называемой лестнице в соответствии с ILAC-G24/OIML D10<sup>5</sup>.

Кроме входных величин, входящих в уравнение измерений эталона, на процесс измерений в целом либо на точность оценки входных величин могут оказывать влияние условия его применения. При этом влияние на входную величину может быть известно и учтено в модели измерения введением поправки, либо границы контролируемых условий применения могут быть установлены так, чтобы при их соблюдении точность исследуемого эталона находилась в необходимых пределах. Данный подход к исследованию процесса измерений разобран авторами в [3] и может быть применен при решении задачи определения интервала между аттестациями эталонов.

## Результаты и обсуждение

С помощью описанных в ГОСТ 8.381-2009 методов была произведена оценка точности эталонного микроманометра с диапазоном измерений разности давлений от 100 до 5 000 Па. Определим МАИ предложенным выше способом.

Уравнение измерений жидкостного микроманометра выглядит следующим образом:

$$P = (\rho_{\text{вод}} - \rho_{\text{возд}}) \cdot g \cdot h \cdot (1 + \alpha \cdot (t_{\text{ш}} - 20)) [4, 5], \quad (8)$$

где  $P$  – измеряемое микроманометром давление, Па;

$\rho_{\text{вод}} - \rho_{\text{возд}}$  – плотность воды и воздуха, кг/м<sup>3</sup>;

$g$  – ускорение свободного падения, м/с<sup>2</sup>;

$h$  – разница высот между подвижным и неподвижным сосудом микроманометра, м;

<sup>5</sup> ILAC-G24/OIML D10: Guidelines for the determination of recalibration intervals of measuring equipment used in testing laboratories. 2019.

$\alpha$  – температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) шкалы;

$t_{\text{ш}}$  – температура шкалы, °С.

Для определения температуры используются два термометра, показания которых  $t_1$  и  $t_2$  усредняются по формуле

$$t = \frac{t_1 + t_2}{2}, \quad (9)$$

а полученная температура принимается за температуру воздуха  $t_{\text{возд}}$ , температуру воды  $t_{\text{вод}}$  и шкалы микроманометра  $t_{\text{ш}}$ :

$$t = t_{\text{возд}} = t_{\text{вод}} = t_{\text{ш}}. \quad (10)$$

Плотность воды  $\rho_{\text{вод}}$  по данным таблиц ГСССД<sup>6</sup> аппроксимируется с точностью до 0,002 уравнением зависимости от температуры

$$\rho_{\text{вод}} = -0,00526 t^2 + 0,00472 t + 1000,21455. \quad (11)$$

Плотность воздуха  $\rho_{\text{возд}}$  находят по формуле из ГОСТ OIML R111-1-2009<sup>7</sup>:

$$\rho_{\text{возд}} = \frac{0,0034838 \cdot P_{\text{атм}} - 0,009024 \cdot \varphi \cdot e^{0,0612 \cdot t}}{273,15 + t}, \quad (12)$$

где  $P_{\text{атм}}$  – атмосферное давление, кПа;

$\varphi$  – относительная влажность воздуха, %.

В соответствии с правилами содержания и применения эталонного микроманометра при измерениях должны соблюдаться условия, приведенные в табл. 2. Исходя из нормирования метрологических характеристик (погрешности измерений) средств измерений, обеспечивающих определение перечисленных параметров, необходимо найти значения, в которых НСП составляющих уравнения измерений будут принимать максимальное значение.

Поскольку в уравнении измерений имеется ввиду плотность воздуха в непосредственной близости к воде, в неподвижном сосуде для расчета принимается  $\varphi = 100$  %. Погрешность

<sup>6</sup> ГСССД 355-2019 Государственная система стандартных справочных данных. Теплофизические свойства жидкой воды от давления в тройной точке до 0,3 МПа при температурах от 0 °С до 100 °С.

<sup>7</sup> ГОСТ OIML R111-1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов E1, E2, F1, F2, M1, M1-2, M2, M2-3 и M3. Часть 1. Метрологические и технические требования.



Таблица 2. Условия эксплуатации микроманометра  
Table 2. Operating conditions of the micromanometer

| Наименование характеристики                 | Значение       |
|---------------------------------------------|----------------|
| Температура воздуха окружающего воздуха, °С | от +18 до +22  |
| Температура рабочей жидкости, °С            | от +18 до +22  |
| Атмосферное давление, кПа                   | от 84 до 106,7 |

определения  $P_{\text{атм}}$  примем равной  $\pm 0,2$  кПа и постоянной во времени ввиду незначительности вклада. Погрешность ТКЛР  $\alpha$  и ускорения свободного падения  $g$  примем постоянными во времени. Тогда зависимость НСП  $\theta_p$  будет обусловлена изменением со временем величин погрешности измерений температуры и разницы высот. Для измерения температуры используются два лабораторных термометра с пределами погрешности измерений температуры  $\Delta_{t_1} = \Delta_{t_2} = \pm 0,05$  °С. Предел погрешности измерений разницы высот составляет  $\Delta_h = \pm 1 \cdot 10^{-5}$  м. Бюджет НСП измерений плотности воды  $\rho_{\text{вод}}$ , плотности воздуха  $\rho_{\text{возд}}$  и измерений температуры  $t$  был составлен отдельно по уравнениям (9), (11) и (12). Установлено, что НСП принимает максимальное значение при температуре эксплуатации плюс 22.

С учетом всех входных величин бюджет НСП представлен в табл. 3 и 4 для нижнего предела измерений и верхнего предела измерений разности давлений соответственно.

Можно сделать выводы:

– вклад составляющих НСП, которые зависят от температуры, растет от нижнего предела измерений к верхнему, при этом на нижнем пределе измерений он несущественен;

– основной вклад вносит погрешность определения  $h$ .

Передача единицы величины микроманометру от вышестоящего эталона происходит непосредственно по величине. Соответственно для определения зависимости погрешности данной составляющей бюджета от времени были проведены два измерения с промежутком две недели, которые показали, что зависимость  $\Delta_h$  от времени, полученная по формуле (4), выглядит следующим образом:

$$\Delta_h(\tau) = 0,00001 + 0,000005 \tau, \quad (13)$$

где  $\tau$  – время, лет.

С учетом формулы (13) бюджет и значение НСП по табл. 3 и 4 справедливы только на момент аттестации.

Таблица 3. Бюджет НСП микроманометра на нижнем пределе измерений (100 Па)  
Table 3. The budget of the non-excluded systematic error of the micromanometer at the lower limit of measurements (100 Pa)

| Входные величины     | Численное значение        | Погрешность                        | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_p$ |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\rho_{\text{вод}}$  | 997,771 кг/м <sup>3</sup> | $\pm 0,000\,001$ кг/м <sup>3</sup> | 0,098 146                    | 0,006                        |
| $\rho_{\text{возд}}$ | 0,980 кг/м <sup>3</sup>   | $\pm 0,000\,050$ кг/м <sup>3</sup> | -0,098 146                   | 0,000 04                     |
| $g$                  | 9,814 55 м/с <sup>2</sup> | $\pm 0,000\,01$ м/с <sup>2</sup>   | 9,967 921                    | 0,000 10                     |
| $h$                  | 0,01 м                    | $\pm 0,000\,01$ м                  | 9 783,066                    | 99,993                       |
| $\alpha$             | $7,5 \cdot 10^{-7}$ 1/°С  | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ 1/°С         | 195,661                      | 0,000 001 0                  |
| $t$                  | 22 °С                     | 0,035 °С                           | 0,000 073                    | 0,000 000 1                  |

$$\theta_p = 0,10 \text{ Па}$$

Таблица 4. Бюджет НСП микроманометра на верхнем пределе измерений (5 000 Па)  
 Table 4. The budget of the non-excluded systematic error of the micromanometer at the upper limit of measurements (5 000 Pa)

| Входные величины     | Численное значение        | Погрешность                        | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_p$ |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\rho_{\text{вод}}$  | 997,771 кг/м <sup>3</sup> | $\pm 0,000\,001$ кг/м <sup>3</sup> | 4,907 282                    | 3,887                        |
| $\rho_{\text{возд}}$ | 0,980 кг/м <sup>3</sup>   | $\pm 0,000\,050$ кг/м <sup>3</sup> | -4,907 282                   | 0,024                        |
| $g$                  | 9,814 55 м/с <sup>2</sup> | $\pm 0,000\,01$ м/с <sup>2</sup>   | 498,396 1                    | 0,062                        |
| $h$                  | 0,5 м                     | $\pm 0,000\,01$ м                  | 9 783,066                    | 96,026                       |
| $\alpha$             | $7,5 \cdot 10^{-7}$ 1/°C  | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ 1/°C         | 9 783,052                    | 0,001                        |
| $t$                  | 22 °C                     | 0,035 °C                           | 0,003 669                    | 0,000 04                     |

$$\theta_p = 0,11 \text{ Па}$$

Лабораторные термометры, которые используются в составе эталонного микроманометра, являются СИ утвержденного типа, и для них установлен МПИ, равный одному году. Тогда по формуле (5) зависимость погрешности измерений температуры каждым термометром составит

$$\delta_{t_1}(\tau) = \delta_{t_2}(\tau) = 0,05 \tau, \quad (14)$$

где  $\tau \geq 1$  – время с ввода в эксплуатацию, лет. При  $\tau < 1$   $\tau$  принимается равным 1 году.

Используя формулы (13) и (14), можно составить бюджет оценки НСП в момент проведения последующей аттестации. В табл. 5 и 6 представлен бюджет НСП после одного года эксплуатации. В табл. 7 и 8 – для двух лет

эксплуатации для нижнего предела измерений и верхнего соответственно.

Из таблиц видно, что скорость изменения погрешности температуры  $\Delta t$  выше, чем у разницы высот  $\Delta h$ , что приводит к росту вклада зависящих от температуры составляющих в НСП со временем эксплуатации. При соответствии обязательным метрологическим требованиям, предъявляемым к рабочим эталонам, при значении НСП 0,2 Па МАИ микроманометра будет составлять менее двух лет. Дальнейшие расчеты показали, что по имеющимся данным МАИ должен составлять 21 месяц, или 1,75 лет.

Данный метод определения МАИ, основанный на оценке НСП и максимально возможного

Таблица 5. Бюджет НСП в точке 100 Па после 1 года эксплуатации

Table 5. The budget of the non-excluded systematic error at 100 Pa after 1 year of operation

| Входные величины     | Численное значение        | Погрешность                        | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_p$ |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\rho_{\text{вод}}$  | 997,771 кг/м <sup>3</sup> | $\pm 0,000\,001$ кг/м <sup>3</sup> | 0,098 146                    | 0,003                        |
| $\rho_{\text{возд}}$ | 0,980 кг/м <sup>3</sup>   | $\pm 0,000\,050$ кг/м <sup>3</sup> | -0,098 146                   | 0,000 02                     |
| $g$                  | 9,814 55 м/с <sup>2</sup> | $\pm 0,000\,01$ м/с <sup>2</sup>   | 9,967 921                    | 0,000 05                     |
| $h$                  | 0,1 м                     | $\pm 0,000\,015$ м                 | 9 783,066                    | 99,997                       |
| $\alpha$             | $7,5 \cdot 10^{-7}$ 1/°C  | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ 1/°C         | 195,661                      | 0,000 000 4                  |
| $t$                  | 22 °C                     | 0,035 °C                           | 0,000 073                    | < 0,000 000 1                |

$$\theta_p = 0,15 \text{ Па}$$

Таблица 6. Бюджет НСП в точке 5 000 Па после 1 года эксплуатации

Table 6. The budget of the non-excluded systematic error at 5 000 Pa after 1 year of operation

| Входные величины     | Численное значение        | Погрешность                        | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_p$ |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\rho_{\text{вод}}$  | 997,771 кг/м <sup>3</sup> | $\pm 0,000\,001$ кг/м <sup>3</sup> | 4,907 282                    | 6,703                        |
| $\rho_{\text{возд}}$ | 0,980 кг/м <sup>3</sup>   | $\pm 0,000\,050$ кг/м <sup>3</sup> | -4,907 282                   | 0,041 90                     |
| $g$                  | 9,814 55 м/с <sup>2</sup> | $\pm 0,000\,01$ м/с <sup>2</sup>   | 498,396 1                    | 0,107 44                     |
| $h$                  | 0,5 м                     | $\pm 0,000\,015$ м                 | 9 783,066                    | 93,147                       |
| $\alpha$             | $7,5 \cdot 10^{-7}$ 1/°C  | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ 1/°C         | 9 783,052                    | 0,001 035 0                  |
| $t$                  | 22 °C                     | 0,035 °C                           | 0,003 669                    | 0,000 072 8                  |

$$\theta_p = 0,15 \text{ Па}$$

Таблица 7. Бюджет НСП в точке 100 Па после 2 лет эксплуатации

Table 7. The budget of the non-excluded systematic error at 100 Pa after 2 years of operation

| Входные величины     | Численное значение        | Погрешность                        | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_p$ |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\rho_{\text{вод}}$  | 997,771 кг/м <sup>3</sup> | $\pm 0,000\,001$ кг/м <sup>3</sup> | 0,098 146                    | 0,006                        |
| $\rho_{\text{возд}}$ | 0,980 кг/м <sup>3</sup>   | $\pm 0,000\,050$ кг/м <sup>3</sup> | -0,098 146                   | 0,000 01                     |
| $g$                  | 9,814 55 м/с <sup>2</sup> | $\pm 0,000\,01$ м/с <sup>2</sup>   | 9,967 921                    | 0,000 03                     |
| $h$                  | 0,01 м                    | $\pm 0,000\,02$ м                  | 9 783,066                    | 99,993                       |
| $\alpha$             | $7,5 \cdot 10^{-7}$ 1/°C  | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ 1/°C         | 195,661                      | 0,000 000 2                  |
| $t$                  | 22 °C                     | 0,07 °C                            | 0,000 073                    | 0,000 000 1                  |

$$\theta_p = 0,20 \text{ Па}$$

Таблица 8. Бюджет НСП в точке 5 000 Па после 2 лет эксплуатации

Table 8. The budget of the non-excluded systematic error at 5 000 Pa after 2 years of operation

| Входные величины     | Численное значение        | Погрешность                        | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_p$ |
|----------------------|---------------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\rho_{\text{вод}}$  | 997,771 кг/м <sup>3</sup> | $\pm 0,000\,001$ кг/м <sup>3</sup> | 4,907 282                    | 13,924                       |
| $\rho_{\text{возд}}$ | 0,980 кг/м <sup>3</sup>   | $\pm 0,000\,050$ кг/м <sup>3</sup> | -4,907 282                   | 0,021 97                     |
| $g$                  | 9,814 55 м/с <sup>2</sup> | $\pm 0,000\,01$ м/с <sup>2</sup>   | 498,396 1                    | 0,055 80                     |
| $h$                  | 0,05 м                    | $\pm 0,000\,02$ м                  | 9 783,066                    | 85,997                       |
| $\alpha$             | $7,5 \cdot 10^{-7}$ 1/°C  | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ 1/°C         | 9 783,052                    | 0,000 537 5                  |
| $t$                  | 22 °C                     | 0,07 °C                            | 0,003 669                    | 0,000 151 2                  |

$$\theta_p = 0,21 \text{ Па}$$

изменения пределов погрешностей измерений, составляющих вклада в НСП, может быть использован для определения МАИ, а также его дальнейшей корректировки с использованием данных, полученных при периодической аттестации эталона.

Рассмотрим второй пример определения МАИ, в данном случае – для манометра грузопоршневого абсолютного давления [6] с диапазоном измерений от 2 до 20 кПа класса точности 0,005. Манометры грузопоршневые с газовой рабочей средой могут использоваться для измерений абсолютного давления путем введения в их конструкцию аппаратуры, обеспечивающей создание и поддержание вакуума вокруг ИПС, состоящей из поршня и цилиндра с установленными специальными грузами для задания измеряемого давления. Для этого ИПС с установленными специальными грузами располагается под герметично установленным прозрачным колпаком из оргстекла, внутри которого и обеспечивается вакуумирование. В свою очередь, остаточное давление под колпаком контролируется при помощи вакуумметра. В таком режиме пропадает необходимость учитывать выталкивающую силу воздуха, но становится необходимым контроль остаточного давления под колпаком при помощи вакуумметра. Без использования колпака и вакуумной аппаратуры подобные грузопоршневые манометры также можно использовать для измерения избыточного давления.

Уравнение измерений манометра грузопоршневого в режиме измерений избыточного давления выглядит следующим образом:

$$P = \frac{g \sum mK}{Aq}, \quad (15)$$

где  $P$  – измеряемое давление, Па;

$$K = \left(1 - \frac{\rho_v}{\rho_m}\right) - \text{коэффициент, учитывающий}$$

выталкивающую силу воздуха;

$\rho_m$  – плотность материала грузов, кг/м<sup>3</sup>;

$\rho_{\text{возд}}$  – плотность воздуха, кг/м<sup>3</sup>;

$\sum m$  – сумма действительных масс специальных грузов и поршня с грузоприемным устройством, кг;

$g$  – ускорение свободного падения на месте эксплуатации, м/с<sup>2</sup>;

$\bar{A}q$  – эффективная площадь ИПС, приведенная к температуре 20 и атмосферному давлению под поршнем, см<sup>2</sup>;

$q = 1 + (\alpha_n + \alpha_{\text{ц}})(t - 20)$  – коэффициент, учитывающий изменение эффективной площади ИПС в зависимости от температуры;

$\alpha_n, \alpha_{\text{ц}}$  – ТКЛР материала поршня и цилиндра соответственно, 1/°C;

$t$  – температура ИПС, °C.

Плотность материала грузов и плотность воздуха принимаются как константы, численно равные 8000 кг/м<sup>3</sup> (справочное значение для немагнитной стали) и 1,2 кг/м<sup>3</sup> (плотность воздуха при нормальных условиях: температура 20, атмосферное давление 101,4 кПа). При этих значениях  $K = 0,999850$ . При составлении бюджета необходимо учесть, что в зависимости от условий проведения измерений плотность воздуха может быть отличной от 1,2 кг/м<sup>3</sup>. Условия применения рассматриваемого манометра грузопоршневого представлены в табл. 9.

По формуле для плотности воздуха из OIML R111-1-2009<sup>8</sup> при условиях эксплуатации плот-

<sup>8</sup>ГОСТ OIML R111-1-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Гири классов точности Е (индекса 1), Е (индекса 2), F (индекса 1), F (индекса 2), М (индекса 1), М (индекса 1–2), М (индекса 2), М (индекса 2–3) и М (индекса 3). Часть 1. Метрологические и технические требования.

Таблица 9. Условия эксплуатации манометра грузопоршневого

Table 9. Operating conditions of the piston gauge

| Наименование характеристики                 | Значение       |
|---------------------------------------------|----------------|
| Температура воздуха окружающего воздуха, °C | от +18 до +28  |
| Относительная влажность воздуха, %          | от 20 до 80    |
| Атмосферное давление, кПа                   | от 84 до 106,7 |

ность воздуха может принимать значения от 0,96 до 1,27 кг/м<sup>3</sup>. Значит, максимальное отклонение от принятого для расчетов значения составит 0,24 кг/м<sup>3</sup>. Приняв данное значение за погрешность оценки плотности воздуха и учитывая погрешность плотности материала специальных грузов  $\pm 150$  кг/м<sup>3</sup>, можно оценить погрешность коэффициента, составив бюджет (табл. 10).

Бюджет НСП манометра грузопоршневого в режиме измерений избыточного давления для нижнего и верхнего пределов измерений с учетом бюджета НСП коэффициента, учитывающего выталкивающую силу воздуха, представлен в табл. 11 и 12.

Для манометра грузопоршневого класса точности 0,005 предельно допустимое значение НСП составляет: 0,1 Па – на нижнем пределе измерений в точке 2 кПа; 1 Па – на верхнем пределе измерений в точке 20 кПа. Анализ бюджета НСП показал, что без учета изменения

плотности воздуха в режиме измерений избыточного давления исследуемый грузопоршневой манометр соответствует установленным требованиям. Входные величины  $g$  и  $K$  и оценки их погрешности в рассматриваемой модели постоянны во времени, а вклад входных величин  $m$  и  $q$  в результат оценки выходной величины незначителен, что позволяет не учитывать их при моделировании зависимости НСП от времени. Для оценки зависимости от времени выходной величины  $A$  было проведено несколько последовательных ее определений, позволивших установить по формуле (4) функциональную зависимость (16):

$$\Delta_A(\tau) = 0,0001 \tau, \quad (16)$$

где  $\tau$  – время, лет.

При такой скорости изменения эффективной площади со временем в рамках данной модели МАИ составят 3,5 года. Для проверки влияния на НСП и результата определения МАИ

Таблица 10. Бюджет НСП коэффициента, учитывающий выталкивающую силу воздуха  
Table 10. The budget of the non-excluded systematic error of the coefficient taking into account the buoyant force of the air

| Входные величины     | Численное значение      | Погрешность                  | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_K$ |
|----------------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| $\rho_m$             | 8 000 кг/м <sup>3</sup> | $\pm 150$ кг/м <sup>3</sup>  | $1,25 \cdot 10^{-4}$         | 0,1                          |
| $\rho_{\text{возд}}$ | 1,2 кг/м <sup>3</sup>   | $\pm 0,24$ кг/м <sup>3</sup> | $1,88 \cdot 10^{-8}$         | 99,9                         |
| $\theta_K = 0,00003$ |                         |                              |                              |                              |

Таблица 11. Бюджет НСП манометра грузопоршневого в режиме измерений избыточного давления в точке 2 кПа  
Table 11. The budget of the non-excluded systematic error of the piston gauge at 2 kPa

| Входные величины     | Численное значение                      | Погрешность                          | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_{PA}$ |
|----------------------|-----------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| $g$                  | 9,814 07 м/с <sup>2</sup>               | $\pm 0,00001$ м/с <sup>2</sup>       | 199,97                       | 0,1                             |
| $\Sigma m$           | 0,5 кг                                  | $\pm 0,0000015$ кг                   | 3 925,04                     | 2,7                             |
| $K$                  | 0,999 850                               | $\pm 0,00003$                        | 1 962,82                     | 66,8                            |
| $\bar{A}$            | $24,99954 \cdot 10^{-4}$ м <sup>2</sup> | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ м <sup>2</sup> | -785 023                     | 29,7                            |
| $q$                  | 1,000 018                               | $\pm 3 \cdot 10^{-6}$                | -1 962,49                    | 0,7                             |
| $\theta_P = 0,08$ Па |                                         |                                      |                              |                                 |



Таблица 12. Бюджет НСП манометра грузопоршневого в режиме измерений избыточного давления в точке 2 кПа

Table 12. The budget of the non-excluded systematic error of the piston gauge in the mode of measuring excess pressure at 2 kPa

| Входные величины     | Численное значение                        | Погрешность                          | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_{PA}$ |
|----------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| $g$                  | 9,814 07 м/с <sup>2</sup>                 | $\pm 0,000\ 01$ м/с <sup>2</sup>     | 199,97                       | 0,1                             |
| $\Sigma m$           | 5 кг                                      | $\pm 0,000\ 015$ кг                  | 3 925,04                     | $< 0,000\ 000\ 1$               |
| $K$                  | 0,999 850                                 | $\pm 0,000\ 03$                      | 19 628,15                    | 68,7                            |
| $\bar{A}$            | $24,999\ 54 \cdot 10^{-4}$ м <sup>2</sup> | $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ м <sup>2</sup> | -7 850 229                   | 30,5                            |
| $q$                  | 1,000 018                                 | $\pm 3 \cdot 10^{-6}$                | -19 624,9                    | 0,7                             |
| $\theta_p = 0,08$ Па |                                           |                                      |                              |                                 |

был составлен бюджет НСП при более строгих условиях эксплуатации (табл. 13).

Сравнение результатов оценки НСП до внесения изменений в условия эксплуатации и после представлено в табл. 14 без учета изменения эффективной площади со временем.

Таким образом, более строгие требования к условиям эксплуатации эталона позволили уменьшить НСП почти на 40 %. При этом расчеты НСП с учетом изменения эффективной площади со временем позволяют установить МАИ исследуемого эталона, равный 6 годам.

Рассмотрим модель процесса измерений исследуемого эталона в режиме измерений абсолютного давления. Уравнение измерений в общем виде выглядит следующим образом:

$$P = \frac{g \sum m}{\bar{A} q} - p_{\text{ост}}, \quad (17)$$

где  $P$  – измеряемое давление, Па;

$\sum m$  – сумма действительных масс специальных грузов и поршня с грузоприемным устройством, кг;

Таблица 13. Измененные условия эксплуатации манометра грузопоршневого

Table 13. Modified operating conditions of the piston gauge

| Наименование характеристики                 | Значение         |
|---------------------------------------------|------------------|
| Температура воздуха окружающего воздуха, °С | от +18 до +22    |
| Относительная влажность воздуха, %          | от 20 до 80      |
| Атмосферное давление, кПа                   | от 97,4 до 105,4 |

Таблица 14. Сравнение НСП при различных условиях эксплуатации

Table 14. Comparison of the non-excluded systematic error under different operating conditions

| $P$ , Па | $\theta_k$ (УЭ* по табл. 9) | $\theta_p$ , Па<br>(УЭ по табл. 9) | $\theta_k$ (УЭ по табл. 13) | $\theta_p$ , Па<br>(УЭ по табл. 13) |
|----------|-----------------------------|------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| 2 000    | 0,000 03                    | 0,08                               | 0,000 008                   | 0,05                                |
| 20 000   |                             | 0,8                                |                             | 0,5                                 |

\* УЭ – условия эксплуатации.

$g$  – ускорение свободного падения на месте эксплуатации, м/с<sup>2</sup>;

$\bar{A}$  – эффективная площадь ИПС, приведенная к температуре 20 °С и атмосферному давлению под поршнем, см<sup>2</sup>;

$q = 1 + (\alpha_n + \alpha_{\text{ц}})(t - 20)$  – коэффициент, учитывающий изменение эффективной площади ИПС в зависимости от температуры;

$\alpha_n, \alpha_{\text{ц}}$  – ТКЛР материала поршня и цилиндра соответственно, 1/°С;

$t$  – температура ИПС, °С;

$p_{\text{ост}}$  – остаточное давление под куполом, Па.

Введем обозначение  $P = \frac{g \sum m}{\bar{A} \cdot q}$ , тогда уравнение (17) примет вид:

$$P = P_A - p_{\text{ост}} \quad (18)$$

Оценка НСП составляющей  $P_A$  для нижнего предела измерений и верхнего предела измерений представлена в табл. 15 и 16 соответственно.

Оценка НСП составляющей уравнения измерений для данного режима измерений

оказалась близкой к оценке, полученной для режима измерений избыточного давления при компенсации вклада выталкивающей силы воздуха установлением более строгих требований к условиям эксплуатации, указанной в табл. 14. Изменение НСП со временем в данном режиме измерений будет зависеть не только от изменения со временем эффективной площади, но и от изменения со временем точности измерения остаточного давления при помощи вакуумметра. Оценка погрешности остаточного давления в абсолютном виде будет зависеть от величины остаточного давления ввиду нормирования для вакуумметров погрешности в относительном виде.

Из опыта передачи единицы и использования манометров грузопоршневых абсолютно-го давления известно, что использование пластикового купола не позволяет обеспечить остаточное давление ниже 1,5 Па, а квазистатический режим, при котором производят измерения абсолютного давления, начинается при величине остаточного давления менее

Таблица 15. Бюджет НСП составляющей  $P_A$  в точке 2 кПа

Table 15. The budget of the non-excluded systematic error of component  $P_A$  at 2 kPa

| Входные величины | Численное значение                    | Погрешность                      | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_{P_A}$ |
|------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| $g$              | 9,814 07 м/с <sup>2</sup>             | $\pm 0,000\ 01$ м/с <sup>2</sup> | 2 000,0                      | 20                               |
| $\sum m$         | 0,5 кг                                | $\pm 0,000\ 001\ 5$ кг           | 3 925,6                      | 2                                |
| $\bar{A}$        | $24,999\ 535\ 10^{-4}$ м <sup>2</sup> | $\pm 5\ 10^{-8}$ м <sup>2</sup>  | -7 851 409,9                 | 77                               |
| $q$              | 1,000 018                             | $\pm 3\ 10^{-6}$                 | -19 627,8                    | 1                                |

$$\theta_{P_A} = 0,05 \text{ Па}$$

Таблица 16. Бюджет НСП составляющей  $P_A$  в точке 20 кПа

Table 16. The budget of the non-excluded systematic error of component  $P_A$  at 20 kPa

| Входные величины | Численное значение                   | Погрешность                      | Коэффициент чувствительности | Вклад в НСП, % от $\theta_{P_A}$ |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|
| $g$              | 9,814 07 м/с <sup>2</sup>            | $\pm 0,000\ 01$ м/с <sup>2</sup> | 2 000,0                      | 20                               |
| $\sum m$         | 5 кг                                 | $\pm 0,000\ 015$ кг              | 3 925,6                      | 2                                |
| $\bar{A}$        | $24,999\ 54\ 10^{-4}$ м <sup>2</sup> | $\pm 5\ 10^{-8}$ м <sup>2</sup>  | -7 851 409,9                 | 77                               |
| $q$              | 1,000 018                            | $\pm 3\ 10^{-6}$                 | -19 627,8                    | 1                                |

$$\theta_{P_A} = 0,5 \text{ Па}$$

13 Па независимо от измеряемого абсолютного давления. Вакуумирование пространства под куполом происходит при помощи вакуумного насоса. Технические характеристики вакуумного насоса, а также вид подключения и габариты вакуумной системы будут влиять на время достижения необходимого остаточного давления. Величина остаточного давления, при которой можно проводить измерения, устанавливается в условиях эксплуатации. Для контроля остаточного давления используются вакуумметры с пределами допустимой относительной погрешности  $\pm 2\%$ ,  $\pm 5\%$  или  $\pm 10\%$ . Программное обеспечение, применяемое для расчета измеряемого эталоном абсолютного давления, обычно позволяет ввести поправку в показания вакуумметра. Тогда, определив погрешность вакуумметра в ходе аттестации, можно считать, что в момент аттестации математическое ожидание погрешности вакуумметра равно нулю, и это позволяет воспользоваться формулой (5) для определения оценки вклада составляющей в зависимости от времени. МПИ для вакуумметров устанавливаются 1 год, или 365 дней – тогда при, выраженном в днях:

$$\theta_p(T) = 1,1 \sqrt{\theta_{p_A}^2 + \left( \Delta_{p_{\text{ост}}} \frac{T}{365} \right)^2}. \quad (19)$$

Как и для режима избыточного давления, в режиме абсолютного для класса точности

0,005 предел НСП составит: 0,1 Па – в нижней точке диапазона (2 кПа); 1 Па – в верхней точке (20 кПа). Тогда с учетом оценки из табл. 15 и 16 получим, что для соответствия эталона предъявляемым требованиям погрешность оценки остаточного давления должна быть менее 0,08 Па и 0,8 Па для нижнего и верхнего пределов соответственно. Поскольку величина остаточного давления устанавливается неизменной для всего диапазона измерений абсолютного давления, а более строгие требования к погрешности оценки предъявляются в нижней точке диапазона, бюджет целесообразно рассматривать только в этой точке. НСП аттестуемого эталона в нижней точке диапазона измерений в зависимости от времени и погрешности вакуумметра для величин остаточного давления 2, 3 и 5 Па представлены в табл. 17.

Результат определения МАИ таким способом при установленном допустимом значении остаточного давления ниже 3 Па составит: 1 год – при использовании вакуумметра с относительной погрешностью 2%; 0,5 года – при использовании вакуумметра с относительной погрешностью 5%. При использовании вакуумметра с относительной погрешностью 10% МАИ составит менее 0,5 года. При установленном допустимом значении остаточного давления ниже 5 Па даже при использовании вакуумметра с относительной погрешностью 2% МАИ составит 0,5 года.

Таблица 17. НСП манометра грузопоршневого абсолютного давления в точке 2 кПа в зависимости от времени и характеристик вакуумметра

Table 17. The non-excluded systematic error of the absolute pressure piston gauge at 2 kPa depending on time and vacuum gauge characteristics

| T, лет                          | $\theta_p$ , Па                                                                       |                                                                                       |                                                                                        |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                 | Относительная погрешность измерений вакуумметром<br>$ \Delta_{p_{\text{ост}}}  = 2\%$ | Относительная погрешность измерений вакуумметром<br>$ \Delta_{p_{\text{ост}}}  = 5\%$ | Относительная погрешность измерений вакуумметром<br>$ \Delta_{p_{\text{ост}}}  = 10\%$ |
| $p_{\text{ост}} = 2 \text{ Па}$ |                                                                                       |                                                                                       |                                                                                        |
| 0,5                             | 0,05                                                                                  | 0,07                                                                                  | 0,12                                                                                   |
| 1                               | 0,07                                                                                  | 0,12                                                                                  | 0,23                                                                                   |
| 2                               | 0,10                                                                                  | 0,23                                                                                  | 0,44                                                                                   |
| 3                               | 0,14                                                                                  | 0,33                                                                                  | 0,66                                                                                   |

Окончание табл. 17  
End of Table 17

| T, лет                | $\theta_p$ , Па                                                           |                                                                           |                                                                            |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
|                       | Относительная погрешность измерений вакуумметром $ \Delta_{p_{ост}} =2\%$ | Относительная погрешность измерений вакуумметром $ \Delta_{p_{ост}} =5\%$ | Относительная погрешность измерений вакуумметром $ \Delta_{p_{ост}} =10\%$ |
| $p_{ост}=3\text{ Па}$ |                                                                           |                                                                           |                                                                            |
| 0,5                   | 0,06                                                                      | 0,10                                                                      | 0,17                                                                       |
| 1                     | 0,08                                                                      | 0,17                                                                      | 0,33                                                                       |
| 2                     | 0,14                                                                      | 0,33                                                                      | 0,66                                                                       |
| 3                     | 0,20                                                                      | 0,50                                                                      | 0,99                                                                       |
| $p_{ост}=5\text{ Па}$ |                                                                           |                                                                           |                                                                            |
| 0,5                   | 0,07                                                                      | 0,15                                                                      | 0,28                                                                       |
| 1                     | 0,12                                                                      | 0,28                                                                      | 0,55                                                                       |
| 2                     | 0,23                                                                      | 0,55                                                                      | 1,10                                                                       |
| 3                     | 0,33                                                                      | 0,83                                                                      | 1,65                                                                       |

Для манометров грузопоршневых обычно устанавливают МАИ 2 года. Для рассматриваемого случая подобный МАИ возможен только при использовании вакуумметра с относительной погрешностью 2 % при установленном допустимом значении остаточного давления ниже 2 Па. Во всех остальных случаях МАИ должен быть меньше.

**Заключение**

В статье представлен подход к определению МАИ с помощью анализа модели процесса измерений аттестуемого эталона единицы величины с различными входными величинами. На приведенных примерах показано, что разработанный метод позволяет определить МАИ для эталонов, основанных на различных принципах действия. Кроме того, предложенный метод позволяет определить зависимость МАИ от требований к эксплуатации или применению эталона.

**Вклад соавторов:** Все авторы внесли равный вклад в работу.

**Contribution of the authors:** All authors contributed equally to the work.

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Conflict of interest:** The authors declare no conflict of interest.

**Финансирование:** Статья подготовлена во исполнение Государственного контракта № ГК 120–61/2024 в рамках работ по НИР «Аттестация».

**Funding:** The article was prepared in pursuance of State Contract No. GK 120–61/2024 as part of the research and development work «Certification».

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Фридман А. Э. Теория метрологической надежности средств измерений // Измерительная техника. 1991. № 11. С. 3–11.
2. Фридман А. Э. Метрологическая надежность средств измерений и определение межповерочных интервалов // Метрология. 1991. № 9. С. 52–61.
3. Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Карпов Ю. А. Общие подходы к оценке неопределенности результатов воспроизведения единицы содержания воды в твердых веществах и материалах // Измерительная техника. 2015. № 8. С. 65–70.
4. Хансуваров К. И., Цейтлин В. Г. Техника измерения давления, расхода, количества и уровня жидкости, газа и пара: Учебное пособие для техникумов. М. : Издательство стандартов, 1990. 287 с., ил.
5. Совершенствование государственного первичного специального эталона единицы давления для разности давлений ГЭТ 95–75 / О. С. Витковский [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16, № 2. С. 17–20. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-2-17-20>
6. Садковская И. В., Эйхвальд А. И., Эйхвальд Т. А. Государственный первичный эталон единицы давления для области абсолютного давления в диапазоне  $1 \cdot 10^{-1} - 7 \cdot 10^5$  Па ГЭТ 101–2011: анализ состояния и тенденций развития // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 5. С. 35–44. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-35-44>

## REFERENCES

1. Fridman A. E. Theory of metrological reliability of measuring instruments. *Izmeritel'naya texnika*. 1991;11:3–11. (In Russ.).
2. Fridman A. E. Metrological reliability of measuring instruments and determination of calibration intervals. *Metrologiya*. 1991;9:52–61. (In Russ.).
3. Medvedevskix S. V., Medvedevskix M. Yu., Karpov Yu. A. General approaches to assessing the uncertainty of the results of reproducing the unit of water content in solids and materials. *Izmeritel'naya texnika*. 2015;8:65–70. (In Russ.).
4. Xansuvarov K. I., Cejtin V. G. *Texnika izmereniya davleniya, rasxoda, kolichestva i urovnya zhidkosti, gaza i para: Uchebnoe posobie dlya tekhnikumov*. Moscow: Izdatel'stvo standartov; 1990. 287 p., ill. (In Russ.).
5. Vitkovskiy O. S., Teteruk R. A., Gorobey V. N., Pimenova A. A., Firsanov N. A. Improvement of the state primary special standard of the pressure unit for the pressure difference GET 95–75. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2020;16(2):17–20. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-2-17-20>
6. Sadkovskaya I. V., Eikhvald A. I., Eikhvald T. A. State primary standard for the pressure unit in the field of absolute pressure in the range  $1 \cdot 10^{-1} - 7 \cdot 10^5$  Pa GET 101–2011: analysis of the state and development trends. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(5):35–44. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-35-44>

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Тетерук Роман Анатольевич** – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательского отдела госэталонов в области измерений давления ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: r.a.teteruk@vniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-8057-5220>

**Фирсанов Никита Александрович** – и. о. руководителя лаборатории госэталонов и научных исследований в области измерений избыточного давления и разности давлений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: n.a.firsanov@vniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-2495-9959>

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Roman A. Teteruk** – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Department of State Measurement Standards in the field of pressure measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: r.a.teteruk@vniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-8057-5220>

**Nikita A. Firsanov** – Acting Head of the Laboratory of State Measurement Standards and Scientific Research in the field of overpressure and pressure difference measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: n.a.firsanov@vniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-2495-9959>

**Пименова Анастасия Александровна** – руководитель сектора перспективных разработок и испытаний в области давления ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: a.a.pimenova@vniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-2016-9607>

**Кокшаров Андрей Алексеевич** – инженер лаборатории госэталонов и научных исследований в области измерений избыточного давления и разности давлений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: a.a.koksharov@vniim.ru  
<https://orcid.org/0009-0001-4393-2057>

**Anastasia A. Pimenova** – Head of the Advanced Development and Testing Sector in the field of pressure, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: a.a.pimenova@vniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-2016-9607>

**Andrei A. Koksharov** – Engineer of the Laboratory of State Measurement Standards and Scientific Research in the field of overpressure and pressure difference measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: a.a.koksharov@vniim.ru  
<https://orcid.org/0009-0001-4393-2057>



## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 543.544.3:546.172.5

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-36-56>



# Разработка стандартных образцов состава бензойной и сорбиновой кислот

М. П. Крашенинина  , О. С. Шохина , С. Г. Макарова,  
О. С. Голынец , А. С. Сергеева 

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал  
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия  
 [krasheninina\\_m@uniim.ru](mailto:krasheninina_m@uniim.ru)

**Аннотация:** Статья знакомит с разработкой стандартных образцов состава бензойной и сорбиновой кислот с аттестованным значением массовой доли основного вещества. Разработка стандартных образцов проведена в несколько этапов: идентификация, характеристика, исследование однородности и стабильности материалов стандартных образцов. Идентификация материалов-кандидатов в стандартные образцы проведена методом ИК Фурье спектроскопии и путем определения температуры плавления методом дифференциального термического анализа. Характеристика материалов-кандидатов в стандартные образцы выполнена косвенным методом «сто минус сумма примесей» с подтверждением результатов измерений прямым методом – методом кислотно-основного титрования. Установлено, что результаты измерений массовой доли основного вещества бензойной и сорбиновой кислот, полученные методом кислотно-основного титрования и методом массового баланса, согласуются между собой с учетом значений расширенных неопределенностей. Работа выполнена с привлечением первичных и вторичных эталонов. Повышение точности результатов измерений массовой доли основного вещества достигнуто путем поиска и подбора оптимальных режимов проведения измерений при определении каждого вида примеси. Определение однородности материалов проведено методом однофакторного дисперсионного анализа, определение стабильности проведено методом регрессионного анализа. Разработанные стандартные образцы состава бензойной и сорбиновой кислот внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений под номерами ГСО 12297–2023 и ГСО 12298–2023. Аттестованное значение массовой доли основного вещества находится в диапазоне от 95,00 до 100,00 %, границы допускаемых значений абсолютной погрешности при  $P=0,95$  составляют  $\pm 0,5$  %.

Использование ГСО 12297–2023 и ГСО 12298–2023 для аттестации и контроля точности методик, установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, поверки, калибровки средств измерений способно повысить качество пищевых продуктов, продовольственного сырья и фармацевтических препаратов.

**Ключевые слова:** эталон, стандартный образец, газовая хроматография, жидкостная хроматография, прослеживаемость результатов измерений, бензойная кислота, сорбиновая кислота

**Ссылка при цитировании:** Разработка стандартных образцов состава бензойной и сорбиновой кислот / М. П. Крашенинина [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 36–56. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-36-56>.

Статья поступила в редакцию 23.09.2024; одобрена после рецензирования 13.11.2024; принята к публикации 25.12.2024.

## REFERENCE MATERIALS

Research Article

# Development of Reference Materials of Benzoic and Sorbic Acids

Maria P. Krasheninina  , Olga S. Shokhina , Svetlana G. Makarova,  
Olga S. Golynets , Anna S. Sergeeva 

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia  
 krasheninina\_m@uniim.ru

**Abstract:** The article introduces the development of reference materials of benzoic and sorbic acids with a certified value of the mass fraction of the main substance. The development of reference materials was carried out in several stages: identification, characterization, study of homogeneity and stability of reference materials. Identification of candidate materials for reference materials was carried out by IR Fourier spectroscopy and determination of melting point by differential thermal analysis. The candidate materials for reference materials were characterized by the indirect method «one hundred minus the sum of impurities» with confirmation of the measurement results by the direct method – the acid-base titration method. It was established that the measurement results of the mass fraction of the main substance of benzoic and sorbic acids obtained by the acid-base titration method and the mass balance method are consistent with each other taking into account the values of expanded uncertainties. The work was carried out using primary and secondary standards. The accuracy of the measurement results of the mass fraction of the main substance was increased by searching for and selecting optimal measurement modes when determining each type of impurity. The homogeneity of materials was determined using the one-way analysis of variance method; stability was determined using the regression analysis method.

The developed reference materials of benzoic and sorbic acids were included in the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements as GSO 12297–2023 and GSO 12298–2023. The certified value of the mass fraction of the main substance is in the range from 95.00 to 100.00%, the limits of the permissible values of the absolute error at  $P=0.95$  are  $\pm 0.5\%$ .

The use of GSO 12297–2023 and GSO 12298–2023 for certification and control of the accuracy of methods, establishment and control of the stability of calibration characteristics of measuring instruments, verification, calibration of measuring instruments can improve the quality of food products, food raw materials and pharmaceuticals.

**Keywords:** standard, reference material, gas chromatography, liquid chromatography, traceability of measurement results, benzoic acid, sorbic acid

---

**For citation:** Krasheninina M. P., Shokhina O. S., Makarova S. G., Golynets O. S., Sergeeva A. S. Development of reference materials of benzoic and sorbic acids. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):36–56. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-36-56>.

---

The article was submitted 23.09.2024; approved after reviewing 13.11.2024;  
accepted for publication 25.12.2024.

## Введение

Бензойную и сорбиновую кислоты широко применяют в пищевой и фармацевтической промышленности [1–5] как консерванты E200 и E210, допустимое содержание которых регулирует Технический регламент Таможенного Союза ТР ТС 029/2012<sup>1</sup>. В соответствии с ТР ТС 021/2011, ТР ТС 034/2013, ТР ЕАЭС 040/2016, ТР ЕАЭС 051/2021<sup>2</sup> при производстве (изготовлении) пищевой продукции для детского питания запрещено использование бензойной, сорбиновой кислот и их солей.

Количественное определение бензойной и сорбиновой кислот в пищевых продуктах выполняют с использованием титриметрии [6], спектрофотометрии [6–8], хроматографии [9–14], капиллярного электрофореза [15, 16] и других методов анализа.

В Российской Федерации существуют стандартизованные методики измерений содержания бензойной и сорбиновой кислот, основанные на высокоэффективной жидкостной хроматографии (ГОСТ 33332–2015, ГОСТ 33809–2016, ГОСТ 34882–2022, ГОСТ ISO 9231–2015<sup>3</sup>),

<sup>1</sup> ТР ТС 029/2012 Требования безопасности пищевых добавок, ароматизаторов и технологических вспомогательных средств: Технический регламент Таможенного союза от 20 июля 2012 г. № 58 (с изменениями на 29 августа 2023 г.).

<sup>2</sup> ТР ТС 021/2011 О безопасности пищевой продукции: Технический регламент Таможенного Союза от 9 декабря 2011 г. № 880 (с изменениями на 23 июня 2023 г.). ТР ТС 034/2013 О безопасности мяса и мясной продукции: Технический регламент Таможенного союза от 9 октября 2012 г. № 68 (с изменениями на 27 сентября 2023 г.). ТР ЕАЭС 040/2016 О безопасности рыбы и рыбной продукции: Технический регламент Евразийского экономического союза от 18 октября 2016 г. № 162 (с изменениями на 23 июня 2023 г.). ТР ЕАЭС 051/2021 О безопасности мяса птицы и продукции его переработки: Технический регламент Евразийского экономического союза от 29 октября 2021 г. № 110 (с изменениями на 15 февраля 2023 г.).

<sup>3</sup> ГОСТ 33332–2015 Продукты переработки фруктов и овощей. Определение массовой доли сорбиновой и бензойной кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. ГОСТ 33809–2016 Мясо и мясные продукты. Определение сорбиновой и бензойной кислот методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. ГОСТ 34882–2022 Добавки пищевые. Количественное определение консервантов (бензойной и сорбиновой кислот и их солей) в комплексных пищевых добавках хроматографическим методом. ГОСТ ISO 9231–2015 Молоко и молочные продукты. Определение

спектрофотометрии (ГОСТ 33839–2016, ГОСТ Р 50476–93<sup>4</sup>), капиллярном электрофорезе (ГОСТ Р 56373–2015<sup>5</sup>).

Метод титриметрии используется для количественного определения бензойной и сорбиновой кислот в фармацевтических субстанциях согласно ФС.2.1.0066.18, ФС.2.1.0035.15<sup>6</sup>.

Однако все перечисленные стандартизованные методики измерений не являются первичными [17] и требуют проведения градуировки средств измерений. Важно отметить, что для выполнения требований по прослеживаемости результатов измерений до соответствующих Государственных первичных эталонов необходимо наличие стандартных образцов чистых органических кислот.

В области органического анализа ключевую роль в обеспечении единства измерений играют стандартные образцы (далее – СО) состава чистых органических веществ, охарактеризованные по массовой доле основного вещества, с установленной прослеживаемостью до ГЭТ 208<sup>7</sup> [18, 19]. В настоящее время в соответствии с рекомендациями Международного бюро мер и весов (BIPM) и Консультативного комитета по количеству вещества (CCQM)<sup>8</sup> и с отчетом IUPAC [20] для оценки чистоты органического соединения необходимо

содержания сорбиновой и бензойной кислот в молоке и молочных продуктах.

<sup>4</sup> ГОСТ 33839–2016 Изделия кондитерские. Метод определения массовой доли бензойной кислоты. ГОСТ Р 50476–93 Продукты переработки плодов и овощей. Метод определения содержания сорбиновой и бензойной кислот при их совместном присутствии.

<sup>5</sup> ГОСТ Р 56373–2015 Корма и кормовые добавки. Определение массовой доли органических кислот методом капиллярного электрофореза.

<sup>6</sup> ФС.2.1.0066.18 Министерство здравоохранения Российской Федерации. Фармакопейная статья. Бензойная кислота. ФС.2.1.0035.15 Министерство здравоохранения Российской Федерации. Фармакопейная статья. Сорбиновая кислота.

<sup>7</sup> ГЭТ 208 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии.

<sup>8</sup> Bureau International des Poids et Mesures, BIPM [website]. URL: <https://www.bipm.org/en/> (Accessed: 20.09. 2024).

определить содержание четырех видов примесей: 1) содержание примесей, схожих по строению (родственных примесей); 2) неорганических примесей; 3) воды; 4) летучих примесей, отличных от воды. Этот подход известен как «сто минус сумма примесей» и является косвенным способом оценки чистоты. В то же время, при реализации косвенного способа всегда существует вероятность того, что какая-то из примесей не будет обнаружена. Поэтому требуется проверка полученного результата оценки чистоты органического соединения прямым методом, например, потенциометрическим титрованием.

В реестре<sup>9</sup> имеются СО состава бензойной кислоты ГСО 11467–2019 и СО состава сорбиновой кислоты ГСО 11468–2019 с интервалом допускаемых аттестованных значений массовой доли основного вещества от 99,5 до 99,9 % включительно и границами допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО (при  $P=0,95$ )  $\pm 2$  %. Однако данные СО не отвечают требованиям по прослеживаемости к ГЭТ 208, а также не имеют запаса по точности перед стандартизованными методиками измерений (рутинными методами).

В связи с этим, актуальной является разработка СО состава сорбиновой и бензойной кислот, прослеживаемых к ГЭТ 208, для метрологического обеспечения измерений, выполняемых лабораториями химической, фармацевтической и пищевой промышленности.

Таким образом, целью настоящей работы является проведение исследований по разработке СО состава бензойной и сорбиновой кислот с аттестованным значением массовой доли основного вещества, удовлетворяющим требованиям по прослеживаемости и имеющим запас по точности перед стандартизованными методиками.

## Материалы и методы

### Реактивы

Материалами-кандидатами в СО выбраны реактивы бензойной кислоты ( $C_7H_6O_2$ ) с массовой долей основного вещества не менее 99,5 %

<sup>9</sup> Реестр утвержденных типов стандартных образцов, представленный в разделе ФИФ ОЕИ [сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry> (Дата обращения: 20.09. 2024).

и сорбиновой кислоты ( $C_6H_8O_2$ ) с массовой долей основного вещества не менее 99 %. Оба представляют собой белые кристаллические порошки.

### Оборудование и методы исследований

Идентификацию материалов СО проводили на Фурье-спектрометре инфракрасном модель Nicolet iS5 с приставкой НПВО Golden Gate с кристаллом алмаз (GS10500). Образец исследуемого вещества помещали непосредственно на поверхность кристалла НПВО. Снимали спектр в режиме пропускания при следующих параметрах:

- источник излучения: высокотемпературный керамический;
- детектор: высокопроизводительный детектированный триглицин-сульфатный (DLаTGS);
- область регистрации спектра 4000–400  $cm^{-1}$ ;
- разрешение 4  $cm^{-1}$ ;
- число сканирований 32.

Определение температуры плавления проводили методом дифференциального термического анализа на термоанализаторе STA 449 F5 Jupiter. Измерения проводили при различных скоростях нагрева с последующей экстраполяцией данных на нулевую скорость, с учетом рекомендации ГОСТ Р 55134–2012<sup>10</sup>, при постоянных значениях скоростей потока защитного газа 10  $cm^3/min$  и продувочного газа 50  $cm^3/min$  [21].

Определения массовой доли воды проводили на эталонной установке волюмометрического титрования по Карлу Фишеру из состава ГЭТ 173<sup>11</sup> [22, 23].

Измерения проводили при следующих условиях: титр титранта (реактив Фишера) – 2  $mg/cm^3$ ; максимальный начальный дрейф – 25  $mkg/min$ ; время перемешивания – 5 с; скорость перемешивания – 45 %; ток поляризации – 24 мА; конечная точка титрования – 100 мВ. Конечную точку реакции определяли биамперометрически.

<sup>10</sup> ГОСТ Р 55134–2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 1. Общие принципы.

<sup>11</sup> ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах.

*Определение массовой доли родственных примесей* проводили на эталонной установке на основе метода высокоэффективной жидкостной хроматографии с детекторами на диодной матрице (далее – ВЭЖХДМД) из состава ГВЭТ 208–1<sup>12</sup> [24]. Разделение проводили в изократическом режиме на колонке Zorbax Eclipse XDB C8 (4,6 × 250 мм, 5 мкм). В качестве элюента использовали смесь ацетонитрил-буферный раствор (90:10). Остальные параметры разделения и детектирования компонентов (длина волны детектора, скорость потока элюента, температура термостата колонок) были установлены в ходе разработки процедуры измерений, описанной далее – в разделе «Результаты и обсуждение».

*Идентификацию и определение массовой доли легколетучих примесей, отличных от воды*, проводили на эталонной установке хромато-масс-спектрометрической на основе метода газовой хроматографии / масс-спектрометрии (ГХ–МС/МС) из состава ГВЭТ 208–1 [24]. Навески бензойной и сорбиновой кислот в герметично закрытых виалах нагревали в соответствии с условиями, указанными в статье 467 «Остаточные растворители» Фармакопеи США<sup>13</sup> для растворителей каждого класса токсичности в соответствии со статьей ОФС.1.1.0008.15 Государственной Фармакопеи Российской Федерации [25]. После установления равновесия отбирали 2 мкл газовой равновесной фазы над твердым образцом, которую затем вводили в хроматограф при помощи горячего шприца. Идентификацию компонентов газовой равновесной фазы проводили по временам удерживания и масс-спектрам.

*Идентификацию и определение массовой доли неорганических примесей (металлы, их оксиды и соли)* проводили на эталонной установке, реализующей метод масс-спектрометрии

<sup>12</sup> ГВЭТ 208-1-2023 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе газовой и жидкостной хроматографии.

<sup>13</sup> <467> Residual solvents // The United States Pharmacopeial Convention [website]. URL: [https://www.uspnf.com/sites/default/files/usp\\_pdf/EN/USPNF/revisions/gc-467-residual-solvents-ira-20190927.pdf](https://www.uspnf.com/sites/default/files/usp_pdf/EN/USPNF/revisions/gc-467-residual-solvents-ira-20190927.pdf) (Accessed: 20.09. 2024).

с индуктивно-связанной плазмой, из состава ГЭТ 176<sup>14</sup> [26].

Деструкцию органической составляющей бензойной и сорбиновой кислот проводили нагреванием с концентрированной азотной кислотой. Для определения неорганических примесей применялся метод добавок, позволяющий корректировать матричные влияния и дрейф прибора.

Измерения проводили методами количественного анализа в стандартном режиме, а также для устранения наложений на некоторые элементы (Ca, K, Fe, Cr, V) использовали режим реакционной ячейки с применением аммиака в качестве реакционного газа. Для устранения влияния мышьяка использовали коллизионный режим с гелием в качестве инертного газа. Метод стандартных добавок был реализован с использованием СО состава растворов ионов металлов утвержденных типов. Контроль точности измерений проводили путем воспроизведения содержания добавки определенного элемента в образце.

*Определение массовой доли основного вещества (подтверждающие измерения)* проводили методом потенциометрического титрования на эталонной установке из состава ГВЭТ 176–1<sup>15</sup> [27]. В качестве титранта используется 0,1 М раствор гидроксида натрия, стандартизованный по СО состава калия фталевокислого кислого (бифталат калия 1-го разряда) ГСО 2216–81. Остальные параметры титрования были приняты в соответствии с ФС.2.1.0066.18, ФС.2.1.0035.15 [25].

## Результаты и обсуждение

Исследования материалов-кандидатов в СО были проведены в несколько этапов:

1. Идентификация материалов-кандидатов в СО;

<sup>14</sup> ГЭТ 176-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии.

<sup>15</sup> ГВЭТ 176-1-2010 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа.



2. Характеризация материалов-кандидатов в СО по массовой доле основного вещества косвенным методом «сто минус сумма примесей»;

3. Подтверждение значения массовой доли основного вещества прямым методом;

4. Исследование однородности и стабильности материалов-кандидатов в СО.

Далее рассмотрим каждый этап.

### 1. Идентификация материалов-кандидатов в СО

В качестве примера на рис. 1 представлен ИК-спектр исходного материала для СО состава бензойной кислоты (вверху) и ИК-спектр сравнения бензойной кислоты (внизу)<sup>16</sup>.

<sup>16</sup> Benzoic acid – DSC calibration standard // LGC Standards [website]. URL: <https://www.lgcstandards.com/TL/en/Benzoic-acid-DSC-calibration-standard/p/LGC2606> (Accessed: 20.09. 2024).

Положение полос поглощения на ИК спектре исходного материала для СО, установленное с применением программного обеспечения Фурье-спектрометра, совпало с положением полос поглощения на ИК-спектре сравнения бензойной кислоты. Также визуально наблюдается совпадение относительной интенсивности полос поглощения ИК-спектра исходного материала для СО и ИК-спектра сравнения бензойной кислоты.

Аналогично было установлено совпадение по положению и относительной интенсивности полос поглощения ИК спектра исходного материала для СО состава сорбиновой кислоты с ИК-спектром сравнения сорбиновой кислоты, приведенного в LGC 17 Standards.

С целью дополнительной идентификации материалов СО проводили определение их

<sup>17</sup> Там же.

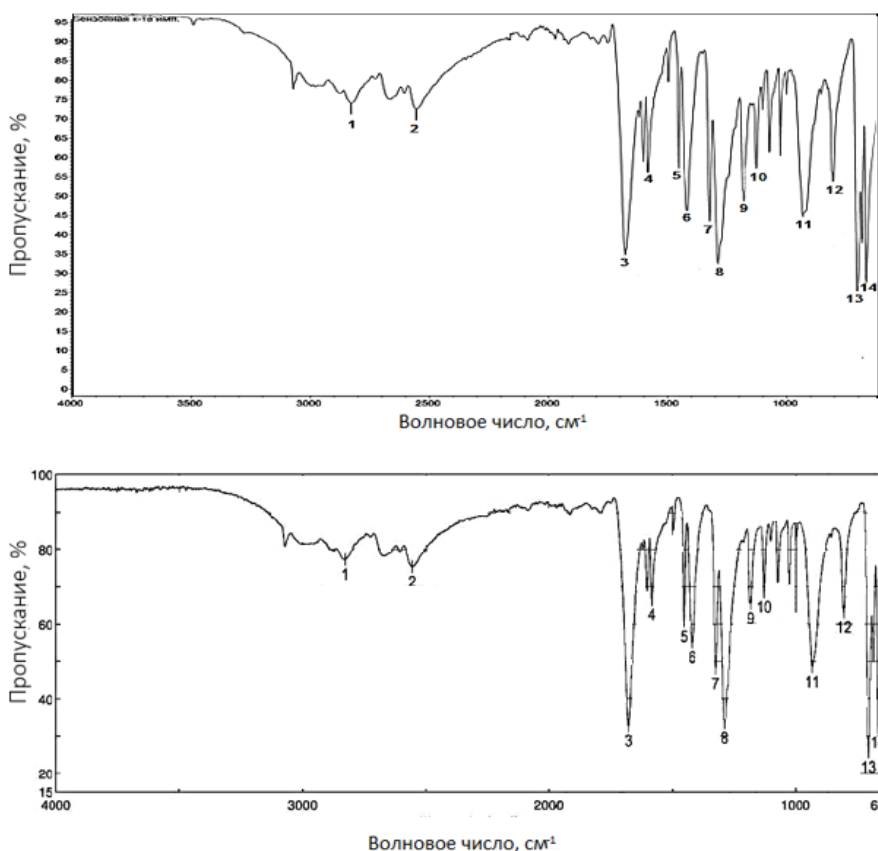


Таблица пиков

| №  | Полоса, см <sup>-1</sup> |
|----|--------------------------|
| 1  | 2828,10                  |
| 2  | 2555,50                  |
| 3  | 1678,69                  |
| 4  | 1582,33                  |
| 5  | 1453,06                  |
| 6  | 1420,24                  |
| 7  | 1323,70                  |
| 8  | 1288,35                  |
| 9  | 1180,29                  |
| 10 | 1127,18                  |
| 11 | 931,30                   |
| 12 | 805,64                   |
| 13 | 703,67                   |
| 14 | 666,38                   |

Таблица пиков

| №  | Полоса, см <sup>-1</sup> |
|----|--------------------------|
| 1  | 2827,13                  |
| 2  | 2555,22                  |
| 3  | 1678,73                  |
| 4  | 1582,31                  |
| 5  | 1453,1                   |
| 6  | 1420,32                  |
| 7  | 1323,80                  |
| 8  | 1288,22                  |
| 9  | 1180,22                  |
| 10 | 1127,19                  |
| 11 | 931,45                   |
| 12 | 805,135                  |
| 13 | 703,89                   |
| 14 | 666,285                  |

Рис. 1. ИК-спектр исходного материала для СО (вверху) и спектр сравнения бензойной кислоты (Benzoic acid – DSC calibration standard, LGC Standards) (внизу)

Fig. 1. IR spectrum of the initial material for the RM (top) and the reference spectrum of benzoic acid (Benzoic acid – DSC calibration standard, LGC Standards) (below)



температуры плавления методом дифференциального термического анализа при различных скоростях нагрева: 0,5; 1; 2; 5; 10 К/мин. Термограммы бензойной кислоты (рис. 2), сорбиновой кислоты (рис. 3).

В результате экстраполяции данных на значение нулевой скорости нагрева получена зависимость:  $y = 0,0070 \cdot x + 121,09$  – для бензойной кислоты;  $y = 0,0097 \cdot x + 133,46$  – для сорбиновой кислоты, где  $y$  – температура плавления, °С;  $x$  – скорость нагрева, К/мин.

Результаты определения температуры плавления бензойной и сорбиновой кислоты приведены в табл. 1.

Установлена экспериментальная температура плавления: 121,1 °С – для бензойной кислоты; 133,5 °С – для сорбиновой кислоты. Таким образом, экспериментально подтверждена близость экспериментальных температур плавления для материалов СО к теоретическим значениям: 122 °С – для бензойной кислоты; 134 °С – для сорбиновой кислоты.

В результате проведенных исследований на основе совокупности выявленных

признаков (сходства спектров, близость температур плавления к теоретическим) установлено, что исследуемые вещества являются бензойной и сорбиновой кислотами, соответственно.

## 2. Характеризация материалов-кандидатов в СО по массовой доле основного вещества косвенным методом «сто минус сумма примесей»

Массовую долю сорбиновой и бензойной кислот  $W_{ОВ}$ , %, рассчитывали по формуле

$$W_{ОВ} = 100 - (W_{РП} + W_{ПМПВ} + W_{СЗ} + W_{ЛОС}), \quad (1)$$

где  $W_{РП}$  – массовая доля родственных примесей, %;  $W_{ПМПВ}$  – массовая доля воды, %;  $W_{СЗ}$  – массовая доля суммы неорганических примесей, %;  $W_{ЛОС}$  – массовая доля легколетучих компонентов, отличных от воды, %.

Для разработки методик измерений массовой доли каждой группы примесей (родственные примеси, вода, неорганические примеси, легколетучие компоненты, отличные от воды) проводился анализ режимов проведения

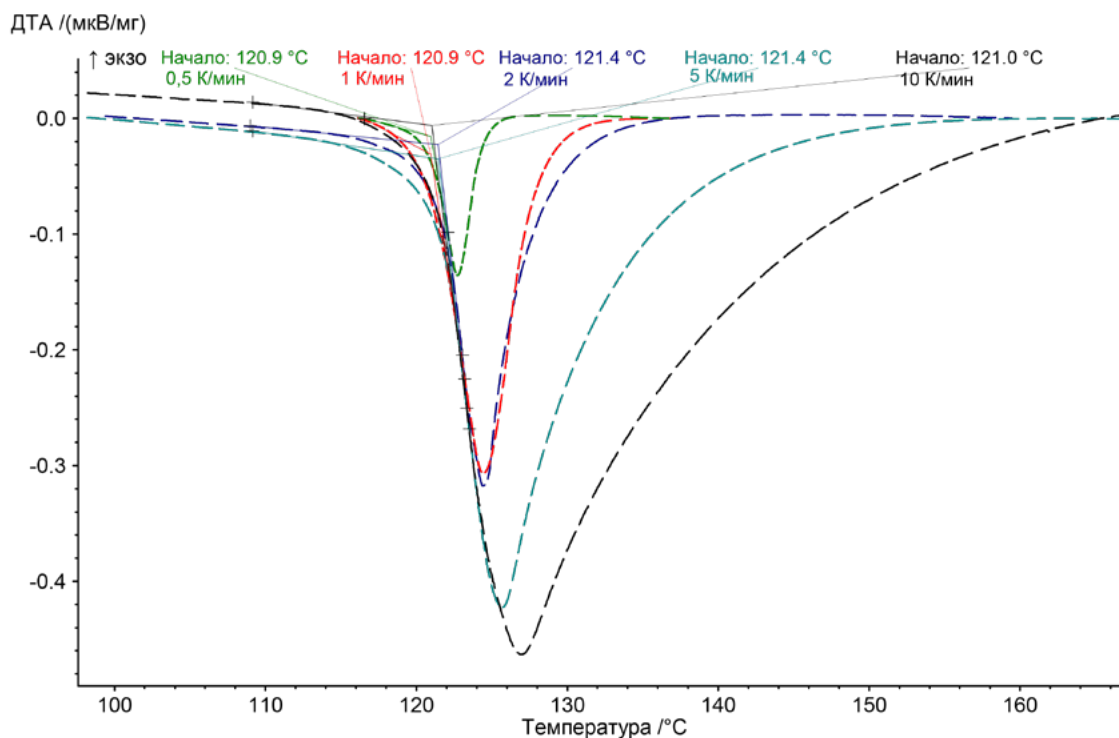


Рис. 2. Результаты определения температуры плавления бензойной кислоты при различных скоростях нагрева

Fig. 2. The results of determination of melting point of benzoic acid at different heating rates

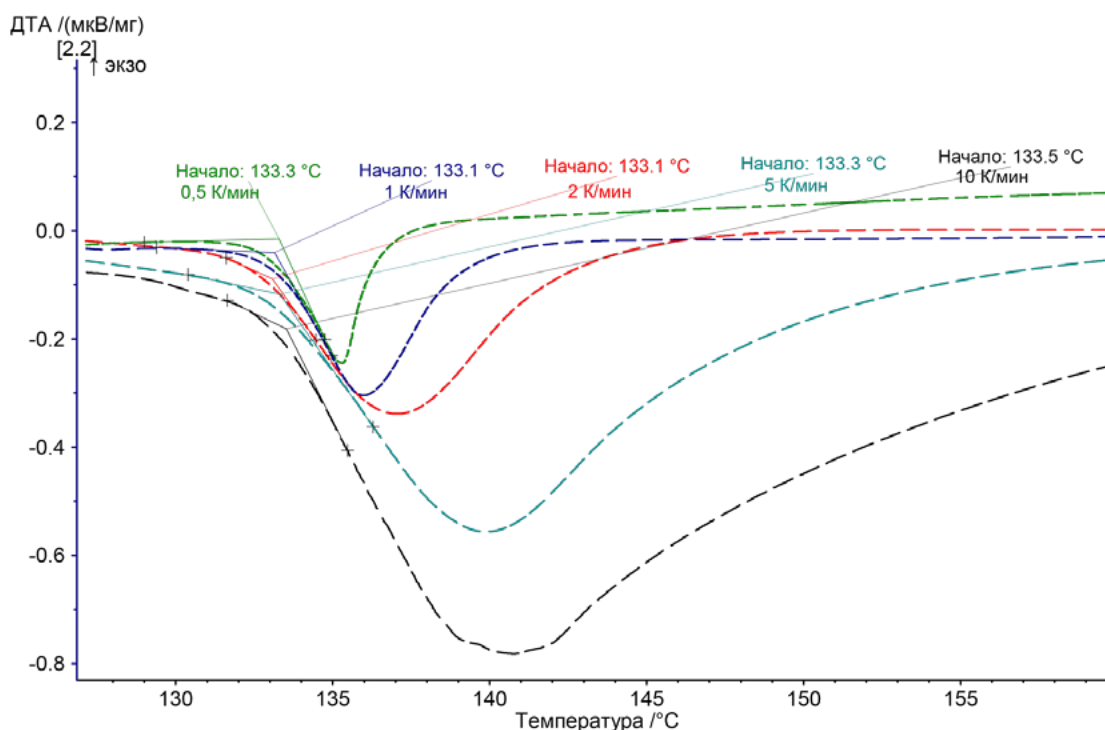


Рис. 3. Результаты определения температуры плавления сорбиновой кислоты при различных скоростях нагрева

Fig. 3. The results of determination of the melting point of sorbic acid at different heating rates

Таблица 1. Результаты определения температуры плавления

Table 1. The results of melting point determination

| Наименование кислоты | Температура плавления экспериментальная, °C | Температура плавления теоретическая, °C * |
|----------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Бензойная кислота    | 121,1                                       | 122                                       |
| Сорбиновая кислоты   | 133,5                                       | 134                                       |

\* National Library of Medicine [website]. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> (Accessed: 20.09. 2024).

измерений, представленных в стандартизованных методиках измерений, фармакопейных статьях, рекомендациях производителей оборудования и хроматографических колонок. Далее с целью повышения точности результатов измерений проводилась оптимизация параметров измерений.

### 2.1. Результаты измерений массовой доли воды

Результаты измерений массовой доли воды, полученные волюмометрическим титрованием по Карлу Фишеру на ГЭТ 173, приведены в табл. 2. Расширенная неопределенность

результатов измерений была оценена в соответствии с алгоритмом, приведенным в [22]. Дополнительно в табл. 2 представлены нормативные значения, установленные в фармакопейных статьях: ФС.2.1.0066.18 – для бензойной кислоты; ФС.2.1.0035.15 – для сорбиновой кислоты.

Согласно данным табл. 2, измеренные значения массовой доли воды в материалах СО не превышают значений, установленных в фармакопейных статьях.

Полученные значения массовой доли воды были учтены при расчете массовой доли основного вещества при характеристике СО.

Таблица 2. Результаты измерений массовой доли воды

Table 2. The results of water mass fraction measurements

| Наименование кислоты | Массовая доля воды, % | Абсолютная расширенная неопределенность ( $k=2$ ), % | Норматив по фармакопейной статье |
|----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------|
| Бензойная кислота    | 0,059                 | 0,009                                                | 0,7                              |
| Сорбиновая кислота   | 0,102                 | 0,004                                                | 1,0                              |

## 2.2. Результаты измерений массовой доли родственных примесей

С целью оптимизации параметров хроматографирования перед проведением измерений массовой доли схожих по строению примесей был проведен факторный эксперимент. За основу взят режим хроматографирования измерений, предложенный компанией Agilent для пищевых кислот, однако для адаптации методических параметров на используемом оборудовании необходимо было провести дополнительные исследования. Для этого изучали влияние температуры термостата колонок, скорости потока элюента, а также объема аликвоты, варьируя один из этих параметров при неизменности остальных. Получена серия хроматограмм исследуемой пробы при температуре колонок 20; 30; 40 °C; скорости потока 0,4; 0,6; 0,8 мл/мин; объеме аликвоты 3; 6; 9 мкл. Исследования проводились с целью поиска оптимальной воспроизводимости системы, разделения пиков в соответствии с формулами (2–4).

Полученные хроматограммы приведены на примере бензойной кислоты (рис. 4, 5, 6).

Выбор условий хроматографирования был продиктован необходимостью выполнения следующих требований:

1. прецизионность системы ( $RSD$ )  $\rightarrow \min$

$$RSD = \frac{100}{\bar{X}} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}; \quad (2)$$

2. асимметричность пиков  $S_s \rightarrow 1,5$

$$As = \frac{W_{0,05}}{2 \cdot f}; \quad (3)$$

3. разрешение между пиками  $R_s \rightarrow 1,5$

$$R_s = \frac{2 \cdot (t_{R_2} - t_{R_1})}{W_1 + W_2}, \quad (4)$$

где  $W_{0,05}$  – ширина пика на 5 % высоты;  $f$  – расстояние между перпендикуляром, опущенным

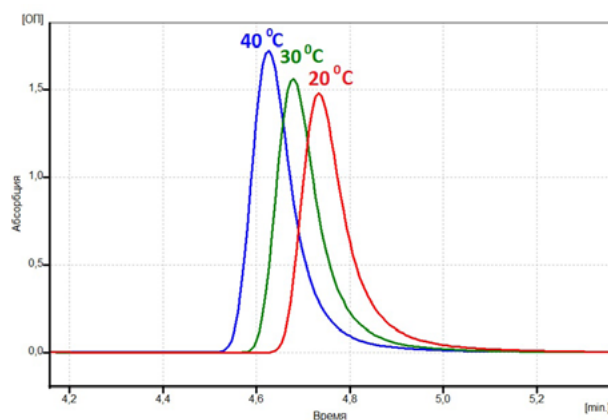


Рис. 4. Результаты варьирования температуры термостата колонок

Fig. 4. The results of varying the temperature of the column thermostat

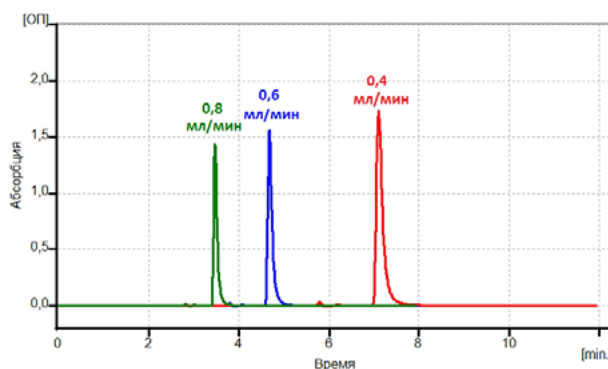


Рис. 5. Результаты варьирования скорости потока элюента

Fig. 5. The results of varying the eluent flow rate

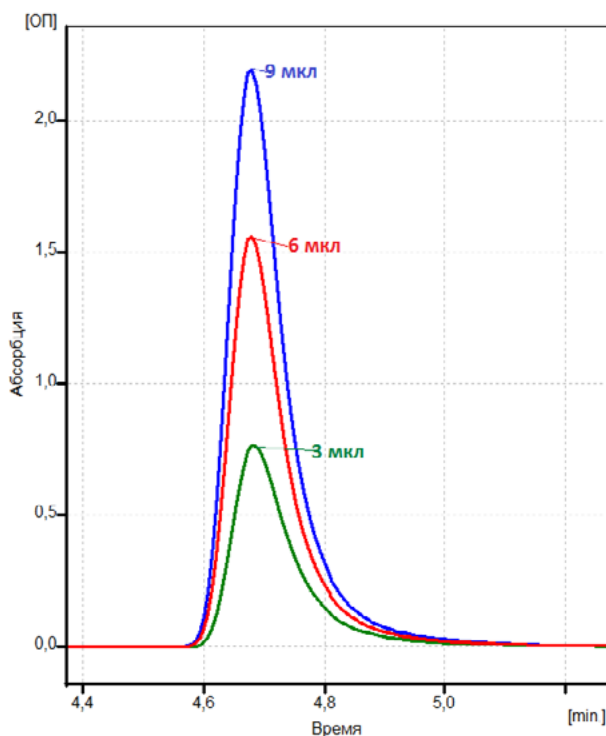


Рис. 6. Результаты варьирования объема аликвоты

Fig. 6. The results of varying the volume of aliquot

из вершины;  $t_{R1}$ ,  $t_{R2}$  – время удерживания; X – результаты измерений площади пиков.

В итоге предложен следующий режим хроматографирования для бензойной и сорбиновой кислот:

колонка – ZORBAX C8 (4,6 × 250) mm 5-мисрон;

подвижная фаза – ацетонитрил-буферный раствор 90:10;

режим элюирования – изократический;

температура термостата колонок – 30 °C;

скорость потока – 0,6 мл/мин;

объем аликвоты – 6 мкл;

детектор – ДМД, 210 нм.

Расчет массовой доли примесей осуществлялся методом внутренней нормализации, поэтому необходимо было проверить диапазон линейности детектора к основному компоненту в пяти порядках, чтобы подтвердить возможность обработки данных, полученных методом внутренней нормализации от 0,001 до 100 %.

С целью подтверждения линейности детектора в пяти порядках проводили хроматографирование растворов бензойной и сорбиновой кислот с массовыми концентрациями 0,000 1; 0,001; 0,01; 0,1; 1,0 мг/см<sup>3</sup> (рис. 7).

На примере растворов бензойной кислоты (рис. 7):

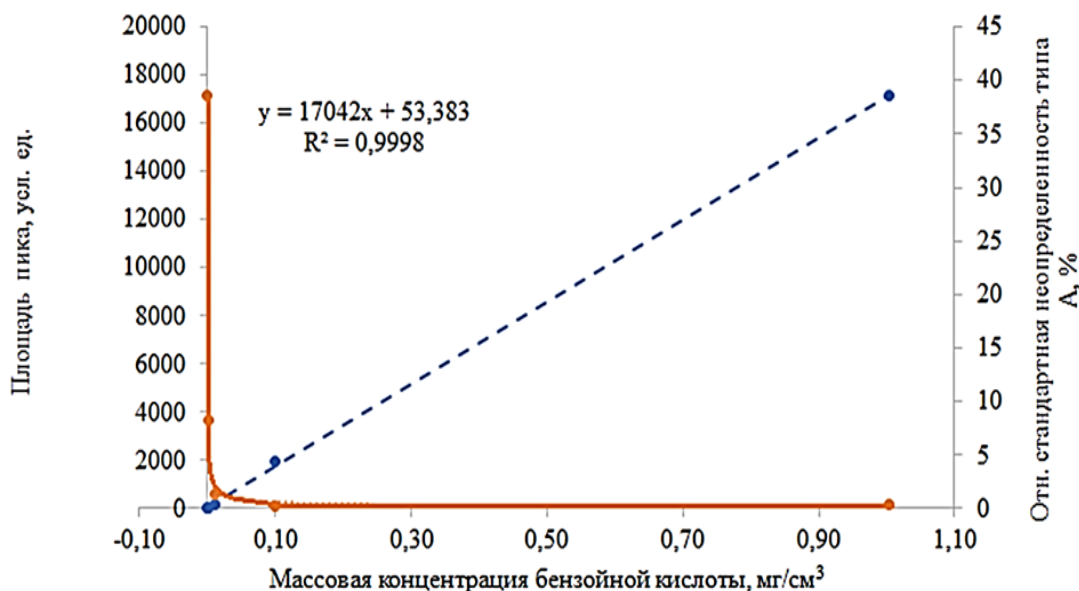


Рис. 7. Зависимость площади пика от массовой концентрации бензойной кислоты (пунктирная линия) и зависимость относительной стандартной неопределенности типа A от массовой концентрации раствора бензойной кислоты (сплошная линия)

Fig. 7. The dependence of the peak area on the mass concentration of benzoic acid (dashed line) and the dependence of the relative standard uncertainty of type A on the mass concentration of the benzoic acid solution (solid line)

а) показана линейность детектора (коэффициент регрессии 0,999 8) при исследовании растворов с концентрациями, различающимися на несколько порядков;

б) отмечено, что при увеличении массовой концентрации уменьшается относительная стандартная неопределенность типа А;

в) выявлено, что резкое уменьшение стандартной неопределенности типа А происходит при концентрации исследуемого раствора 0,1 мг/см<sup>3</sup>, при этом дальнейшее увеличение массовой концентрации раствора бензойной кислоты не приводит к уменьшению разброса результатов измерений.

Кроме того, было установлено, что при массовых концентрациях исследуемых растворов свыше 0,1 мг/см<sup>3</sup> на хроматограммах происходит искажение формы основного пика, повышение его асимметричности. Поэтому в качестве раствора для исследования количественного содержания родственных примесей был выбран раствор с массовой концентрацией, равной 0,1 мг/см<sup>3</sup>.

Далее приведены: хроматограмма бензойной кислоты (рис. 8); результаты измерений массовой доли родственных примесей (табл. 3); бюджет неопределенности на примере бензойной кислоты (табл. 4).

Таблица 3. Результаты измерений массовой доли родственных примесей бензойной кислоты

Table 3. The measurement results of the mass fraction of related impurities of benzoic acid

| Пик 1          |                    | Пик 2          |                    | Пик 3          |                    |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|
| <i>t</i> , мин | <i>S</i> , мОП · с | <i>t</i> , мин | <i>S</i> , мОП · с | <i>t</i> , мин | <i>S</i> , мОП · с |
| 4,673          | 17 748,838         | 5,993          | 0,978 1            | 6,200 0        | 3,357 7            |
| 4,673          | 17 206,488         | 6,007          | 1,197              | 6,200 0        | 3,382 3            |
| 4,673          | 17 676,575         | 6,000          | 1,248              | 6,200 0        | 3,331 7            |
| 4,673          | 17 089,337 4       | 6,000          | 1,099 5            | 6,193 0        | 3,210 4            |

| Пик 4          |                    | Пик 5          |                    | Пик 6          |                    | <i>W</i> , % |
|----------------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|--------------|
| <i>t</i> , мин | <i>S</i> , мОП · с | <i>t</i> , мин | <i>S</i> , мОП · с | <i>t</i> , мин | <i>S</i> , мОП · с |              |
| 6,500 0        | 0,496 6            | 6,693 0        | 3,835 3            | 7,973 0        | 20,547 0           | 0,164 3      |
| 6,520 0        | 0,996 8            | 6,693 0        | 4,391 0            | 7,973 0        | 20,105 0           | 0,174 5      |
| 6,507 0        | 0,492 1            | 6,693 0        | 3,980 6            | 7,973 0        | 20,225 0           | 0,165 4      |
| 6,520 0        | 0,449 2            | 6,693 0        | 3,442 8            | 7,973 0        | 20,401 7           | 0,167 1      |

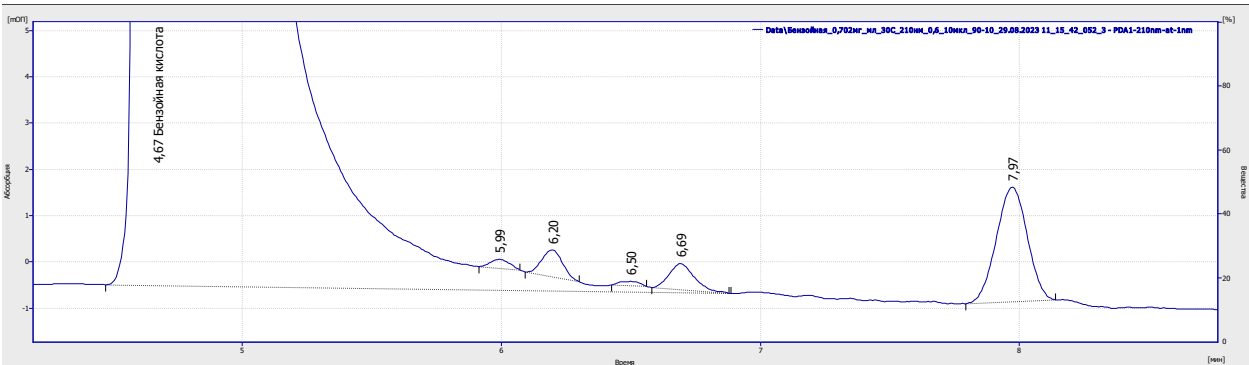


Рис. 8. Пример хроматограммы бензойной кислоты (увеличение)  
Fig. 8. An example of a benzoic acid chromatogram (magnification)

Таблица 4. Бюджет неопределенности результатов измерений массовой доли родственных примесей бензойной кислоты

Table 4. Uncertainty budget of the measurement results of the mass fraction of related impurities of benzoic acid

| Источник                                                             | Оценка       | Ед. изм. | $u_i$     | Коэф. чувств. $c_i$  | Закон распр. | Число степ. свободы, $\nu_i$ | $c_i u_i$            | $c_i^2 u_i^2$       |
|----------------------------------------------------------------------|--------------|----------|-----------|----------------------|--------------|------------------------------|----------------------|---------------------|
| Повтор.                                                              | <b>0,168</b> | %        | 0,002 29  | 1                    | N            | 3                            | $2,3 \cdot 10^{-3}$  | $5,2 \cdot 10^{-6}$ |
| S1                                                                   | 17430,310    | мОП · с  | 330,890 6 | $-9,6 \cdot 10^{-6}$ | N            | 3                            | $-3,2 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-5}$ |
| S2                                                                   | 1,131        | мОП · с  | 0,118 8   | $5,7 \cdot 10^{-3}$  | N            | 3                            | $6,8 \cdot 10^{-4}$  | $4,6 \cdot 10^{-7}$ |
| S3                                                                   | 3,321        | мОП · с  | 0,076 3   | $5,7 \cdot 10^{-3}$  | N            | 3                            | $4,4 \cdot 10^{-4}$  | $1,9 \cdot 10^{-7}$ |
| S4                                                                   | 0,609        | мОП · с  | 0,259 6   | $5,7 \cdot 10^{-3}$  | N            | 3                            | $1,5 \cdot 10^{-3}$  | $2,2 \cdot 10^{-6}$ |
| S5                                                                   | 3,912        | мОП · с  | 0,391 7   | $5,7 \cdot 10^{-3}$  | N            | 3                            | $2,2 \cdot 10^{-3}$  | $5,0 \cdot 10^{-6}$ |
| S6                                                                   | 20,320       | мОП · с  | 0,194 5   | $5,7 \cdot 10^{-3}$  | N            | 3                            | $1,1 \cdot 10^{-3}$  | $1,2 \cdot 10^{-6}$ |
| Стандартная неопределенность типа A, $u_A$ , %                       |              |          |           |                      |              |                              |                      | 0,002 29            |
| Стандартная неопределенность типа B, $u_B$ , %                       |              |          |           |                      |              |                              |                      | 0,004 38            |
| Суммарная стандартная неопределенность, $u_C$ , %                    |              |          |           |                      |              |                              |                      | 0,004 95            |
| Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k=2$ , $U$ , % |              |          |           |                      |              |                              |                      | <b>0,010</b>        |

По результатам проведенных измерений массовая доля родственных примесей в бензойной кислоте составила  $(0,168 \pm 0,010)\%$ .

На хроматограмме исследуемого раствора сорбиновой кислоты пиков, соответствующих родственным примесям, в пределах чувствительности используемого метода измерений выявлено не было. Массовая доля родственных примесей в сорбиновой кислоте была принята равной  $(0,00 \pm 0,04)\%$ .

### 2.3. Результаты измерений неорганических примесей

Суммарное значение массовых долей всех обнаруженных металлов для бензойной кислоты составляет  $(0,000\,71 \pm 0,000\,05)\%$ . Суммарное значение массовых долей всех обнаруженных металлов для сорбиновой кислоты составляет  $(0,000\,8 \pm 0,000\,5)\%$ .

### 2.4. Результаты идентификации и измерений массовой доли легколетучих примесей, отличных от воды

На хроматограммах равновесного пара над материалами-кандидатами для создания

СО, полученного при различных температурных программах (режимы а, б и с в соответствии со статьей 467 «Остаточные растворители» Фармакопеи США [25]), хроматографических пиков, в том числе пиков, соответствующих остаточным органическим растворителям и другим легколетучим соединениям, в пределах чувствительности используемого метода измерений выявлено не было.

По результатам проведенных измерений массовая доля легколетучих компонентов в бензойной и сорбиновой кислоте принята равной  $(0,00 \pm 0,04)\%$ .

### 2.5. Результаты измерений массовой доли основного вещества методом массового баланса

Установлено, что массовая доля основного вещества, полученная косвенным методом «сто минус сумма примесей», составила:  $(99,77 \pm 0,04)\%$  – в бензойной кислоте;  $(99,89 \pm 0,06)\%$  – в сорбиновой кислоте.

Прослеживаемость результатов измерений массовой доли основного вещества, полученных методом «сто минус сумма примесей»,



реализуются до ГЭТ 208. ГВЭТ 208–1 прошел процедуру первичной аттестации, в результате которой среди прочих получил компетенцию выполнять весь комплекс работ по оценке чистоты органических кислот (сорбиновой, бензойной, лимонной, винной, яблочной, глутаминовой, фумаровой), а также в части аттестации чистых органических веществ с низкой полярностью ( $\log K_{ow}$  от минус 8,0 до минус 2,0) и молекулярной массой до 300 а. е. м. [18].

### 3. Подтверждение значения массовой доли основного вещества прямым методом

Схема получения результатов измерений массовой доли основного вещества и полученные значения прямым методом с указанием прослеживаемости результатов измерений приведена на рис. 9.

Для сравнения результатов измерений, полученных прямым и косвенным методами, использован алгоритм, описанный в [28].

Рассчитывали абсолютное расхождение результатов измерений массовой доли основного вещества, полученных косвенным и прямым методами, по формуле

$$\Delta = W_{OB(ГВЭТ208-1)} - W_{OB(ГВЭТ176-1)} \leq R, \quad (5)$$

где  $W_{OB(ГВЭТ208-1)}$  – результат, полученный косвенным методом, %;  $W_{OB(ГВЭТ176-1)}$  – результат, полученный прямым методом, %.

Полученное расхождение не превышает норматив  $R$ , рассчитанный по формуле

$$R = \sqrt{U_{ГВЭТ208-1}^2 + U_{ГВЭТ176-1}^2}, \quad (6)$$

где  $U_{ГВЭТ208-1}$  – расширенная неопределенность результата, полученного косвенным методом, %;  $U_{ГВЭТ176-1}$  – расширенная неопределенность результата, полученного прямым методом, %.

Далее рассчитывали отклонение от среднего арифметического значения и его расширенную неопределенность по формулам

$$d_i = W_i - \bar{W}, \quad (7)$$

$$U(d_i) = 2 \cdot \sqrt{u_c^2(W_i) + u_c^2(\bar{W})}, \quad (8)$$

где  $\bar{W}$  – среднеарифметическое значение, рассчитанное по результатам, полученным прямым и косвенным методами, %;  $W_i$  – результат, полученный каждым методом, %.

Приведем итоги сравнения результатов косвенного и прямого метода (рис. 10).



Рис. 9. Схема получения результатов измерений титриметрическим методом

Fig. 9. The scheme for obtaining measurement results using the titrimetric method

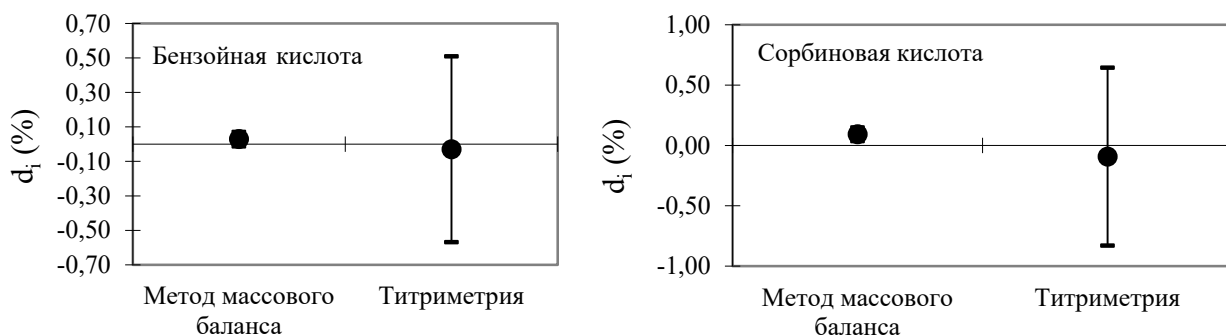


Рис. 10. Сравнение результатов измерений, полученных прямым и косвенным методами измерений

Fig. 10. Comparison of measurement results obtained by direct and indirect measurement methods

По результатам расчета для массовой доли основного вещества в бензойной и сорбиновой кислотах, полученных прямым и косвенным методами, выполняется условие

$$d_i \leq U(d_i). \quad (9)$$

Следовательно, результаты измерений прямым и косвенным методами измерений с учетом соответствующих неопределенностей являются согласованными.

#### 4. Исследование однородности и стабильности материалов-кандидатов в СО

Измерения массовой доли основного вещества при исследовании однородности и стабильности материалов-кандидатов в СО выполнены косвенным методом «сто минус сумма примесей».

##### 4.1. Оценка неоднородности материалов-кандидатов в СО

Проведена методом однофакторного дисперсионного анализа с использованием 6 экземпляров с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35–2015<sup>18</sup> (табл. 5).

Установлено, что межэкземплярная неоднородность превышает внутриэкземплярную неоднородность. Следовательно, стандартная неопределенность от неоднородности материалов-кандидатов в СО должна быть учтена при оценке расширенной неопределенности аттестованного значения СО.

<sup>18</sup> ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

##### 4.2. Оценка нестабильности материалов-кандидатов в СО

Проведена методом классического старения с учетом положений ГОСТ ISO Guide 35–2015. Срок исследования нестабильности при температуре окружающего воздуха от 4 до 25 °С, равный половине предполагаемого срока годности, составил 6 месяцев. Результаты обработаны методом регрессионного анализа (табл. 6).

В соответствии с данными табл. 6, неопределенность, связанная с наклоном  $s(b_1)$ , не превышает доверительный интервал  $t_{0,95;(n-2)} \cdot s(b_1)$ , т. е. наклон не значим. Следовательно, нестабильность не наблюдается. Однако стандартная неопределенность от нестабильности СО должна быть учтена при оценке расширенной неопределенности аттестованного значения СО.

#### Выводы

Установленные в ходе работы метрологические характеристики СО объединены в табл. 7.

Разработанные СО внесены в реестр утвержденных типов стандартных образцов под номерами ГСО 12297–2023 (бензойная кислота) и ГСО 12298–2023 (сорбиновая кислота). Далее объединены нормированные метрологические характеристики (табл. 8).

Предназначение СО: а) хранение и передача единицы величины «массовая доля компонента», воспроизводимой ГЭТ 208; б) аттестация методик измерений; в) контроль точности результатов измерений массовой доли бензойной и сорбиновой кислот как основного компонента в сырье и составе пищевых продуктов, продовольственного сырья и фармацевтических препаратов. СО могут использоваться для проверки, калибровки, установления и контроля

Таблица 5. Результаты оценивания неоднородности материалов-кандидатов в СО  
 Table 5. The assessment results of heterogeneity of candidate materials for RMs

| Наименование СО               | Аттестуемая характеристика       | MSwithin (%)* | MSamong (%)** | Стандартная неопределенность от неоднородности материала СО, % |
|-------------------------------|----------------------------------|---------------|---------------|----------------------------------------------------------------|
| СО состава бензойной кислоты  | Массовая доля бензойной кислоты  | 0,002 1       | 0,028         | 0,081                                                          |
| СО состава сорбиновой кислоты | Массовая доля сорбиновой кислоты | 0,002 4       | 0,030         | 0,084                                                          |

Примечания. \* MSwithin – средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений внутри одного экземпляра. \*\* MSamong – средние квадраты отклонений средних результатов между экземплярами.

Таблица 6. Результаты оценивания нестабильности материалов-кандидатов в СО  
 Table 6. The assessment results of instability of candidate materials for RM

| Номер экз. СО                                                               | Месяц исследования | Результаты измерений массовой доли бензойной кислоты, % | Результаты измерений массовой доли сорбиновой кислоты, % |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| 1                                                                           | 0                  | 99,74                                                   | 99,86                                                    |
| 2                                                                           | 1                  | 99,78                                                   | 99,89                                                    |
| 3                                                                           | 2                  | 99,71                                                   | 99,82                                                    |
| 4                                                                           | 3                  | 99,81                                                   | 99,89                                                    |
| 5                                                                           | 4                  | 99,69                                                   | 99,81                                                    |
| 6                                                                           | 5                  | 99,73                                                   | 99,83                                                    |
| 7                                                                           | 6                  | 99,71                                                   | 99,8                                                     |
| Коэффициент $b_1$                                                           |                    | -0,007 9                                                | -0,010 6                                                 |
| Коэффициент $b_0$                                                           |                    | 99,76                                                   | 99,87                                                    |
| Стандартное отклонение точек от линии $s$                                   |                    | 0,047                                                   | 0,034                                                    |
| Неопределенность, связанная с наклоном $s(b_1)$                             |                    | 0,010 8                                                 | 0,007 9                                                  |
| Критерий Стьюдента для $n-2$ степеней свободы и $P=0,95$ , $t_{0,95;(n-2)}$ |                    | 2,776                                                   | 2,776                                                    |
| Доверительный интервал $t_{0,95;(n-2)} \cdot s(b_1)$                        |                    | 0,030                                                   | 0,022                                                    |
| Заключение                                                                  |                    | Наклон не значим                                        | Наклон не значим                                         |
| Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности, %            |                    | 0,13                                                    | 0,09                                                     |

Таблица 7. Результаты оценивания метрологических характеристик СО

Table 7. The assessment results of metrological characteristics of RMs

| Наименование характеристики                                                  | Бензойная кислота | Сорбиновая кислота |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------|--------------------|
| Аттестованное значение, %                                                    | 99,77             | 99,89              |
| Стандартная неопределенность от характеристики, %                            | 0,06              | 0,06               |
| Стандартная неопределенность от неоднородности, %                            | 0,081             | 0,084              |
| Стандартная неопределенность от долговременной нестабильности, %             | 0,13              | 0,09               |
| Стандартная неопределенность от кратковременной нестабильности, %            | 0,04              | 0,12               |
| Суммарная стандартная неопределенность, %                                    | 0,16              | 0,18               |
| Расширенная неопределенность аттестованного значения ( $k=2$ , $P=0,95$ ), % | 0,33              | 0,37               |

Таблица 8. Нормированные метрологические характеристики ГСО 12297–2023 и ГСО 12298–2023

Table 8. Standardized metrological characteristics of GSO 12297–2023 and GSO 12298–2023

| Номер ГСО      | Аттестуемая характеристика       | Интервал допускаемых аттестованных значений, % | Границы допускаемых значений абсолютной погрешности при $P=0,95$ , % | Допускаемое значение абсолютной расширенной неопределенности при $k=2$ , $P=0,95$ , % |
|----------------|----------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| ГСО 12297–2023 | Массовая доля бензойной кислоты  | от 95,00 до 100,00                             | $\pm 0,50$                                                           | 0,50                                                                                  |
| ГСО 12298–2023 | Массовая доля сорбиновой кислоты | от 95,00 до 100,00                             | $\pm 0,50$                                                           | 0,50                                                                                  |

стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики, проведения испытаний в целях утверждения типа средств измерений.

### Заключение

Результатом исследований стала разработка СО состава бензойной кислоты ( $C_7H_6O_2$  СО УНИИМ) ГСО 12297–2023, СО состава сорбиновой кислоты ( $C_6H_8O_2$  СО УНИИМ) ГСО 12298–2023 с аттестованным значением массовой доли основного вещества с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 208. Использование для характеристики международно признанного подхода «сто минус сумма примесей», реализованного на оборудовании из состава государственных первичных

и вторичных эталонов ГЭТ 173, ГЭТ 176, ГВЭТ 208–1, оптимизация параметров проведения измерений позволило обеспечить точность разработанных СО в четыре раза по сравнению с существующими аналогами.

Полученная в ходе исследования согласованность результатов измерений прямым и косвенным методами измерений демонстрирует применимость СО для метрологического обеспечения как хроматографических методик измерений (ГОСТ 33332–2015, ГОСТ 33809–2016, ГОСТ ISO 9231–2015, ГОСТ 34882–2022), используемых в пищевой промышленности, так и титриметрических методик, применяемых для оценивания чистоты фармацевтических субстанций ФС.2.1.0066.18, ФС.2.1.0035.15.

В настоящее время продолжают исследования по разработке СО состава органических кислот, требования к которым установлены в технических регламентах Таможенного и Евразийского экономических союзов.

**Вклад соавторов:** Все авторы внесли свой вклад в концепцию и дизайн исследования. Крашенинина М. П. – разработка замысла исследования, разработка методологии, обработка экспериментальных данных, написание чернового варианта статьи; Шохина О. С. – работа с источниками литературы, проведение исследовательских работ, подготовка визуальных материалов; Макарова С. Г. – проведение исследовательских работ; Голынец О. С. – курирование данных, формулировка выводов; Сергеева А. С. – работа с источниками литературы, проверка и редакция текста статьи.

**Contribution of the authors:** All authors contributed to the concept and design of the study. Krasheninina M. P. – development of the research concept, development of the methodology, processing of the experimental data, preparation of the draft; Shokhina O. S. – work with literature sources, research work, preparation of visual materials; Makarova S. G. – research work; Golynets O. S. – data curation, formulation of conclusions; Sergeeva A. S. – work with literature sources, revision of the text.

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Работа

выполнена в рамках диссертационного исследования «Совершенствование метрологического обеспечения измерений содержания белковых соединений, органических кислот в пищевых продуктах».

**Conflict of interest:** The authors declare no conflict of interest. The work was carried out as part of the dissertation research «Improvement of the metrological support for measuring the content of protein compounds, organic acids in food products».

**Финансирование:** Исследование выполнено при финансировании по Государственному контракту № 120–38/2023 на выполнение опытно-конструкторской работы по теме «Разработка и выпуск новых комплексов стандартных образцов и мер для обеспечения единства измерений по приоритетным направлениям в целях технологического суверенитета Российской Федерации» (шифр ОКР «Суверенитет») от 17 мая 2023 г.

**Funding:** The study was carried out with funding under State Contract No. 120–38/2023 dated May 17, 2023 for the performance of research and development under the following topic: «Development and production of new complexes of reference standards and measures to ensure the uniformity of measurements in the priority areas for the purposes of securing technological sovereignty of the Russian Federation» (R&D code: «Sovereignty»).

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Применение подвижных фаз с ион-парными реагентами для разделения смесей бензойной и сорбиновой кислот / А. С. Осипов [и др.] // Вестник Научного центра экспертизы средств медицинского применения. Регуляторные исследования и экспертиза лекарственных средств. 2012. № 3. С. 11–13.
2. Olmo A. D., Calzada J., Nuñez M. Benzoic acid and its derivatives as naturally occurring compounds in foods and as additives: Uses, exposure, and controversy // Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 2017. Vol. 57, Iss. 14. P. 3084–3103. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087964>
3. Luca C. D., Passi S., Quattrucci E. Simultaneous determination of sorbic acid, benzoic acid and parabens in foods: a new gas chromatography-mass spectrometry technique adopted in a survey on Italian foods and beverages // Food Additives & Contaminants. 1995. Vol. 12, Iss. 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1080/02652039509374273>
4. Effect of coated-benzoic acid on growth performance, immunity, and intestinal functions in weaned pigs challenged by enterotoxigenic Escherichia coli / J. Qi [et al.] // Frontiers in Veterinary Science. 2024. Vol. 11. P. 1430696. <https://doi.org/10.3389/fvets.2024.1430696>
5. Determining food safety in canned food using fuzzy logic based on sulphur dioxide, benzoic acid and sorbic acid concentration / N. R. Mavani [et al.] // Heliyon. 2024. Vol. 10, Iss. 4. P. e26273. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e26273>
6. Morgan M. E., Lui K., Anderson B. D. Microscale titrimetric and spectrophotometric methods for determination of ionization constants and partition coefficients of new drug candidates // Journal of Pharmaceutical Science. 1998. Vol. 87, Iss. 2. P. 238–245. <https://doi.org/10.1021/js970057s>



7. Simultaneous 2nd order derivative spectrophotometric determination of sorbic and benzoic acids in soft drinks // *J. C. Castro* [et al.] // *Analytical Letter*. 1992. Vol. 25, Iss. 12. P. 2357–2376.
8. *Maxstadt J. J., Karasz A. B.* Rapid spectrophotometric method for the determination of sorbic acid in fresh dairy products // *Association of Official Analytical Chemists*. 1972. Vol. 55, Iss. 1. P. 7–8.
9. *Bui L. V., Cooper C.* Reverse-phase liquid chromatographic determination of benzoic and sorbic acids in foods // *Association of Official Analytical Chemists*. 1987. Vol. 70, Iss. 5. P. 892–896.
10. *Elsayed M. G. M. H., Gomaa A. M., Elhassan A. E. F. A.* Determination of sorbic acid and benzoic acid using reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) in different food commodities // *Pharm Analysis & Quality Assurance*. 2017. № 3. P. 1–5.
11. Simultaneous determination of sorbic and benzoic acids in commercial juices using the PLS-2 multivariate calibration method and validation by high performance liquid chromatography / *V. A. Lozano* [et al.] // *Talanta*. 2007. Vol. 73, Iss. 2. P. 282–286. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.041>
12. *Destanoğlu O.* Simultaneous determination of benzoic acid and sorbic acid in non-alcoholic beverages by a validated HS-GC–MS method with reduced waste // *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2023. Vol. 40, Iss. 7. P. 812–823. <https://doi.org/10.1080/19440049.2023.2224891>
13. Simultaneous determination of benzoic acid, sorbic acid, and propionic acid in fermented food by headspace solid-phase microextraction followed by GC-FID / *N. Tungkijanansin* [et al.] // *Food Chem*. 2020. Vol. 329. P. 127161. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127161>
14. Simultaneous determination of dehydroacetic acid, benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and ethylparaben in foods by high-performance liquid chromatography / *J. S. So* [et al.] // *Food Science and Biotechnology*. 2023. Vol. 32, Iss. 9. P. 1173–1183. <https://doi.org/10.1007/s10068-023-01264-7>
15. Determination of sorbate and benzoate in beverage samples by capillary electrophoresis. Optimization of the method with inspection of ionic mobilities / *A. C. O. Costa* [et al.] // *Journal of Chromatography*. 2008. Vol. 1204, Iss. 1. P. 123–127. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.07.075>
16. Online preconcentration in capillary electrophore with contactless conductivity detection for sensitive determination of sorbic and benzoic acids in soy sauce / *R. Wei* [et al.] // *Talanta*. 2011. Vol. 83, Iss. 5. P. 1487–1490. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.036>
17. Minutes from the fifth meeting (February 1998) of the Consultative Committee on the Quantity of Material (CCQM) of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Sèvres: France, 1998.
18. *Мухеева А. Ю., Крылов А. И.* Прослеживаемость в органическом анализе. Часть 1. Эквивалентность национальных и международных эталонов // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2020. Т. 16, № 3. С. 5–21. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-5-21>
19. *Мухеева А. Ю., Ткаченко И. Ю., Крылов А. И.* Прослеживаемость в органическом анализе. Часть 2. Государственный первичный эталон в области органического анализа ГЭТ 208: границы компетенции и сферы применения // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2023. Т. 19, № 5. С. 7–33. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-7-33>
20. Methods for the SI-traceable value assignment of the purity of organic compounds (IUPAC Technical Report) / *S. Westwood* [et al.] // *Pure and applied Chemistry*. 2023. Vol. 95, Iss. 1. P. 1–77. <https://doi.org/10.1515/pac-2020-0804>
21. Эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в составе государственного первичного эталона ГЭТ 173 / *М. Ю. Медведевских* [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84, № 6. С. 63–69. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-6-63-68>
22. Создание эталонов сравнения для реализации Государственной поверочной схемы средств измерений содержания воды / *М. Ю. Медведевских* [и др.] // *Измерительная техника*. 2019. № 6. С. 3–10. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2019-6-3-10>
23. *Шохина О. С., Медведевских М. Ю., Сергеева А. С.* Альтернативные способы определения воды и остаточных органических растворителей в фармацевтических субстанциях // *Аналитика*. 2022. Т. 12, № 5. С. 360–369. <https://doi.org/10.22184/2227-572X.2022.12.5.360.369>
24. Разработка Государственного вторичного эталона и стандартных образцов состава на основе жидкостной и газовой хроматографии / *О. С. Шохина* [и др.] // *Стандартные образцы*. 2017. Т. 13, № 1. С. 9–26. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2017-13-1-9-26>
25. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. Том III. М.: ФЭМБ, 2018. 1924 с.
26. Создание стандартного образца состава аскорбиновой кислоты / *М. П. Крашенинина* [и др.] // *Измерительная техника*. 2020. № 4. С. 57–65. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2020-4-57-65>
27. *Крашенинина М. П.* Разработка государственного вторичного эталона и стандартных образцов для повышения достоверности контроля азота в пищевых продуктах и активного хлора в питьевой воде : спец. 05.11.15. «Метрология и метрологическое обеспечение» : автореферат дисс. на соискание степени канд. техн. наук / М. П. Крашенинина; ФГУП «УНИИМ», ФГАОУ «УрФУ им. первого Президента России Б. Н. Ельцина».



Екатеринбург, 2015. Место защиты: ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

URL: <https://viewer.rsl.ru/ru/rsl01006645465?page=1&rotate=0&theme=white> (дата обращения: 20.09.2024).

28. CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and associated Degrees of Equivalence. Version: 10. Date: 2013-04-12 // Bureau International des Poids et Mesures.

URL: <https://www.bipm.org/documents/20126/28430045/working-document-ID-5794/49d366bc-295f-18ca-c4d3-d68aa54077b5>

## REFERENCES

1. Osipov A. S., Nechaeva E. B., Pobedin O. A., Truhacheva L. A. The use of mobile phases with ion-pairing reagents for separation of mixtures of benzoic and sorbic acids. *The Bulletin of the Scientific Centre for Expert Evaluation of Medicinal Products. Regulatory Research and Medicine Evaluation*. 2012;(3):11–13. (In Russ.).
2. Olmo A. D., Calzada J., Nuñez M. Benzoic acid and its derivatives as naturally occurring compounds in foods and as additives: Uses, exposure, and controversy. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2017;57(14):3084–3103. <https://doi.org/10.1080/10408398.2015.1087964>
3. Luca C. D., Passi S., Quattrucci E. Simultaneous determination of sorbic acid, benzoic acid and parabens in foods: a new gas chromatography-mass spectrometry technique adopted in a survey on Italian foods and beverages. *Food Additives & Contaminants*. 1995;12(1):1–7. <https://doi.org/10.1080/02652039509374273>
4. Qi J., Yu B., Hu Y., Luo Y., Zheng P., Mao X. et al. Effect of coated-benzoic acid on growth performance, immunity, and intestinal functions in weaned pigs challenged by enterotoxigenic *Escherichia coli*. *Frontiers in Veterinary Science*. 2024;11:1430696. <https://doi.org/10.3389/fvets.2024.1430696>
5. Mavani N. R., Ali J. M., Hussain M. A., Rahman N. Abd., Hashim H. Determining food safety in canned food using fuzzy logic based on sulphur dioxide, benzoic acid and sorbic acid concentration. *Heliyon*. 2024;10(4):e26273. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e26273>
6. Morgan M. E., Lui K., Anderson B. D. Microscale titrimetric and spectrophotometric methods for determination of ionization constants and partition coefficients of new drug candidates. *Journal of Pharmaceutical Science*. 1998;87(2):238–245. <https://doi.org/10.1021/js970057s>
7. Castro J. C., Delgado M. A., Sanchez M. J., Montelongo F. G. Simultaneous 2nd order derivative spectrophotometric determination of sorbic and benzoic acids in soft drinks. *Analytical letter*. 1992;25(12):2357–2376.
8. Maxstadt J. J., Karasz A. B. Rapid spectrophotometric method for the determination of sorbic acid in fresh dairy products. *Association of Official Analytical Chemists*. 1972;55(1):7–8.
9. Bui L. V., Cooper C. Reverse-phase liquid chromatographic determination of benzoic and sorbic acids in foods. *Association of Official Analytical Chemists*. 1987;70(5):892–896.
10. Elsayed M. G. M. H., Gomaa A. M., Elhassan A. E. F. A. Determination of sorbic acid and benzoic acid using reversed-phase high performance liquid chromatography (RP-HPLC) in different food commodities. *Pharm Analysis & Quality Assurance*. 2017;(3):1–5.
11. Lozano V. A., Camina J. M., Boeris M. S., Marchevsky E. J. Simultaneous determination of sorbic and benzoic acids in commercial juices using the PLS-2 multivariate calibration method and validation by high performance liquid chromatography. *Talanta*. 2007;73(2):282–286. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.03.041>
12. Destanoğlu O. Simultaneous determination of benzoic acid and sorbic acid in non-alcoholic beverages by a validated HS-GC-MS method with reduced waste. *Food Additives & Contaminants: Part A*. 2023;40(7):812–823. <https://doi.org/10.1080/19440049.2023.2224891>
13. Tungkijansin N., Alahmad W., Nhujak T., Varanusupakul P. Simultaneous determination of benzoic acid, sorbic acid, and propionic acid in fermented food by headspace solid-phase microextraction followed by GC-FID. *Food Chem*. 2020;329:127161. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127161>
14. So J. S., Lee S. B., Lee J. H., Nam H. S., Lee J. K. Simultaneous determination of dehydroacetic acid, benzoic acid, sorbic acid, methylparaben and ethylparaben in foods by high-performance liquid chromatography. *Food Science and Biotechnology*. 2023;32(9):1173–1183. <https://doi.org/10.1007/s10068-023-01264-7>
15. Costa A. C. O., Perfeito L. D. S., Tavares M. F. M., Micke G. A. Determination of sorbate and benzoate in beverage samples by capillary electrophoresis. Optimization of the method with inspection of ionic mobilities. *Journal of Chromatography*. 2008;1204(1):123–127. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2008.07.075>
16. Wei R., Li W., Yang L., Jiang Y., Xie T. Online preconcentration in capillary electrophore with contactless conductivity detection for sensitive determination of sorbic and benzoic acids in soy sauce. *Talanta*. 2011;83(5):1487–1490. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.036>
17. Minutes from the fifth meeting (February 1998) of the Consultative Committee on the Quantity of Material (CCQM) of the Bureau International des Poids et Mesures (BIPM). Sèvres. France: 1998.
18. Mikheeva A. Yu., Krylov A. I. Traceability in organic analysis. Report 1: Equivalence of the national and international measurement standards. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2020;16(3):5–21. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-5-21>

19. Mikheeva A. Yu., Tkachenko I. Yu., Krylov A. I. Traceability in organic analysis. Report 2. State primary standard in the field of organic analysis GET 208: limits of competence and scope of application. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(5):7–33. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-5-7-33>
20. Westwood S., Lippa K., Shimuzu Y., Lalerle B., Saito T., Duewer D. L. et al. Methods for the SI-traceable value assignment of the purity of organic compounds (IUPAC Technical Report). *Pure and applied Chemistry*. 2023;95(1):1–77. <https://doi.org/10.1515/pac-2020–0804>
21. Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S., Shokhina O. S. A reference installation based on thermo-gravimetric analysis with mass-spectrometric detection as a part of the state primary standard GET 173. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2018;84(6):63–70. (In Russ.). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-6-63-68>
22. Medvedevskikh M. Y., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P., Shokhina O. S. Creating reference standards for the implementation of the state verification scheme for water content measurement. *Measurement Techniques*. 2019;6:3–10. (In Russ.). <https://doi.org/10.1007/s11018-019-01649-3>
23. Shokhina O. S., Medvedevskikh M. Yu., Sergeeva A. S. Alternative methods for determination of water and residual organic solvents in pharmaceutical substances. *Analytics*. 2022;12(5):360–369. (In Russ.). <https://doi.org/10.22184/2227–572X.2022.12.5.360.369>
24. Shokhina O. S., Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P., Makarova S. G., Krylov A. I., Tkachenko I. Yu. et al. Development of the state secondary measurement standard and certified reference materials for composition on the basis of liquid and gas chromatography. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2017;13(1):9–26. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2017-13-1-9-26>
25. State Pharmacopoeia of the Russian Federation, XIV ed. Vol. III. Moscow: FEMB, 2018. 1924 p. (In Russ.).
26. Krasheninina M. P., Shokhina O. S., Sergeeva A. S., Tabatchikova T. N., Baranovskaya V. B., Karpov Y. A. Creation of certified reference material of ascorbic acid composition. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2020;4(4):57–65. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368–1025it.2020-4-57-65>
27. Krasheninina M. P. Development of state secondary measurement standard and reference materials to increase the reliability of nitrogen control in food products and active chlorine in drinking water. PhD (Eng.). sci. diss., FSUP UNIIM, FGAOU UrFU named after the first President of Russia B. N. Yeltsin. Available at: <https://viewer.rsl.ru/ru/rsl01006645465?page=1&rotate=0&theme=white> [Accessed 20 September 2024]. (In Russ.).
28. CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and associated Degrees of Equivalence. Version: 10. Date: 2013-04-12.

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Крашенинина Мария Павловна** – канд. техн. наук, ученый-хранитель ГЭТ 173, ученый-хранитель ГВЭТ 208–1, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4  
e-mail: [krasheninina\\_m@uniim.ru](mailto:krasheninina_m@uniim.ru)  
Researcher ID: B-8302–2019  
<https://orcid.org/0000-0003-3691-1124>

**Шохина Ольга Сергеевна** – помощник ученого-хранителя ГВЭТ 208–1, научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4  
e-mail: [shokhinaos@uniim.ru](mailto:shokhinaos@uniim.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-8008-1669>

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Maria P. Krasheninina** – Cand. Sci. (Eng.), Scientific Custodian of the GET 173, Scientific Custodian of the GVET 208–1, Senior Researcher of the laboratory for metrological support of moisture measurement and reference materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: [krasheninina\\_m@uniim.ru](mailto:krasheninina_m@uniim.ru)  
Researcher ID: B-8302–2019  
<https://orcid.org/0000-0003-3691-1124>

**Olga S. Shokhina** – Assistant Scientific Custodian of the GVET 208–1, Researcher of the laboratory for metrological support of moisture measurement and reference materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: [shokhinaos@uniim.ru](mailto:shokhinaos@uniim.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-8008-1669>

**Макарова Светлана Германовна** – помощник ученого-хранителя ГВЭТ 176–1, инженер лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4  
e-mail: makarovasg@uniim.ru

**Голынец Ольга Станиславовна** – ученый-хранитель ГВЭТ 176–1, и. о. заведующего лабораторией метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4  
e-mail: golynets\_olga@uniim.ru  
Researcher ID: ABD-7662–2021  
<https://orcid.org/0000-0002-6975-7744>

**Сергеева Анна Сергеевна** – канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4  
e-mail: sergeevaas@uniim.ru  
Researcher ID: AAE-7942–2021  
<https://orcid.org/0000-0001-8347-2633>

**Svetlana G. Makarova** – Assistant Scientific Custodian of the GVET 176–1, Engineer of the laboratory for metrological support of moisture measurement and reference materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: makarovasg@uniim.ru

**Olga S. Golynets** – Scientific Custodian of the GVET 176–1, Acting Head of the laboratory for metrological support of moisture measurement and reference materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: golynets\_olga@uniim.ru  
Researcher ID: ABD-7662–2021  
<https://orcid.org/0000-0002-6975-7744>

**Anna S. Sergeeva** – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the laboratory for metrological support of moisture measurement and reference materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: sergeevaas@uniim.ru  
Researcher ID: AAE-7942–2021  
<https://orcid.org/0000-0001-8347-2633>

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья  
УДК 006.91:641.14

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-57-75>



# Совершенствование Государственной первичной референтной методики измерений массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье

А. С. Сергеева  

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия  
 [sergeevaas@uniim.ru](mailto:sergeevaas@uniim.ru)

**Аннотация:** С целью обеспечения метрологической прослеживаемости измерений массовой доли жира в 2018 году была разработана, аттестована и утверждена Государственная первичная референтная методика измерений массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье (ГПРМИ). ГПРМИ распространяется на пробы молока сухого, сметаны, творога, сыра, мяса и мясных продуктов, сухих яичных продуктов, смеси молочной, каши зерновой, зерно-молочной, консервов для детского питания и устанавливает требования к процедуре измерений массовой доли жира экстракционно-гравиметрическим методом Рэнделла. В процессе применения ГПРМИ была выявлена необходимость расширения области ее применения.

Цель представленного в статье исследования – совершенствование ГПРМИ массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье. По ходу исследования выполнен анализ нормативных документов, определяющих требования к новым объектам измерений, диапазонам измерений и показателям точности. Установлены параметры измерений и их допускаемые пределы варьирования для новых объектов.

В результате совершенствования в область применения ГПРМИ включены молоко и сливки питьевые, молоко и сливки сгущенные, филе рыбное, мясо рыбы, включая фарш, хлебобулочные изделия, мучные кондитерские изделия, макаронные изделия, какао-порошок, шоколад, мука из зерновых культур, орехов, паста ореховая, в т. ч. арахисовая. Оценка показателей точности ГПРМИ проведена с использованием стандартных образцов утвержденного типа, пищевых продуктов и продовольственного сырья.

Разработанная процедура измерений обеспечивает запас по точности результатов измерений по ГПРМИ в сравнении со стандартизованными методиками измерений от двух до 25 раз в зависимости от объекта и диапазона измерений. В рамках проведения межлабораторных сличительных испытаний опробована процедура применения ГПРМИ для оценки правильности результатов измерений, полученных с использованием стандартизованных методик измерений.

В ходе проведения пилотных сличений КОOMET, а также анализа зарубежных стандартных образцов продемонстрирована эквивалентность ГПРМИ аналогичным методикам измерений иностранных государств. Показана применимость ГПРМИ для определения аттестованного значения массовой доли жира при характеристике стандартных образцов.

**Ключевые слова:** метрологическая прослеживаемость, первичная референтная методика измерений, массовая доля жира, метод Рэнделла, пищевые продукты

**Принятые сокращения:** ГПРМИ – Государственная первичная референтная методика измерений; ГСО – стандартный образец утвержденного типа; ИК спектроскопия – инфракрасная спектроскопия; МСИ – межлабораторные сличительные испытания; СО – стандартный образец; СКО – среднее квадратическое отклонение.

**Ссылка при цитировании:** Сергеева А. С. Совершенствование Государственной первичной референтной методики измерений массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 57–75. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-57-75>.

Статья поступила в редакцию 09.10.2024; одобрена после рецензирования 28.10.2024; принята к публикации 25.12.2024.

## MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

# Improvement of the State Primary Reference Measurement Procedure for the Determination of Mass Fraction of Fat Content in Food Products and Food Raw Materials

Anna S. Sergeeva  

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia  
 [sergeevaas@uniim.ru](mailto:sergeevaas@uniim.ru)

**Abstract:** In order to ensure metrological traceability of fat mass fraction measurements, the State Primary Reference Measurement Procedure (SPRMP) for the Determination of Mass Fraction of Fat in Food Products and Food Raw Materials was developed, certified and approved in 2018. The SPRMP applies to samples of milk powder, sour cream, cottage cheese, cheese, meat and meat products, dry egg products, milk mixtures, grain porridge, grain-milk mixtures, canned baby food and establishes requirements for the procedure for measuring the mass fraction of fat using the Randall extraction-gravimetric method. In the process of applying the SPRMP, the need to expand the scope of its application was identified. The purpose of the research is to improve the SPRMP of the mass fraction of fat in food products and food raw materials. An analysis of regulatory documents defining requirements for new measurement objects, measurement ranges and accuracy indicators has been completed. The measurement parameters and their permissible variation limits for new objects have been established. As a result of improvement, the scope of application of the SPRMP includes drinking milk and cream, condensed milk and cream, fish fillet, fish meat, including minced meat, bakery products, flour confectionery, pasta, cocoa powder, chocolate, flour from cereals, nuts, nut paste, including peanut. An assessment of the accuracy indicators of the SPRMP was carried out using certified reference materials, food products and food raw materials. The developed measurement procedure made it possible to ensure



a margin of accuracy of the measurement results using the SPRMP in comparison with standardized measurement procedures from 2 to 25 times, depending on the object and the measurement range. As part of the interlaboratory comparison tests, the procedure for using the SPRMP to assess the correctness of measurement results obtained using standardized measurement procedures was tested. During the COOMET pilot comparisons, as well as the analysis of foreign reference materials, the equivalence of the SPRMP to similar measurement methods of foreign countries was demonstrated. The applicability of the SPRMP for determining the certified value of the mass fraction of fat during the characterization of reference materials was demonstrated.

**Keywords:** metrological traceability, primary reference measurement procedure, mass fraction of fat, Randall method, food products

**Abbreviations used:** SPRMP – State Primary Reference Measurement Procedure; GSO – certified reference material; IR spectroscopy – infrared spectroscopy; ICT – interlaboratory comparison tests; RM – reference material; SD – standard deviation.

---

**For citation:** Sergeeva A. S. Improvement of the State Primary Reference Measurement Procedure for the Determination of Mass Fraction of Fat Content in Food Products and Food Raw Materials. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):57–75. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-57-75>.

---

The article was submitted 09.10.2024; approved after reviewing 28.10.2024; accepted for publication 25.12.2024.

## Введение

### *Актуальное состояние*

В соответствии с 102-ФЗ<sup>1</sup>, первичная референтная методика (метод) измерений – референтная методика (метод) измерений, позволяющая получать результаты измерений без их прослеживаемости. Первичные референтные методики (методы) измерений с наивысшей в Российской Федерации точностью реализуются на одном комплекте оборудования и должны быть применимы для оценки правильности результатов измерений, полученных с использованием любых других (включая референтные) методик (методов) измерений одних и тех же величин (приказ Минпромторга № 4091)<sup>2</sup>. С целью обеспечения метрологической прослеживаемости измерений массовой доли жира в 2018 г. была разработана, аттестована и утверждена ГПРМИ массовой доли жира в пищевых продуктах

и продовольственном сырье (регистрационный номер ФР.ПР1.31.2018.00001) [1]. ГПРМИ распространяется на пробы молока сухого, сметаны, творога, сыра, мяса и мясных продуктов, сухих яичных продуктов, смеси молочной, каши зерновой, зерно-молочной, консервов для детского питания и устанавливает требования к процедуре измерений массовой доли жира методом Рэнделла. ГПРМИ продемонстрировала высокую востребованность. За период 2018–2023 гг. с ее применением были охарактеризованы 18 утвержденных типов СО, которые применяют при контроле точности результатов измерений, аттестации методик измерений, испытаниях в целях утверждения типа, поверки, калибровки анализаторов пищевых продуктов, установлении приписанных значений при проведении МСИ [2–4]. Вместе с тем, в процессе применения ГПРМИ была выявлена необходимость расширения области ее применения на ранее неохваченные группы пищевой продукции, в частности – хлебобулочные, кондитерские, макаронные изделия и сырье для их производства, рыбную продукцию.

Таким образом, цель настоящей работы состояла в совершенствовании ГПРМИ массовой доли жира в пищевых продуктах

<sup>1</sup> Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ.

<sup>2</sup> Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения: приказ Министерства промышленности и торговли Рос. Федерации от 15 декабря 2015 г. № 4091.



и продовольственном сырье путем включения новых объектов измерений. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи: 1) сформулировать исходные данные на совершенствование ГПРМИ; 2) установить параметры измерений и их допускаемые пределы варьирования для новых объектов; 3) оценить показатели точности ГПРМИ для новых объектов и подтвердить наивысшую точность ГПРМИ; 4) опробовать процедуру применения ГПРМИ для оценки правильности результатов измерений, полученных с использованием других методик измерений; 5) продемонстрировать эквивалентность ГПРМИ аналогичным методикам (методам) измерений иностранных государств; 6) рассмотреть применение ГПРМИ для определения характеристик СО.

#### Обзор нормативных документов

С целью формулирования исходных данных на совершенствование ГПРМИ был выполнен анализ документов, определяющих требования к новым объектам измерений

в части измерений содержания жира. Так, массовая доля жира является одним из идентификационных признаков, устанавливаемых для шоколада и какао-продуктов в соответствии с техническим регламентом ТР ТС 021/2011<sup>3</sup>, для молока питьевого, сливок питьевых, молока и сливок сгущенных – ТР ТС 033/2013<sup>4</sup>. Допустимые уровни содержания жира в соответствии с перечисленными регламентами представлены в табл. 1.

Кроме того, согласно ТР ТС 022/2011<sup>5</sup>, содержание жира должно быть указано в маркировке всей пищевой продукции.

<sup>3</sup> ТР ТС 021/2011 О безопасности пищевой продукции: Технический регламент Таможенного Союза от 9 декабря 2011 г. № 880 (с изменениями на 23 июня 2023 года).

<sup>4</sup> ТР ТС 033/2013 О безопасности молока и молочной продукции: Технический регламент Таможенного союза от 9 октября 2012 г. № 67 (с изменениями на 23 июня 2023 года).

<sup>5</sup> ТР ТС 022/2011 Пищевая продукция в части ее маркировки: Технический регламент Таможенного союза от 9 декабря 2011 г. № 881 (с изменениями на 14 сентября 2018 года).

Таблица 1. Допустимые уровни содержания жира в соответствии с техническими регламентами Таможенного союза

Table 1. Permissible levels of fat content in accordance with the technical regulations of the Customs Union

| Технический регламент | Наименование продукта                                | Массовая доля жира, %                   |
|-----------------------|------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| ТР ТС 021/2011        | шоколад молочный, экстрамолочный                     | 25 и более (масло какао и молочный жир) |
|                       | какао-порошок и какао-жмых                           | 10–20                                   |
|                       | какао-порошок обезжиренный                           | менее 10                                |
|                       | какао-порошок и какао-жмых повышенной жирности       | более 20                                |
| ТР ТС 033/2013        | питьевое молоко                                      | 0,1–9,9                                 |
|                       | сливки питьевые, в том числе стерилизованные         | 10–34                                   |
|                       | сливки питьевые, высокожирные                        | 35–58                                   |
|                       | молоко стерилизованное сгущенное (концентрированное) | 0,2–16                                  |
|                       | молоко сгущенное с сахаром                           | 0,2–16                                  |
|                       | сливки сгущенные с сахаром                           | 19,0–20,0                               |

Нормированные значения массовой доли жира для хлебобулочных, кондитерских, макаронных изделий, сырья для их производства, рыбной продукции также установлены более чем в 60 национальных и межгосударственных стандартах<sup>6</sup>. Так, например, массовая доля жира в палочках хлебных по ГОСТ 28881–90 составляет от 3 до 6%; в печенье по ГОСТ 24901–2014 не более (25–45)%; в изделиях макаронных быстрого приготовления по ГОСТ 31749–2012 не более 25 %; в муке пшеничной хлебопекарной по ГОСТ 26574–2017 в зависимости от сорта от 0,9 до 2,2 %. Для установления соответствия продукции требованиям стандартов на технические условия применяют

<sup>6</sup>ГОСТ 28881–90 Палочки хлебные. Общие технические условия. ГОСТ 24901–2014 Печенье. Общие технические условия. ГОСТ 31749–2012 Изделия макаронные быстрого приготовления. Общие технические условия. ГОСТ 26574–2017 Мука пшеничная хлебопекарная. Технические условия.

стандартизованные или аттестованные методики измерений массовой доли жира, основанные на различных методах, которые требуют проведения контроля точности получаемых результатов измерений.

Для измерений массовой доли жира в перечисленных группах пищевой продукции используют различные модификации экстракционно-гравиметрического метода [6], рефрактометрию [7], бутирометрию [8], инфракрасную (ИК) спектроскопию [9, 10], ультразвук [11], ядерный магнитный резонанс [12]. Применяемые в Российской Федерации стандартизованные методики измерений представлены в табл. 2.

По результатам проведенного анализа нормативных документов и литературных данных были сформулированы исходные данные на совершенствование ГПРМИ, включающие новые объекты измерений, требования к диапазонам измерений массовой доли жира и показателям точности.

Таблица 2. Метрологические характеристики стандартизованных методик измерений массовой доли жира

Table 2. Metrological characteristics of standardized methods for measuring the mass fraction of fat

| Объект измерений | Нормативный документ* | Метод         | Диапазон измерений, % | Границы абс. погрешности, $\pm \Delta$ , % |
|------------------|-----------------------|---------------|-----------------------|--------------------------------------------|
| Молоко сухое     | ГОСТ ISO 1736–2014    | Розе-Готтлиба | –                     | 0,2–0,3                                    |
|                  | ГОСТ 22760–77         | Розе-Готтлиба | 10–30                 | 0,15–0,30                                  |
|                  | ГОСТ 29247–91         | Бутирометрия  | –                     | 0,5–1,0                                    |

\*ГОСТ ISO 1736–2014 Молоко сухое и сухие молочные продукты. Определение содержания жира. Гравиметрический метод (контрольный метод). ГОСТ 22760–77 Молочные продукты. Гравиметрический метод определения жира. ГОСТ 29247–91 Консервы молочные. Методы определения жира. ГОСТ 5867–2023 Молоко и молочные продукты. Методы определения жира. ГОСТ 30648.1–99 Продукты молочные для детского питания. Методы определения жира. ГОСТ 32255–2013 Молоко и молочные продукты. Инструментальный экспресс-метод определения физико-химических показателей идентификации с применением инфракрасного анализатора. ГОСТ 34455–2018 Продукция молочная. Определение массовой доли жира методом Вейбулла-Бернтропа. ГОСТ Р 51452–99 Консервы молочные сгущенные. Гравиметрический метод определения массовой доли жира. ГОСТ 7636–85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Методы анализа. ГОСТ 31795–2012 Рыба, морепродукты и продукция из них. Метод определения массовой доли белка, жира, воды, фосфора, кальция и зола спектроскопией в ближней инфракрасной области. ГОСТ 5668–2022 Изделия хлебобулочные. Методы определения массовой доли жира. ГОСТ ISO 11085–2016 Корма, зерно и продукты его переработки. Определение содержания сырого и общего жира методом экстракции Рэнделла. ГОСТ 31902–2012 Изделия кондитерские. Методы определения массовой доли жира.

Окончание табл. 2

End of Table 2

| Объект измерений                                                                        | Нормативный документ* | Метод                                                                          | Диапазон измерений, % | Границы абс. погрешности, $\pm \Delta$ , % |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------------|
| Молоко питьевое                                                                         | ГОСТ 5867–2023        | Бутирометрия                                                                   | 1–6                   | 0,15                                       |
|                                                                                         | ГОСТ 22760–77         | Розе-Готтлиба                                                                  | 0,5–5                 | 0,03                                       |
|                                                                                         | ГОСТ 30648.1–99       | Бутирометрия, Розе-Готтлиба                                                    | 0,5–5                 | 0,03–0,08                                  |
|                                                                                         | ГОСТ 32255–2013       | ИК спектроскопия                                                               | 0,1–6,0               | 0,10                                       |
|                                                                                         | ГОСТ 34455–2018       | Вейбулла-Бернтропа                                                             | 0,1–5,0               | 0,05                                       |
| Сливки питьевые                                                                         | ГОСТ 5867–2023        | Бутирометрия                                                                   | –                     | 0,7–1,1                                    |
|                                                                                         | ГОСТ 30648.1–99       | Розе-Готтлиба                                                                  | 10–30                 | 0,15–0,25                                  |
|                                                                                         | ГОСТ 32255–2013       | ИК спектроскопия                                                               | 6,1–42,0              | 0,12                                       |
|                                                                                         | ГОСТ 34455–2018       | Вейбулла-Бернтропа                                                             | свыше 5               | 0,15–0,25                                  |
| Молоко сгущенное, сливки сгущенные                                                      | ГОСТ Р 51452–99       | Розе-Готтлиба                                                                  | 4–20                  | 0,09–0,15                                  |
|                                                                                         | ГОСТ 29247–91         | Бутирометрия                                                                   | –                     | 0,15–1,60                                  |
| Филе рыбное, мясо рыбы, включая фарш                                                    | ГОСТ 7636–85          | Сокслет                                                                        | –                     | 0,5                                        |
|                                                                                         | ГОСТ 31795–2012       | ИК спектроскопия                                                               | 2–20                  | 0,8                                        |
| Хлебобулочные изделия                                                                   | ГОСТ 5668–2022        | Экстракционно-гравиметрический, рефрактометрия, бутирометрия, ИК спектроскопия | 0,1–20,0              | 0,005–1,3                                  |
|                                                                                         | ГОСТ ISO 11085–2016   | Рэнделл с гидролизом                                                           | 1,07–27,08            | 0,80                                       |
| Мучные кондитерские изделия, какао-порошок, шоколад, паста ореховая, в т. ч. арахисовая | ГОСТ 31902–2012       | Экстракционно-гравиметрический, рефрактометрия                                 | 0–60                  | 0,4–0,8                                    |
| Макаронные изделия, мука из зерновых культур, орехов                                    | ГОСТ 31749–2012       | Сокслет                                                                        | –                     | 0,7                                        |
|                                                                                         | ГОСТ ISO 11085–2016   | Рэнделл с гидролизом                                                           | 1,07–27,08            | 0,80                                       |

Материалы и методы  
Объекты исследований

Область применения ГПРМИ определяется в соответствии с кодами Общероссийского классификатора продукции по видам экономической деятельности (ОКПД2)<sup>7</sup>. В качестве

<sup>7</sup> ОК 034-2014 (КПЕС 2008) Общероссийский классификатор продукции по видам экономической деятельности.

образцов при разработке параметров измерений и оценивании показателей точности (аттестации ГПРМИ) для новых объектов измерений использовали однородные по составу, стабильные пробы пищевых продуктов (табл. 3).

Пробы продуктов массой не менее (50–200) г помещали в герметичный контейнер, снабженный информацией о способе их взятия и хранения до проведения измерений.

Таблица 3. Образцы пищевой продукции для разработки и аттестации ГПРМИ  
Table 3. Samples of food products for development and certification of the SPRMP

| Объект измерений                     | Код ОКПД2    | Анализируемые образцы                                                  |
|--------------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------------|
| Молоко сухое                         | 10.51.2      | молоко сухое обезжиренное, молоко сухое цельное                        |
| Молоко питьевое                      | 10.51.11     | молоко питьевое пастеризованное, молоко питьевое ультрапастеризованное |
| Сливки питьевые                      | 10.51.12     | сливки питьевые стерилизованные                                        |
| Молоко сгущенное                     | 10.51.51     | молоко сгущенное с сахаром, молоко сгущенное вареное                   |
| Сливки сгущенные                     |              | сливки сгущенные                                                       |
| Филе рыбное, мясо рыбы, включая фарш | 10.20.11     | филе скумбрии охлажденное                                              |
|                                      | 10.20.23.130 | филе минтая сублимированное, филе трески вареное сублимированное       |
| Хлебобулочные изделия                | 10.72.11     | сухари пшеничные                                                       |
|                                      | 10.72.19     | соломка ванильная                                                      |
|                                      | 10.86.10.700 | палочки хлебные мультизлаковые детские                                 |
| Мучные кондитерские изделия          | 10.72.12     | тарталетки вафельные, печенье сахарное                                 |
|                                      | 10.86.10.800 | пирожное бисквитное для питания детей                                  |
| Макаронные изделия                   | 10.73.11     | макаронные изделия группы А, изделия макаронные быстрого приготовления |
| Какао-порошок                        | 10.82.13     | какао-порошок обезжиренный                                             |
|                                      | 10.82.14     | какао-порошок с ароматизатором                                         |
| Шоколад                              | 10.82.21.110 | шоколад молочный                                                       |
|                                      | 10.82.22.110 | шоколад горький                                                        |
|                                      | 10.82.23.110 | шоколад белый                                                          |
| Мука из зерновых культур, орехов     | 10.61.2      | мука рисовая, мука ржаная, мука овсяная                                |
|                                      | 10.39.23     | мука миндальная                                                        |
| Паста ореховая, в т. ч. арахисовая   | 10.39.22.130 | паста арахисовая кремовая                                              |

Непосредственно перед отбором навесок пробы измельчали и тщательно перемешивали.

### **Метод измерений**

В основу ГПРМИ положен улучшенный экстракционно-гравиметрический метод Рэнделла [5], представляющий собой модификацию широко применяемой техники экстракции по Сокслету. При проведении измерений выполняли следующие операции: 1) гидролиз навесок продукта раствором соляной кислоты; 2) отделение жировой фазы фильтрованием через тигли с пористой мембраной, заполненные песком и целитом; 3) высушивание тиглей с остатком после фильтрации; 4) экстракция содержимого тиглей растворителем, включающая экстракцию в кипящем растворителе, промывку растворителем, капающим с конденсатора, отгонку (регенерацию) растворителя; 5) высушивание и взвешивание стаканов с жиром.

### **Средства измерений и оборудование**

Кислотный гидролиз выполняли на аппарате для гидролиза HU-6 (VELP SCIENTIFICA, Италия). Для фильтрации применяли компрессор мембранный МК 1,5×2 (VLADISART, Россия). Экстракцию осуществляли на экстракционном аппарате SER148/6 (VELP SCIENTIFICA, Италия). Высушивание осадка после фильтрации и содержимого экстракционных стаканов проводили в сушильном шкафу FED-115 (WTB Binder, Германия). Для взвешивания использовали весы лабораторные электронные LE225D (Sartorius AG, Германия). Контроль времени гидролиза и экстракции осуществляли с применением секундомера механического СОСпр-26-2 (ОАО «Златоустовский часовой завод», Россия).

### **Результаты и обсуждение**

#### **Установление параметров измерений для новых объектов**

При установлении параметров измерений для новых объектов, включаемых в область применения ГПРМИ, основывались на режимах измерений, установленных в межгосударственных и национальных стандартах (табл. 1). С целью повышения точности проводили их проверку и уточнение. Так,

в стандартизованных методиках (например, ГОСТ 5668–2022) отсутствуют конкретные значения температуры гидролиза и экстракции, объема растворителя. Вариация данных параметров может привести к существенному расхождению результатов измерений, вследствие чего они должны быть четко установлены.

Существенное влияние на степень извлечения жира из продукта также оказывает применяемый растворитель. В рамках исследований был поставлен эксперимент по сопоставлению результатов измерений, получаемых при использовании разных растворителей. В качестве примера в табл. 4 представлены результаты сравнения для проб макаронных изделий группы А и печенья сахарного.

Как видно из табл. 4, при использовании хлороформа для экстракции жира из проб печенья сахарного получены завышенные результаты, что обусловлено протеканием химической реакции между хлороформом и сахарами, сопровождающейся потемнением содержимого тигля и увеличением массы осадка. В остальных случаях результаты измерений массовой доли жира являются сопоставимыми друг с другом, при этом среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов определения для гексана ниже, чем для петролейного эфира. Поэтому гексан был выбран в качестве растворителя. Дополнительно были проанализированы результаты измерений по ГПРМИ, полученные с использованием гексана, и результаты измерений по стандартизованным методикам измерений, реализованным в сторонних лабораториях, с применением эфира петролейного (40–70), эфира диэтилового, смеси метанола и хлороформа. Результаты измерений также являлись сопоставимыми друг с другом с учетом погрешностей применяемых методик.

Для выбора массы навески использовали метод дихотомии, или половинного деления [13]. В качестве правой и левой границ выбраны массы навески 1 и 9 г соответственно. При навеске менее 1 г масса экстрагированного жира будет низкой, что приведет к резкому повышению погрешности от взвешивания. При навеске свыше 9 г увеличивается вероятность неполного извлечения, обусловленного особенностью применяемого метода и оборудования. Остальные параметры процедуры измерений

Таблица 4. Выбор растворителя  
Table 4. Selecton of a solvent

| Объект измерений                  | Растворитель                       | Массовая доля жи-<br>ра, % | СКО ре-<br>зультатов<br>определе-<br>ний ( $n = 5$ ),<br>% | Абсолютное<br>расхожде-<br>ние, % | Нормированные зна-<br>чения границы абсо-<br>лютной погрешности<br>при $P=0,95, \pm \Delta_n$ , % |
|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Макаронные<br>изделия<br>группы А | гексан для ВЭЖХ,<br>99,85 %        | 1,57                       | 0,03                                                       | -0,03                             | 0,10                                                                                              |
|                                   | эфир петролейный<br>(40–70), х. ч. | 1,54                       | 0,04                                                       |                                   |                                                                                                   |
| Печенье<br>сахарное               | гексан для ВЭЖХ,<br>99,85 %        | 17,19                      | 0,07                                                       | 0,04                              | 0,25                                                                                              |
|                                   | эфир петролейный<br>(40–70), х. ч. | 17,23                      | 0,13                                                       |                                   |                                                                                                   |
|                                   | гексан для ВЭЖХ,<br>99,85 %        | 17,19                      | 0,07                                                       | 0,45                              | 0,25                                                                                              |
|                                   | хлороформ, х. ч.                   | 18,03                      | 0,84                                                       |                                   |                                                                                                   |

оставляли фиксированными. Результаты иссле-  
дований по выбору массы навески на примере  
проб печенья сахарного представлены в табл. 5.  
Выбранная масса навески, обеспечиваю-  
щая наименьшее СКО результатов определе-  
ний массовой доли жира в пробах печенья са-  
харного, составила 6 г.  
При выборе параметров гидролиза и экс-  
тракции был использован метод покоординат-  
ной оптимизации [13]. Поиск оптимума, т. е. па-  
раметров измерений, обеспечивающих полноту

извлечения жира (выход графика на плато)  
при минимальном СКО получаемых резуль-  
татов определения, осуществляли поочеред-  
ным варьированием каждого из параметров.  
Результаты измерений при варьировании па-  
раметров гидролиза и экстракции на примере  
проб печенья сахарного представлены в табл. 6  
и на рис. 1–3.  
Согласно данным табл. 6, для проб печенья  
сахарного выбранный объем раствора соляной  
кислоты составил 80 см<sup>3</sup>, объем гексана 60 см<sup>3</sup>.

Таблица 5. Выбор массы навески методом дихотомии для проб печенья сахарного  
Table 5. Selection of sample weight by dichotomy method for sugar biscuit samples

| Пара результатов    | Масса навески<br>$m_i$ , г | Результат измерений,<br>%, при $m_i$ | Отн. СКО результатов<br>определений, %, при $m_i$ |
|---------------------|----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Первая пара         | 1                          | 15,97                                | 3,1                                               |
|                     | 9                          | 16,92                                | 1,3                                               |
| Вторая пара         | 5                          | 17,12                                | 0,7                                               |
|                     | 9                          | 16,96                                | 1,4                                               |
| Третья пара         | 5                          | 17,16                                | 0,6                                               |
|                     | 7                          | 17,18                                | 0,5                                               |
| Выбор массы навески | 6                          | 17,19                                | 0,4                                               |



Таблица 6. Результаты варьирования объема раствора соляной кислоты при гидролизе и объема гексана при экстракции для проб печенья сахарного

Table 6. Results of varying the volume of hydrochloric acid solution during hydrolysis and the volume of hexane during extraction for sugar biscuit samples

| Объем рас-<br>твора соляной<br>кислоты при<br>гидролизе, см <sup>3</sup> | Массовая доля<br>жира, % | Отн. СКО ре-<br>зультатов<br>определений,<br>% | Объем гексана<br>при экстрак-<br>ции, см <sup>3</sup> | Массовая доля<br>жира, % | Отн. СКО ре-<br>зультатов<br>определений,<br>% |
|--------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------|
| 40                                                                       | 16,65                    | 3,3                                            | 40                                                    | 16,90                    | 0,6                                            |
| 60                                                                       | 16,98                    | 1,5                                            | <b>60</b>                                             | <b>17,19</b>             | <b>0,4</b>                                     |
| <b>80</b>                                                                | <b>17,19</b>             | <b>0,4</b>                                     | 80                                                    | 17,20                    | 0,5                                            |
| 100                                                                      | 17,21                    | 0,8                                            | 100                                                   | 16,85                    | 1,1                                            |

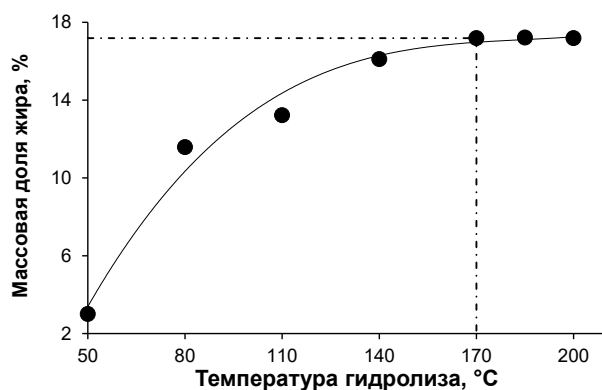


Рис. 1. Результаты варьирования температуры гидролиза для проб печенья сахарного

Fig. 1. Results of varying the hydrolysis temperature for sugar biscuit samples

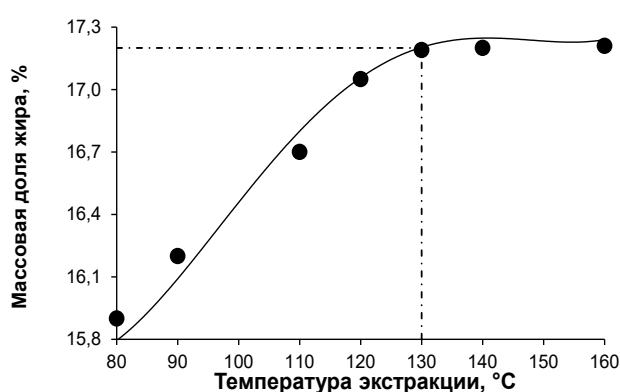


Рис. 3. Результаты варьирования температуры экстракции для проб печенья сахарного

Fig. 3. Results of varying the extraction temperature for sugar biscuit samples

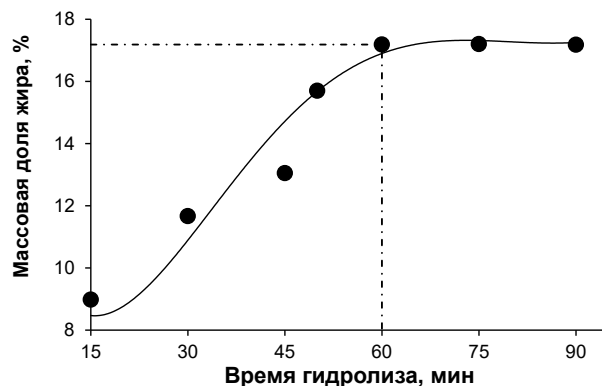


Рис. 2. Результаты варьирования времени гидролиза для проб печенья сахарного

Fig. 2. Results of varying hydrolysis time for sugar biscuit samples

В соответствии с рис. 1–3, для проб печенья сахарного выбрано время гидролиза 60 мин, температура гидролиза 170 °C, температура экстракции 130 °C.

Процедура измерений предполагает проведение трехступенчатой экстракции, что позволяет обеспечить полноту извлечения жира, а также снизить СКО результатов определений. Результаты измерений для различных продуктов, полученные для разного числа ступеней экстракции, представлены в табл. 7. Видно, что при переходе от одной к трем ступеням экстракции достигается полнота извлечения жира и наблюдается снижение СКО в 1,3–4 раза.

Аналогичные экспериментальные исследования по установлению параметров измерений были проведены для всех новых пищевых

Таблица 7. Результаты измерений в зависимости от числа ступеней экстракции  
Table 7. Measurement results depending on the number of extraction stages

| Объект измерений | 1 ступень экстракции   |             | 2 ступени экстракции   |             | 3 ступени экстракции   |             | 4 ступени экстракции   |             |
|------------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|------------------------|-------------|
|                  | Массовая доля жи-ра, % | Отн. СКО, % | Массовая доля жи-ра, % | Отн. СКО, % | Массовая доля жи-ра, % | Отн. СКО, % | Массовая доля жи-ра, % | Отн. СКО, % |
| Мука рисовая     | 0,46                   | 1,8         | 0,53                   | 1,4         | 0,55                   | 1,1         | 0,56                   | 1,2         |
| Мука ржаная      | 0,81                   | 1,8         | 0,98                   | 1,5         | 1,26                   | 0,7         | 1,26                   | 0,7         |
| Сухари пшеничные | 1,67                   | 0,9         | 1,71                   | 0,8         | 1,74                   | 0,6         | 1,75                   | 0,6         |
| Печенье сахарное | 16,88                  | 0,5         | 17,09                  | 0,5         | 17,19                  | 0,4         | 17,21                  | 0,5         |
| Сливки питьевые  | 19,85                  | 0,4         | 20,00                  | 0,2         | 20,05                  | 0,1         | 20,06                  | 0,1         |
| Шоколад молочный | 39,86                  | 0,11        | 40,35                  | 0,09        | 40,65                  | 0,07        | 40,68                  | 0,09        |
| Мука миндальная  | 55,19                  | 0,15        | 55,30                  | 0,09        | 55,55                  | 0,09        | 55,57                  | 0,11        |

продуктов, включенных в область применения ГПРМИ.

Оценивание показателей точности для новых объектов

После установления параметров измерений была проведена оценка погрешности (неопределенности) результатов измерений массовой доли жира. При этом была использована следующая модель измерений:

W\_{ijtk} = W\_j + \delta\_j + B\_{ij} + H\_{ijt} + \epsilon\_{ijtk}, (1)

где W\_j – общее среднее значение результатов измерений для уровня j=1,...,q; \delta\_j – систематическая погрешность (неопределенность) методики измерений; B\_{ij} – составляющая погрешности (неопределенности), связанная с влиянием i-го оператора i=1,...,p; H\_{ijt} – составляющая погрешности (неопределенности), обусловленная различием между пробами (неоднородностью материала проб) t=1,...,m; \epsilon\_{ijtk} – случайная погрешность (неопределенность) результата измерений k=1,...,n, полученная оператором i на уровне j в условиях повторяемости для пробы t.

Показатели прецизионности были оценены с использованием модели гетерогенного материала по ГОСТ Р ИСО 5725–5–2002<sup>8</sup> с обработкой результатов путем двухфакторного дисперсионного анализа (ANOVA).

Оценка СКО неисключенной систематической погрешности (стандартной неопределенности смещения) включала суммирование всех источников погрешности (неопределенности), входящих в уравнение измерений (2), а также учет методических факторов, обусловленных возможным отклонением параметров измерений от установленных значений.

Массовую долю жира W\_F, %, в испытываемой пробе вычисляли по формуле

W\_F = \frac{\sum\_{q=1}^3 \left( \frac{m\_{\text{стакан+жир},q} - m\_{\text{стакан},q}}{m\_{\text{стакан+жир},0,q} + m\_{\text{стакан},0,q}} \right)}{m\_{\text{нав},2} - m\_{\text{нав},1}} \cdot 100, (2)

<sup>8</sup> ГОСТ Р ИСО 5725-5-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений.

где  $m_{\text{стакан}+\text{жир},q}$  – масса стакана с экстрагированным жиром после  $q$ -й стадии экстракции и высушивания экстракта,  $q=1,2,3$ , г;  $m_{\text{стакан},q}$  – масса стакана, используемого при  $q$ -й стадии экстракции, г;  $m_{\text{стакан}+\text{жир},0,q}$  – масса стакана с экстрагированным жиром после  $q$ -й стадии экстракции и высушивания экстракта при контрольном определении (холостая проба), г;  $m_{\text{стакан},0,q}$  – масса стакана при контрольном определении (холостая проба) при  $q$ -й стадии экстракции, г;  $m_{\text{нав},1}$  – масса тары (бумажного фильтра – для твердой пробы, стакана – для жидкой пробы), г;  $m_{\text{нав},2}$  – масса навески с тарой, г.

При совершенствовании ГПРМИ коэффициенты влияния методических факторов (параметров измерений) были изучены для различных точек диапазона измерений массовой доли жира при использовании проб молока питьевого, печенья сахарного и муки миндальной путем проведения факторного эксперимента [13]. Матрица планирования факторного эксперимента для проб печенья сахарного представлена в табл. 8.

Рассчитанные значения коэффициентов влияния, полученные при обработке экспериментальных данных регрессионным анализом с помощью Microsoft Excel, а также установленные допускаемые отклонения параметров измерений для проб печенья сахарного представлены в табл. 9.

Графическое представление вкладов от различных источников в неопределенность результатов измерений массовой доли жира для проб молока питьевого с массовой долей жира ( $0,540 \pm 0,015$ )%, сухарей пшеничных с массовой долей жира ( $2,012 \pm 0,030$ )%, печенья сахарного с массовой долей жира ( $17,18 \pm 0,25$ )% изображено на рис. 4.

Получено, что при низком содержании жира (до 5%) значительным является вклад от методических факторов, а при повышении содержания жира наиболее существенным является вклад вследствие разброса результатов параллельных определений.

По результатам обработки экспериментальных данных по образцам для оценивания, приведенным в табл. 3, была установлена линейная

Таблица 8. Матрица планирования факторного эксперимента для проб печенья сахарного

Table 8. Factorial experiment design matrix for sugar biscuit samples

| Параметр измерений     | Единица величины | Оптимальное значение, $X_0$ | Величина варьирования | Максимальное значение, $X_+$ | Минимальное значение, $X_-$ |
|------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------------|-----------------------------|
| Масса навески          | г                | 6,0                         | 1,0                   | 7,0                          | 5,0                         |
| Объем соляной кислоты  | см <sup>3</sup>  | 80                          | 10                    | 90                           | 70                          |
| Температура гидролиза  | °C               | 170                         | 10                    | 180                          | 160                         |
| Время гидролиза        | мин              | 60                          | 10                    | 70                           | 50                          |
| Объем растворителя     | см <sup>3</sup>  | 60                          | 10                    | 70                           | 50                          |
| Температура экстракции | °C               | 130                         | 10                    | 140                          | 120                         |
| Время экстракции       | мин              | 240                         | 40                    | 280                          | 200                         |
| Время промывки         | мин              | 180                         | 30                    | 210                          | 150                         |

Таблица 9. Значение коэффициентов влияния для проб печенья сахарного  
Table 9. The significance of the influence coefficients for sugar biscuit samples

| Наименование           | Параметр измерений |                        | Коэффициент влияния |          |
|------------------------|--------------------|------------------------|---------------------|----------|
|                        | Единица величины   | Допускаемое отклонение | Единица величины    | Значение |
| Масса навески          | г                  | 0,1                    | %/г                 | -0,0146  |
| Объем соляной кислоты  | см <sup>3</sup>    | 2                      | %/см <sup>3</sup>   | 0,0115   |
| Температура гидролиза  | °С                 | 5                      | %/°С                | 0,0068   |
| Время гидролиза        | мин                | 5                      | %/мин               | 0,0082   |
| Объем растворителя     | см <sup>3</sup>    | 2                      | %/см <sup>3</sup>   | 0,0061   |
| Температура экстракции | °С                 | 5                      | %/°С                | 0,0068   |
| Время экстракции       | мин                | 5                      | %/мин               | 0,0030   |
| Время промывки         | мин                | 5                      | %/мин               | 0,0012   |
| Масса навески          | г                  | 5                      | %/г                 | -0,0146  |

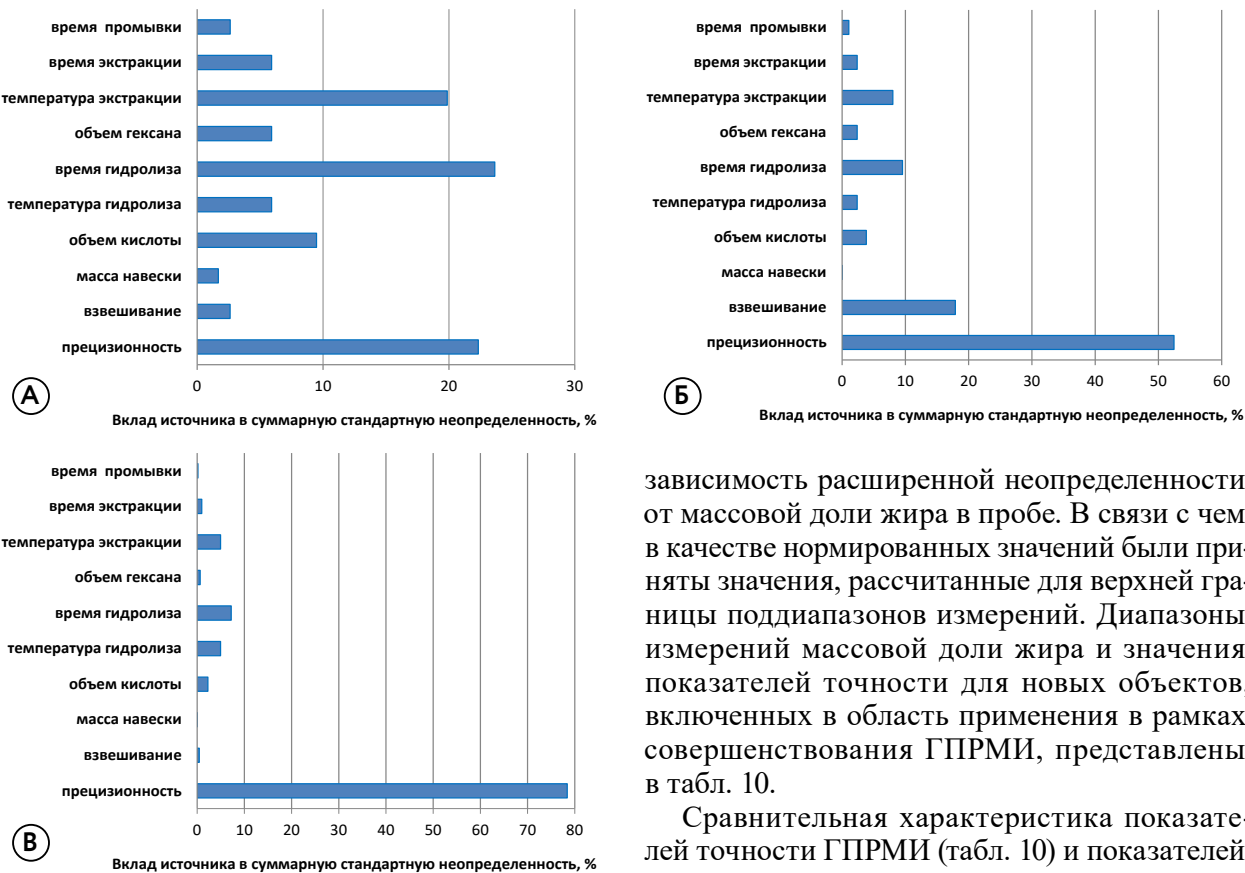


Рис. 4. Графическое представление вкладов от различных источников в суммарную стандартную неопределенность результатов измерений массовой доли жира для проб молока питьевого (а), сухарей пшеничных (б), печенья сахарного (в)

Fig. 4. Graphical representation of contributions from various sources to the total standard uncertainty of the measurement results of the mass fraction of fat for samples of drinking milk (a), wheat rusks (b), sugar biscuits (c)

Таблица 10. Диапазоны измерений, значения показателей точности для новых объектов, включенных в область применения в рамках совершенствования ГПРМИ

Table 10. Measurement ranges, values of accuracy indicators for new objects included in the scope of application in the framework of the improvement of the SPRMP

| Объект измерений                     | Диапазон измерений массовой доли жира, % | Абсолютная расширенная неопределенность при $k=2$ , $P=0,95$ , % |
|--------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Молоко сухое                         | от 0,1 до 0,8 включ.                     | 0,040                                                            |
|                                      | св. 0,8 до 10 включ.                     | 0,080                                                            |
|                                      | св. 10 до 45 включ.                      | 0,15                                                             |
| Молоко питьевое                      | от 0,5 до 6 включ.                       | 0,015                                                            |
| Сливки питьевые                      | от 9 до 42 включ.                        | 0,060                                                            |
| Молоко сгущенное                     | от 4 до 10 включ.                        | 0,040                                                            |
|                                      | св. 10 до 16 включ.                      | 0,070                                                            |
| Сливки сгущенные                     | от 18 до 20 включ.                       | 0,10                                                             |
| Филе рыбное, мясо рыбы, включая фарш | от 0,5 до 3 включ.                       | 0,15                                                             |
|                                      | св. 3 до 20 включ.                       | 0,25                                                             |
| Хлебобулочные изделия                | от 1,5 до 6 включ.                       | 0,030                                                            |
|                                      | св. 6 до 20 включ.                       | 0,10                                                             |
| Мучные кондитерские изделия          | от 1 до 10 включ.                        | 0,15                                                             |
|                                      | св. 10 до 40 включ.                      | 0,25                                                             |
| Какао-порошок                        | от 0,5 до 10 включ.                      | 0,10                                                             |
|                                      | св. 10 до 25 включ.                      | 0,20                                                             |
| Шоколад                              | от 25 до 60 включ.                       | 0,25                                                             |
| Макаронные изделия                   | от 1 до 5 включ.                         | 0,10                                                             |
|                                      | св. 5 до 25 включ.                       | 0,20                                                             |
| Мука из зерновых культур, орехов     | от 0,5 до 1,0 включ.                     | 0,050                                                            |
|                                      | св. 1 до 5 включ.                        | 0,10                                                             |
|                                      | св. 5 до 30 включ.                       | 0,15                                                             |
|                                      | св. 30 до 70 включ.                      | 0,25                                                             |
| Паста ореховая, в т. ч. арахисовая   | от 30 до 70 включ.                       | 0,30                                                             |

точности стандартизованных методик измерений (табл. 2) показала, что ГПРМИ позволяет получать результаты измерений массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье с наивысшей в Российской Федерации точностью. Запас по точности ГПРМИ по отношению к стандартизованным методикам измерений составляет от 2 до 25 раз в зависимости от объекта и диапазона измерений.

### Результаты сличений

Экспериментальное опробование процедуры применения ГПРМИ для оценки правильности результатов измерений, полученных с использованием других методик измерений, было проведено путем организации раундов МСИ с участием российских испытательных лабораторий по определению показателей качества шоколада (МСИ 241-ШОК-01/2024) и сухого молока (МСИ 241-МП-05/2024).

В раунде МСИ 241-ШОК-01/2024 каждому участнику был предоставлен набор из двух образцов: ШОК(1) – молочный шоколад и ШОК(2) – горький шоколад, расфасованных по 70 г в пластиковые банки с крышками, снабженными этикеткой. Для измерений массовой доли жира участники использовали рефрактометрический и экстракционно-гравиметрический методы в соответствии с ГОСТ 31902–2012. Качество результатов измерений оценивали в соответствии с п. 9.7.2 ГОСТ Р 50779.60–2017<sup>9</sup> путем сравнения значений числа  $E_n$  с установленными нормативами контроля. 67 % участников продемонстрировали удовлетворительные результаты измерений массовой доли жира в молочном и горьком шоколаде.

В раунде МСИ 241-МП-05/2024 каждому участнику был предоставлен набор из двух образцов: МП(1) – молоко сухое обезжиренное и МП(2) – молоко сухое цельное, расфасованных по 100 г в двойные герметичные полиэтиленовые пакеты, снабженные этикеткой. Для измерений массовой доли жира участники использовали бутирометрический (кислотный) метод в соответствии с ГОСТ 5867–2023, ГОСТ 29247–91. По результатам МСИ все лаборатории показали удовлетворительные результаты измерений массовой доли жира в обезжиренном и цельном сухом молоке.

Экспериментальное подтверждение эквивалентности ГПРМИ аналогичным методикам (методам) измерений иностранных государств проведено путем проведения пилотных сличений в рамках Евро-Азиатского сотрудничества государственных метрологических учреждений (КООМЕТ) в области измерений пищевой ценности шоколада (КООМЕТ 879/RU-a/23) и в области измерений пищевой ценности сухого молока (КООМЕТ 880/RU-a/23).

В пилотных сличениях КООМЕТ приняли участие национальные метрологические институты Российской Федерации (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»), Республики Беларусь (БелГИМ), Китайской Народной Республики (НИМ).

Результаты сличений КООМЕТ 879/RU-a/23 продемонстрировали эквивалентность высоко-

точных методик измерений массовой доли жира в молочном и горьком шоколаде на основе экстракционно-весового метода, применяемого БелГИМ, и на основе метода Рэнделла (ГПРМИ), применяемого УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Результаты сличений КООМЕТ 880/RU-a/23 показали эквивалентность высокоточных методик измерений массовой доли жира в обезжиренном и цельном сухом молоке на основе метода Розе-Готтлиба, применяемых НИМ, БелГИМ, и на основе метода Рэнделла (ГПРМИ), применяемой УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

В рамках исследований также было проведено измерение массовой доли жира в СО зарубежных изготовителей: СО ERM-BC381 состава ржаной муки производства Института стандартных образцов и измерений (IRMM – Institute for Reference Materials and Measurements, Бельгия); СО muva-MP-0223 состава молока сухого цельного и СО muva-S-0820 состава молочного шоколада производства MUVA Kempten GmbH (Германия). Все указанные СО охарактеризованы в рамках межлабораторного эксперимента с применением методов измерений, указанных в табл. 11. Данные по сравнению аттестованных значений СО и результатов измерений по ГПРМИ также представлены в табл. 11.

Как видно из табл. 11, результаты измерений массовой доли жира по ГПРМИ для всех зарубежных СО согласуются с аттестованным значением СО с учетом неопределенностей, что также свидетельствует об эквивалентности ГПРМИ методикам (методам) измерений иностранных государств.

После совершенствования методика была утверждена в качестве ГПРМИ массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье М.241.01/RA.RU.311866/2018 с изменением № 1 (приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 07.11.2024 № 2657) с сохранением ей регистрационного номера ФР.ПР1.31.2018.00001.

### **Разработка стандартных образцов**

В рамках исследований была проведена разработка следующих типов СО:

<sup>9</sup> ГОСТ Р 50779.60–2017 Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний.



Таблица 11. Результаты измерений массовой доли жира в иностранных СО

Table 11. Measurement results of the mass fraction of fat in foreign RMs

| Индекс СО    | Материал СО          | Метод характеристики СО                                                                                        | Аттестованное значение массовой доли жира в СО, % | Результат измерений по ГПРМИ, % |
|--------------|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------|
| EMR-BC381    | мука ржаная          | гидролиз раствором соляной кислоты, экстракция петролейным эфиром или смесью петролейного и диэтилового эфиров | $1,36 \pm 0,16$                                   | $1,42 \pm 0,10$                 |
| muva-MP-0223 | молоко сухое цельное | метод Розе-Готтлиба                                                                                            | $26,37 \pm 0,38$                                  | $26,32 \pm 0,20$                |
| muva-S-0820  | шоколад молочный     | метод Вейбулла-Бернтропа                                                                                       | $40,41 \pm 0,70$                                  | $40,65 \pm 0,25$                |

– СО состава шоколада (набор ШОК-1 СО УНИИМ) ГСО 12274–2023/ГСО 12276–2023 [14];

– СО состава муки миндальной (ММ-1 СО УНИИМ) ГСО 12388–2023 [15].

ГСО 12274–2023/ГСО 12276–2023 представляет собой шоколад кондитерский (молочный, горький и белый) в форме капель (каллет), расфасованный по (30–100) г по требованию заказчиков в пластиковые банки с крышками или двойные герметичные полиэтиленовые или металлизированные пакеты с этикеткой.

ГСО 12388–2023 представляет собой муку миндальную тонкого помола, расфасованную по (30–50) г в двойные герметичные полиэтиленовые или металлизированные пакеты с этикеткой.

Аттестованные значения массовой доли жира были определены методом Рэнделла в соответствии с параметрами измерений, установленными в ходе совершенствования ГПРМИ.

Нормированные метрологические характеристики СО указаны в табл. 12. Срок годности экземпляров СО составляет 6 месяцев.

Таблица 12. Нормируемые метрологические характеристики СО

Table 12. Standardized metrological characteristics of RMs

| Наименование СО                                                                                  | Аттестуемая характеристика | Интервал аттестованных значений, % | Абсолютная расширенная неопределенность при $k=2$ , $P=0,95$ , % |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| ГСО 12274–2023/<br>ГСО 12276–2023<br>Стандартные образцы состава шоколада (набор ШОК-1 СО УНИИМ) | Массовая доля влаги        | 0,40–2,00                          | 0,20                                                             |
|                                                                                                  | Массовая доля азота        | 0,60–2,80                          | 0,05                                                             |
|                                                                                                  | Массовая доля белка        | 3,8–14,8                           | 0,3                                                              |
|                                                                                                  | Массовая доля жира         | 25,0–50,0                          | 0,4                                                              |
|                                                                                                  | Массовая доля золы         | 1,00–3,50                          | 0,10                                                             |
| ГСО 12388–2023<br>Стандартный образец состава муки миндальной (ММ-1 СО УНИИМ)                    | Массовая доля влаги        | 3,00–8,00                          | 0,12                                                             |
|                                                                                                  | Массовая доля азота        | 2,90–5,80                          | 0,06                                                             |
|                                                                                                  | Массовая доля белка        | 15,0–30,0                          | 0,3                                                              |
|                                                                                                  | Массовая доля жира         | 45,0–70,0                          | 0,3                                                              |
|                                                                                                  | Массовая доля золы         | 0,50–4,00                          | 0,05                                                             |

Разработанные СО предназначены для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений, установления и контроля стабильности калибровочной (градуировочной) характеристики, калибровки, поверки, проведения испытаний в целях утверждения типа средств измерений.

## Заключение

Проведено совершенствование ГПРМИ массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье (ФР.ПР1.31.2018.00001) с расширением области применения на неохваченные ранее группы продукции, такие как хлебобулочные, кондитерские и макаронные изделия, сырье для их производства, рыбная продукция.

Использование высокоточного оборудования, автоматизация процесса измерений, увеличение числа параллельных определений, повышение степени гомогенизации проб, выбор оптимальных параметров и допускаемых пределов их варьирования с привлечением методов дихотомии, покоординатной оптимизации, факторного эксперимента позволили обеспечить запас по точности результатов измерений по ГПРМИ по сравнению со стандартизованными методиками измерений от 2 до 25 раз в зависимости от объекта и диапазона измерений.

По результатам пилотных сличений в рамках KOOMET 879/RU-a/23, KOOMET 880/RU-a/23, а также анализа зарубежных СО продемонстрирована эквивалентность ГПРМИ аналогичным методикам измерений иностранных государств.

В ходе реализации раундов МСИ проведено экспериментальное опробование процедуры применения ГПРМИ для оценки правильности результатов измерений, полученных с использованием других методик измерений.

Показана применимость ГПРМИ для определения аттестованного значения массовой доли жира при характеристике СО состава шоколада (ГСО 12274–2023/ ГСО 12276–2023) и СО состава муки миндальной (ГСО 12388–2023).

**Благодарности:** Автор выражает благодарность УНИИМ – ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» за предоставление технической базы для проведения экспериментов.

**Acknowledgments:** The author expresses gratitude to the UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology for providing the technical base for conducting the experiments.

**Вклад автора:** Автор подтверждает единичную ответственность за следующее: сбор данных, анализ и интерпретацию результатов, а также подготовку рукописи.

**Contribution of the author:** The author confirms sole responsibility for the following: data collection, analysis and interpretation of results, and manuscript preparation.

**Конфликт интересов:** Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов. Работа выполнена в рамках диссертационного исследования «Разработка комплекса метрологического обеспечения измерений показателей пищевой ценности пищевой продукции». Научный консультант: Собина Е. П., д-р техн. наук, директор УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», член редакционной коллегии журнала «Эталон. Стандартные образцы».

Материал статьи подготовлен на основе доклада, представленного на VI Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» (Екатеринбург, 3–6 сентября 2024 г.).

**Conflict of interests:** The author declares no conflict of interest. The work was carried out within the framework of the dissertation research «Development of a metrological support complex for the food industry». Scientific consultant: Egor P. Sobina, Dr. Sci. (Eng.), Director of UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, a member of the editorial board of the journal «Measurement Standards. Reference Materials.» The material of the article was prepared on the basis of a report presented at the VI International Scientific Conference «Reference Materials in Measurements and Technology» (Yekaterinburg, September 3–6, 2024).

**Финансирование:** Работа выполнена в рамках внутренней НИР «Пищевая ценность» (рег. номер ИКРБС 123081600025–4 от 16.08.2023).

**Funding:** The work was carried out within the framework of the internal research project «Food value» (reg. number IKRBS123081600025–4 dated 16.08.2023).

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Reference measurement procedure for the determination of mass fraction of fat content in food / S. V. Medvedevskikh [et al.] // *Accreditation and Quality Assurance*. 2021. Vol. 26. P. 165–175. <https://doi.org/10.1007/s00769-021-01472-w>
2. Применение первичных референтных методик измерений в сфере обеспечения единства измерений / А. С. Сергеева [и др.] // *Законодательная и прикладная метрология*. 2020. № 5 (167). С. 5–9.
3. Первичные референтные методики измерений в пищевой промышленности: опыт применения и перспективы развития / А. С. Сергеева [и др.] // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2023. Т. 19, № 4. С. 83–98. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-83-98>
4. Сергеева А. С. Актуальные вопросы определения содержания жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье (обзор) // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2024. Т. 20, № 1. С. 59–84. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-59-84>
5. Randall E. L. Improved method for fat and oil analysis by a new process of extraction // *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 1974. Vol. 57, № 5. P. 1165–1168. <https://doi.org/10.1093/jaoac/57.5.1165>
6. Shin J.-M., Park S.-K. Comparison of fat determination methods depending on fat definition in bakery products // *LWT – Food Science and Technology*. 2015. Vol. 63, № 2. P. 972–977. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.04.011>
7. Zhang Y., Zhao J., Yang H.-W. Comparison and analysis of goodness of fit and fitting formula between milk fat concentration and refractive index // *International Journal of Modeling, Simulation, and Scientific Computing*. 2024. Vol. 15, № 3. P. 2450022. <https://doi.org/10.1142/S1793962324500223>
8. Desai P., Pandya U. Optical Butyrometric reading tube: An approach towards Gerber automation // *Indian Journal of Dairy Science*. 2022. Vol. 75, № 6. P. 536–541. <https://doi.org/10.33785/IJDS.2022.v75i06.007>
9. Wu D., Feng S., He Y. Infrared Spectroscopy Technique for the Nondestructive Measurement of Fat Content in Milk Powder // *Journal of Dairy Science*. 2007. Vol. 90, № 8. P. 3613–3619. <https://doi.org/10.3168/jds.2007-0164>
10. NIRS and MIRS technique for the determination of protein and fat content in milk powder / D. Wu [et al.] // *Proc. SPIE6625, International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2007: Related Technologies and Applications*. 2008. 66251S. <https://doi.org/10.1117/12.791230>
11. Ultrasound velocity to measure beef, chicken and fish fillet fat content / M. H. A. Halim [et al.] // 2012 IEEE Student Conference on Research and Development (SCORed), Pulau Pinang, Malaysia, 2012. P. 54–58. <https://doi.org/10.1109/SCORed.2012.6518610>
12. Leung H. K., Anderson G. R., Norr P. J. Rapid Determination of Total and Solid Fat Contents in Chocolate Products by Pulsed Nuclear Magnetic Resonance // *Journal of Food Science*. 1985. Vol. 50, № 4. P. 942–945. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1985.tb12985.x>
13. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268 с.
14. Сергеева А. С., Касилюнас А. В., Голынец О. С. О ходе разработки стандартных образцов состава шоколада // *Альманах современной метрологии*. 2024. № 2 (38). С. 65–77.
15. Сергеева А. С., Первухина О. Е., Голынец О. С. О ходе разработки стандартного образца состава муки миндальной // *Метрология 2024: Материалы международной научно-технической конференции*, Минск, 9–10 апреля 2024 года. Минск: БелГИМ, 2024. С. 255–259.

## REFERENCES

1. Medvedevskikh S. V., Baranovskaya V. B., Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S. Reference measurement procedure for the determination of mass fraction of fat content in food. *Accreditation and Quality Assurance*. 2021;26:165–175. <https://doi.org/10.1007/s00769-021-01472-w>
2. Sergeeva A. S., Medvedevskikh M. Yu., Studenok V. V., Parfenova E. G. Use of primary reference measurement techniques in the field of assurance of measurement uniformity. *Legal and applied metrology*. 2020;5(167):5–9. (In Russ.).
3. Sergeeva A. S., Kasilyunas A. V., Parfenova E. G., Medvedevskikh S. V. Primary reference measurement procedures in the food industry: usage experience and development prospects. *Measurement standards. Reference materials*. 2023;19(4):83–98. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-83-98>
4. Sergeeva A. S. Current Issues in determining fat content in food products and food raw materials (Review). *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(1):59–84. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-59-84>
5. Randall E. L. Improved method for fat and oil analysis by a new process of extraction. *Journal of Association of Official Analytical Chemists*. 1974;57(5):1165–1168. <https://doi.org/10.1093/jaoac/57.5.1165>
6. Shin J.-M., Park S.-K. Comparison of fat determination methods depending on fat definition in bakery products. *LWT Food Science and Technology*. 2015;63(2):972–977. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.04.011>

7. Zhang Y., Zhao J., Yang H.-W. Comparison and analysis of goodness of fit and fitting formula between milk fat concentration and refractive index. *International Journal of Modeling, Simulation, and Scientific Computing*. 2024;15(03):2450022. <https://doi.org/10.1142/S1793962324500223>
8. Desai P., Pandya U. Optical Butyrometric reading tube: An approach towards Gerber automation. *Indian Journal of Dairy Science*. 2022;75(6):536–541. <https://doi.org/10.33785/IJDS.2022.v75i06.007>
9. Wu D., Feng S., He Y. Infrared Spectroscopy Technique for the Nondestructive Measurement of Fat Content in Milk Powder. *Journal of Dairy Science*. 2007;90(8):3613–3619. <https://doi.org/10.3168/jds.2007-0164>
10. Wu D., Feng S., He C., He Y. NIRS and MIRS technique for the determination of protein and fat content in milk powder. *Proc. SPIE6625, International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2007: Related Technologies and Applications*. 2008:66251S. <https://doi.org/10.1117/12.791230>
11. Halim M. H. A., Buniyamin N., Shari M. A. M., Kassim R. A. Ultrasound velocity to measure beef, chicken and fish fillet fat content. *2012 IEEE Student Conference on Research and Development (SCORED), Pulau Pinang, Malaysia*. 2012:54–58. <https://doi.org/10.1109/SCORED.2012.6518610>
12. Leung H. K., Anderson G. R., Norr P. J. Rapid Determination of Total and Solid Fat Contents in Chocolate Products by Pulsed Nuclear Magnetic Resonance. *Journal of Food Science*. 1985;50(4):942–945. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1985.tb12985.x>
13. Doerffel V. K. Statistik in der analytischen Chemie. Moscow: Mir; 1994. 268 p. (In Russ.).
14. Sergeeva A. S., Kasilyunas A. V., Golynets O. S. The progress of development of certified reference material for composition of chocolate. *Al'manac of Modern Metrology*. 2024;2(38):65–77. (In Russ.).
15. Sergeeva A. S., Pervukhina O. E., Golynets O. S. The progress of development of certified reference material for composition of almond flour. *Metrology 2024. Materials of the international scientific and technical conference, Minsk, 9–10 April 2024*. Minsk: BelGIM; 2024. 255–259 p. (In Russ.).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Сергеева Анна Сергеевна** – канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влажности и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

620075, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4  
e-mail: sergeevaas@uniim.ru  
Researcher ID: AAE-7942-2021  
<https://orcid.org/0000-0001-8347-2633>

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna S. Sergeeva – Cand. Sci. (Chem.), Senior Researcher of the Laboratory for Metrological Support of Moisture Measurement and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: sergeevaas@uniim.ru  
Researcher ID: AAE-7942-2021  
<https://orcid.org/0000-0001-8347-2633>

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья  
УДК 543.27:006.82

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>



### Динамические методы приготовления газовых смесей

А. В. Колобова , А. В. Мальгинов, А. А. Нечаев , В. А. Кошев

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
 [nech@bl0.vniim.ru](mailto:nech@bl0.vniim.ru)

**Аннотация:** Метрологическое обеспечение газоаналитических измерений осуществляется путем передачи единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах средствам измерения содержания компонентов в газовых средах. В качестве средств передачи используются стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением, а также генераторы газовых смесей, на выходе которых получается газовая смесь с известными метрологическими характеристиками.

Основной проблемой при приготовлении газовых смесей в баллонах под давлением является обеспечение долговременной стабильности смеси. Использование динамических методов, реализуемых в генераторах газовых смесей, когда приготавливаемая газовая смесь используется непосредственно с выхода генератора, позволяет существенно минимизировать или полностью избежать этой проблемы.

Современный рынок обеспечен генераторами газовых смесей отечественного и зарубежного производства. Актуальным представляется сравнительный анализ различных способов дозирования исходных компонентов, реализуемых в генераторах газовых смесей и используемых для метрологического обеспечения газоаналитических измерений.

Практическая значимость представленного в статье исследования заключается в проведенном анализе метрологических, технических и эксплуатационных характеристик генераторов, реализующих различные методы дозирования компонентов газовых смесей. Материал статьи может быть использован производителями данных средств измерений для выработки оптимальных технических решений при разработке и создании новых типов генераторов и динамических установок, предназначенных для воспроизведения и передачи единиц содержания компонентов в газовых средах. Представленный обзор может быть полезен также преподавателям и студентам профильных специальностей высшей школы для углубления знаний в области метрологического обеспечения газоаналитических измерений.

**Ключевые слова:** газовые смеси, статические методы, динамические методы, генераторы газовых смесей, расход газа, массовая концентрация, молярная доля

**Ссылка при цитировании:** Динамические методы приготовления газовых смесей / А. В. Колобова [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 76–88. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>.

Статья поступила в редакцию 11.04.2024; одобрена после рецензирования 12.09.2024; принята к публикации 25.12.2024.



# MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Review Article

## Dynamic Methods for Preparing Gas Mixtures

Anna V. Kolobova , Andrei V. Malginov, Aleksandr A. Nechaev , Vitalii A. Koshev

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia  
 nech@b10.vniim.ru

**Abstract:** Metrological support of gas analytical measurements is carried out by transferring units of molar fraction and mass concentration of components from the State Primary Standard of units of molar fraction, mass fraction and mass concentration of components in gas and gas condensate environs. Reference materials (RMs) for the composition of gas mixtures in cylinders under pressure are used as transmission means, as well as gas mixture generators, the output of which is a gas mixture with known metrological characteristics. The main problem of this method is to ensure long-term stability of the mixture. The use of dynamic methods implemented in gas mixture generators, when the prepared gas mixture is used directly from the generator output, allows to significantly minimize or completely avoid this problem.

In recent years, quite a lot of gas mixture generators manufactured by domestic and foreign manufacturers have appeared on the market. Therefore, a comparative analysis of various methods of dosing the initial components implemented in gas mixture generators and used for metrological support of gas analytical measurements seems relevant.

The practical significance of the study lies in the analysis of the metrological, technical and operational characteristics of generators implementing various methods of dosing components of gas mixtures, which can be used by manufacturers of these measuring instruments to develop optimal technical solutions in the development and creation of new types of generators and dynamic installations designed to reproduce and transmit units of component content in gas environs.

The presented review may be useful for teachers and students of specialized higher education institutions to enhance their knowledge in the field of metrological support for gas analytical measurements.

**Keywords:** gas mixtures, static methods, dynamic methods, gas mixture generators, gas flow rate, mass concentration, mole fraction

---

**For citation:** Kolobova A. V., Malginov A. V., Nechaev A. A., Koshev V. A. Dynamic methods for preparing gas mixtures. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):76–88. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>.

---

The article was submitted 11.04.2024; approved after reviewing 12.09.2024; accepted for publication 25.12.2024.

### Введение

Поверка и калибровка газоаналитических приборов, проведение испытаний в целях утверждения типа средств измерений содержания компонентов в газовых средах осуществляется с помощью рабочих эталонов 0-го, 1-го или 2-го разрядов, прослеживаемых к Государственному первичному эталону

единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019<sup>1</sup> [1].

---

<sup>1</sup> ГЭТ 154-2019 Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах / Институт-хранитель ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».



При передаче единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации газовых компонентов используются газовые смеси. Газовые смеси могут быть приготовлены двумя методами:

- 1) статическим (ГСО состава газовых смесей в баллонах под давлением);
- 2) динамическим (использование различного рода динамических систем – генераторов газовых смесей, позволяющих получать на выходе струю газа с известными метрологическими характеристиками).

Основной проблемой при использовании ГСО в баллонах под давлением является обеспечение долговременной стабильности газовой смеси [2]. Это связано с возможностью прохождения химической реакции между компонентами газовой смеси, реакции с материалом баллона, с эффектами сорбции и десорбции на внутренней поверхности. Особенно остро эта проблема стоит для смесей, содержащих химически-активные, легко сорбируемые газы в диапазоне микросодержаний. В соответствии с нормативной документацией утвержденных типов стандартных образцов (СО) состава искусственной газовой смеси на основе химически активных газов (ГСО 10545–2014, ГСО 10546–2014 и др.)<sup>2</sup>, в настоящее время концентрационный минимум для ГСО состава газовых смесей таких компонентов в баллонах под давлением составляет порядка 0,1 млн<sup>-1</sup>.

Использование динамических методов, реализуемых в генераторах газовых смесей, позволяет значительно уменьшить, а в некоторых случаях и полностью избежать влияния эффектов сорбции (десорбции), химических реакций между компонентами смеси и материалом, контактирующим с газовой смесью, и за счет этого достичь нижнего предела содержания компонентов в газовой смеси на несколько порядков ниже минимально возможной концентрации газовой смеси в баллоне.

Целью настоящего исследования являлся обзор и анализ существующих динамических

методов приготовления газовых смесей, предназначенных для воспроизведения и передачи единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах.

## Материалы и методы

Динамические методы приготовления газовых смесей предполагают смешение потока целевого компонента и потока газа-разбавителя в заданном (известном) соотношении. Расход компонентов газовой смеси может быть задан в единицах объемного или массового расхода. В качестве целевого компонента может быть использован либо чистый газ, либо промежуточная смесь целевого компонента в газе-разбавителе.

В общем случае значение молярной (объемной) доли целевого компонента на выходе генератора газовых смесей описывается формулой

$$X_B = \frac{Q_{Ц}(X_B)_{Ц} + Q_P(X_B)_P}{Q_{Ц} + Q_P}, \quad (1)$$

где  $X_B$  – молярная (объемная) доля целевого компонента  $B$  в смеси на выходе генератора, %;  $Q_{Ц}$  – объемный расход исходного целевого газа, см<sup>3</sup>/мин;  $Q_P$  – объемный расход газа-разбавителя, см<sup>3</sup>/мин;  $(X_B)_{Ц}$  – молярная (объемная) доля компонента  $B$  в исходном целевом газе, %;  $(X_B)_P$  – молярная (объемная) доля компонента  $B$  в исходном газе-разбавителе, %.

Разнообразие методических и аппаратурных решений дозирования компонентов, реализуемых в генераторах газовых смесей, получило свою систематизацию в международном стандарте ISO 6145<sup>3</sup>. Различают следующие

<sup>2</sup> ГСО 10545–2014 Стандартный образец утвержденного типа состава искусственной газовой смеси на основе химически активных газов (ХА-М-0). ГСО 10546–2014 Стандартный образец утвержденного типа состава искусственной газовой смеси на основе химически активных газов (ХА-М-1).

<sup>3</sup> ISO 6145–1:2019 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 1: General aspects. ISO 6145–2:2014 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 2: Volumetric pumps. ISO 6145–4:2004 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 4: Continuous injection method. ISO 6145–5:2009 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 5: Capillary calibration devices. ISO 6145–6:2017 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 6: Critical orifices. ISO 6145–7:2018 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic methods – Part 7: Thermal mass-flow controllers.

методы дозирования компонентов газовой смеси [3]:

- объемные насосы;
- метод непрерывной инъекции с применением шприца;
- капиллярные устройства;
- критические диафрагмы;
- тепловые регуляторы массового расхода;
- метод диффузии;
- метод насыщения;
- метод проницаемости;
- электрохимическая генерация.

Рассмотрим каждый из этих методов.

### **Объемные насосы**

Объемный насос состоит из пары (в случае приготовления бинарной газовой смеси) однокамерных дозирующих насосов с однокходовыми поршнями [4]. Привод обоих насосов осуществляется от одного двигателя. Один насос работает с постоянной скоростью и имеет прямой привод от двигателя. Скорость работы второго насоса задается передаточным отношением, регулируемым с помощью шестерней. Изменение передаточного отношения второго насоса позволяет изменять состав смеси на выходе.

Значение объемного расхода (в см<sup>3</sup>/мин) каждого компонента газовой смеси описывается уравнением

$$Q = V \times n, \quad (2)$$

где  $V$  – объем цилиндра насоса, см<sup>3</sup>;  $n$  – частота движения поршня, мин<sup>-1</sup>.

При приготовлении газовых смесей данным методом требуется соблюдение следующих условий:

- 1) учитывая пульсирующий характер расхода на выходе насоса, необходимо использование высокоэффективной смесительной камеры, где происходит гомогенизация смеси;
- 2) поддержание постоянной температуры насоса;

3) равенство входных давлений исходных компонентов приготавливаемой смеси;

4) отсутствие химической реакции компонентов смеси с конструкционным материалом частей насоса и смазкой поршней.

Принимая во внимание достаточно сложную аппаратную реализацию, наличие множества механических движущихся частей, необходимость грамотного и регулярного технического обслуживания, ограничения по компонентному составу приготавливаемых газовых смесей, данный метод не получил широкого распространения.

### **Метод непрерывной инъекции с помощью шприца**

Данный метод используется для приготовления бинарных или многокомпонентных газовых смесей из чистых газов (жидкостей) или газовых смесей путем непрерывного введения целевого компонента в поток газа-разбавителя с помощью шприца с механизированным приводом поршня. Привод к поршню осуществляется от двигателя с переменной скоростью вращения. Расход целевого компонента определяется внутренним диаметром шприца и скоростью его перемещения поршнем. После смешения смесь используется при атмосферном давлении.

Если целевой компонент дозируется в виде жидкости, то значение объемного расхода компонента в газовой фазе  $Q_G$  определяется по формуле

$$Q_G = (Q_{ж} \times \rho_{ж}) / \rho_G, \quad (3)$$

где  $Q_{ж}$  – объемный расход жидкой фазы, г/мин;  $\rho_{ж}$  и  $\rho_G$  – плотность целевого компонента в жидкой и газообразной форме при температуре приготовления смеси соответственно, г/см<sup>3</sup>.

Для определения расхода целевого компонента необходимо убедиться в постоянстве внутреннего диаметра шприца, провести измерение его объема и определить скорость перемещения поршня.

Поскольку объем шприца может изменяться в зависимости от температуры за счет теплового расширения, при реализации данного метода приготовления газовых смесей требуется обеспечить соответствие температур шприца при процедуре определения внутреннего объема и при использовании.

ISO 6145–8:2005 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 8: Diffusion method. ISO 6145–9:2009 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 9: Saturation method. ISO 6145–10:2008 Gas analysis – Preparation of calibration gas mixtures using dynamic volumetric methods – Part 10: Permeation method.

Капилляр или игла шприца, через которые производится ввод целевого компонента в поток газа-разбавителя, должны иметь такие сечения, чтобы не создавалось увеличение давления во внутреннем объеме шприца даже при максимальной скорости перемещения поршня.

В случае дозирования целевого компонента в жидкой фазе требуется обеспечить условия для полного испарения жидкости.

Ввиду технической сложности реализации данного метода и невысокой точности он не получил широкого распространения и используется только в лабораторных установках.

### **Капиллярные устройства**

Данный метод описан в [5]. Расход компонентов газовой смеси задается капиллярами, работающими при постоянном перепаде давления на них.

Значение объемного расхода (в м<sup>3</sup>/с) каждого компонента описывается формулой

$$Q = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta L}, \quad (4)$$

где  $r$  – радиус капилляра, м;  $L$  – длина капилляра, м;  $p_1$  – давление на входе в капилляр, Па;  $p_2$  – давление на выходе капилляра, Па;  $\eta$  – динамическая вязкость газа, Па·с.

На практике для определения расхода через капилляр используется формула

$$Q = K(p_1 - p_2), \quad (5)$$

где  $K$  – градуировочный коэффициент капилляра, м<sup>3</sup>/(с · Па).

Градуировочный коэффициент определяется экспериментально путем определения зависимости расхода через капилляр при разных значениях перепада давления на нем. Этот коэффициент индивидуален для каждого капилляра и зависит от типа градуировочного газа, температуры.

При технической реализации данного метода приготовления газовых смесей обычно используют набор капилляров, работающих при постоянном перепаде давления на них. Выбор соответствующих рабочих капилляров позволяет дискретно задавать коэффициент разбавления.

Поскольку расход через капилляр зависит от вязкости, при создании генераторов газовых смесей по данному принципу необходимо либо обеспечить равенство температур капилляров, с помощью которых задается расход целевого компонента и газа-разбавителя, либо обеспечить термостатирование капилляров, а в качестве исходного газа использовать смесь целевого компонента в градуировочном газе с содержанием не более 1 %.

Другим неконтролируемым фактором, влияющим на погрешность приготовления смесей с использованием данного принципа задания расхода, является возможность изменения параметров капилляра в процессе эксплуатации (загрязнение механическими примесями, продуктами химической реакции компонентов исходных газов с материалом капилляра). Для минимизации этих эффектов во входных линиях генератора устанавливаются противопылевые фильтры.

Вследствие достаточной простоты и дешевизны изготовления генераторы газовых смесей на капиллярных устройствах получили достаточно широкое распространение.

### **Критические диафрагмы**

При прохождении газа через критическую диафрагму увеличение давления на входе приводит к увеличению объемного расхода. Когда отношение давления на входе в диафрагму к давлению на выходе диафрагмы достигает критического значения, дальнейшее увеличение давления на входе приводит к тому, что объемный расход перестает зависеть от давления на выходе. Значение критического давления определяется в соответствии с выражением

$$\left( \frac{p_2}{p_1} \right)_{crit} = \left( \frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}, \quad (6)$$

где  $p_1$  – давление газа на входе в диафрагму, Па;  $p_2$  – давление газа на выходе диафрагмы, Па;  $\gamma$  – отношение значения теплоемкости газа при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме.

Для одноатомных, двухатомных и трехатомных газов критическое отношение давления составляет примерно 0,5.

Значение массового расхода газа (в кг/с) через диафрагму при  $p_2 \leq 0,5p_1$  определяется по формуле

$$Q_M = G \left( \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \right), \quad (7)$$

где  $G$  – константа, зависящая от типа газа и параметров диафрагмы (определяется экспериментально), кг/(Па · с · К);  $T_1$  – абсолютная температура газа перед диафрагмой, К.

Значение объемного расхода газа (м³/с) можно вычислить в соответствии с выражением

$$Q = \frac{Q_M}{\rho}, \quad (8)$$

где  $\rho$  – плотность газа, кг/м³.

Генераторы газовых смесей, работающие по данному принципу, содержат две или более диафрагмы с соответствующими системами регулирования давления на входе и на выходе для задания расходов исходных газов. Поскольку расход газа зависит от давления на входе в диафрагму, необходимо использовать высокоточные регуляторы давления, обеспечивающие стабильность его поддержания.

Теоретическая независимость расхода через идеальную диафрагму от давления на выходе для реальных диафрагм соблюдается не полностью, что приводит к некоторому влиянию на расход изменений давления на выходе. Для высокоточных измерений возникает необходимость экспериментального определения этой зависимости и последующего учета ее в результатах измерений.

Диафрагмы, используемые для приготовления газовой смеси, должны находиться при одинаковой температуре. Если температуры смешиваемых газов отличаются, то вводится поправка на тепловое расширение газа с приведением значений расхода к одинаковой температуре.

Для минимизации возможности засорения диафрагм механическими примесями во входных линиях устанавливаются фильтры.

### **Тепловые регуляторы массового расхода газа**

Принцип работы датчика теплового массового регулятора расхода заключается в определении разницы температур на входе

и на выходе тонкого капилляра с нагревателем при прохождении через него потока газа. Датчики температуры (термосопротивления) на входе и на выходе капилляра являются плечами мостовой схемы, сигнал рассогласования которой после линеаризации и усиления является информацией о величине массового расхода.

Значение массового расхода газа (кг/с) определяется по формуле

$$Q = \frac{\Delta T}{k\rho C_p}, \quad (9)$$

где  $\Delta T$  – разница температур, измеряемая термосопротивлениями, К;  $k$  – коэффициент пропорциональности (зависит от конструкции датчика и определяется экспериментально), (К² · м³ · с) / (кг² · Дж);  $\rho$  – плотность газа, г/дм³;  $C_p$  – теплоемкость при постоянном давлении, Дж/К.

В регуляторе расхода выходной сигнал постоянно сравнивается с сигналом задания. При появлении разницы между этими сигналами осуществляется подстройка положения регулирующего клапана так, чтобы сигнал датчика и сигнал задания были идентичны.

Для приготовления газовых смесей используется система из двух или более тепловых регуляторов массового расхода. Каждый регулятор расхода подвергается градуировке с целью экспериментального определения зависимости выходного сигнала от реального расхода газа. Вид этой характеристики зависит от типа газа, проходящего через регулятор. Несмотря на то, что регулятор измеряет массовый расход, который формально не зависит ни от температуры, ни от давления газа, для достижения наивысшей точности должны соблюдаться следующие условия:

- 1) температура применения регулятора не должна отличаться от температуры градуировки более чем на 5 °С;
- 2) пространственное положение (горизонтальное или вертикальное) должно соответствовать положению при градуировке;
- 3) рабочее давление при эксплуатации должно соответствовать давлению при градуировке в пределах 0,1 МПа (для регуляторов с рабочим давлением до 1,0 МПа).



Использование тепловых регуляторов в генераторах газовых смесей позволяет производить быстрое и плавное изменение выходной концентрации.

Благодаря удобству применения и универсальности среди динамических систем разбавительного типа генераторы на тепловых регуляторах массового расхода получили наибольшее распространение.

### **Метод диффузии**

Дозирование целевого компонента осуществляется за счет диффузии паров по трубке (капилляру), соединенной с резервуаром, заполненным жидким или твердым целевым веществом. Значение массового расхода целевого компонента определяется формулой [6]

$$Q = \frac{DS}{L} \ln \left( \frac{P}{P - p_v} \right), \quad (10)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения трубки;  $\text{м}^2$ ;  $L$  – длина трубки,  $\text{м}$ ;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $P$  – общее давление в диффузионном источнике,  $\text{Па}$ ;  $p_v$  – парциальное давление паров целевого компонента в диффузионном источнике,  $\text{Па}$ .

В свою очередь, коэффициент диффузии  $D$  также зависит от температуры и давления

$$D = D_o (T/T_o)^m (P_o/P), \quad (11)$$

где  $D_o$  – коэффициент диффузии при стандартных условиях (при  $T_o$  и  $P_o$ );  $T_o = 273,16 \text{ К}$ ;  $P_o = 101,3 \text{ кПа}$ .

На практике уравнения (10) и (11) используются только для оценки ожидаемого расхода из диффузионной трубки, а реальное значение определяется экспериментально гравиметрическим методом.

При технической реализации данного метода диффузионный источник устанавливается в термостат с контролируемой температурой и обдувается известным потоком газа-разбавителя.

Значение массовой концентрации на выходе генератора с диффузионной трубкой определяется по формуле

$$\rho = \frac{Q_M}{Q}, \quad (12)$$

где  $Q$  – расход газа-разбавителя,  $\text{дм}^3/\text{мин}$ .

Учитывая сильную зависимость расхода целевого компонента от температуры (примерно 5 % на 1 °C), необходимо точное соответствие температур при экспериментальном определении массового расхода из диффузионной трубки и ее использовании. Также большое значение имеет чистота целевого компонента и контроль общего давления в газовой системе генератора.

Попадание целевого компонента в жидкой или твердой фазе на внутреннюю поверхность капилляра приводит к резкому увеличению массового расхода, поэтому при использовании данного метода необходимо предпринимать меры, исключающие возможность появления данного эффекта.

Метод диффузии может применяться только для дозирования целевого компонента, находящегося в жидком или твердом состоянии, и непригоден для дозирования газов.

Принимая во внимание, что диффузионная трубка является открытым источником и обращение с ней как на этапе определения производительности, так и при генерировании смеси, требует высокой квалификации оператора, а все влияющие на результат приготовления смеси факторы до конца не изучены, данный метод приготовления получил ограниченное распространение.

### **Метод насыщения**

Данный метод применим только для приготовления смесей с парами жидких веществ.

Давление насыщенных паров чистого вещества, находящегося в равновесии с жидкой фазой, зависит только от температуры [6]. При пропускании газа-разбавителя через насытитель (сатуратор), имеющий температуру  $T$ , с жидким целевым веществом, значение объемной доли целевого компонента на выходе может быть рассчитано по формуле

$$\varphi_x = \frac{P_x}{P}, \quad (13)$$

где  $P_x$  – давление насыщенных паров целевого компонента при температуре  $T$ ,  $\text{кПа}$ ;  $P$  – давление газовой смеси в насытителе,  $\text{кПа}$ .

При реализации данного метода дозирования должны соблюдаться следующие условия:

1) контроль температуры целевого компонента в насытителе (на уровне  $\pm 0,05 \text{ °C}$ );

2) контроль давления в насытителе (на уровне  $\pm 0,1$  кПа);

3) чистота исходного целевого компонента должна быть не менее 99,9 %;

4) пневматическое сопротивление выходных линий для отбора приготавливаемой смеси должно быть минимальным, чтобы не происходило изменение давления в насытителе при изменении режимов работы.

Учитывая узкую область применения (не токсичные жидкости с давлением насыщенных паров от 1 до 50 кПа), метод имеет ограниченную применимость. Однако он широко распространен в некоторых областях, например, в генераторах влажного газа – для приготовления смесей с парами воды и генераторов паров этанола.

### **Метод проницаемости**

Данный метод основан на использовании источников микропотока (permeation tubes) [7]. Источник микропотока (ИМ) представляет собой герметичный сосуд (ампулу), заполненный чистым целевым веществом в жидком (жидкость или сжиженный газ) или твердом состоянии. Весь сосуд или его часть изготавливаются из полимерного материала, проницаемого для молекул целевого вещества. ИМ характеризуется такой величиной, как производительность. Производительность обычно выражается в мкг/мин и показывает, с какой скоростью происходит диффузия [9] целевого компонента через проницаемую стенку корпуса источника при рабочей температуре. Производительности зависят от типа целевого вещества, параметров проницаемой части ИМ (материала, толщины, площади) и температуры. Значение производительности определяется экспериментально путем измерения убыли массы источника микропотока с использованием весов [7]. В зависимости от количества номинальных значений температуры и соответствующих значений производительности ИМ подразделяют на однозначные и многозначные.

Конструктивно ИМ могут быть выполнены в виде фторопластовой трубки, ампулы или пластины, металлического или стеклянного резервуара с фторопластовой насадкой (пленкой), металлического резервуара с внутренней газопроницаемой трубкой.

Перечень целевых компонентов, на которые существуют ИМ, включает широкую номенклатуру веществ (более 200 типов). По мере возникновения новых измерительных задач этот перечень пополняется.

При обдувании источника микропотока, помещенного в термостат с контролируемой температурой, известным потоком газа-разбавителя на выходе получается смесь с массовой концентрацией целевого компонента (в мг/м<sup>3</sup>), определяемой по формуле

$$\rho = \frac{G}{Q}, \quad (14)$$

где  $G$  – производительность ИМ, мкг/мин;  $Q$  – расход газа-разбавителя, дм<sup>3</sup>/мин.

Метод проницаемости реализуется в термомодифузионных генераторах. В состав такого генератора входит термостат с контролируемой температурой и система задания (регулирования) расхода газа-разбавителя. Поскольку производительность источника имеет сильную температурную зависимость (изменяется на 7–10 % при изменении температуры на 1 °C), особое внимание необходимо уделять соответствию температуры ИМ при определении производительности (аттестации) и при использовании.

Другой важный фактор использования ИМ – достаточно жесткие требования к чистоте исходного вещества, заполняющего внутренний объем источника. Это связано с тем, что примесные компоненты также будут диффундировать через стенки ИМ, что может привести к дополнительной погрешности при измерении производительности ИМ гравиметрическим методом, так как будет измеряться суммарная убыль массы. Обязательность обеспечения чистоты и постоянства состава веществ внутри источника ужесточает требования и к хранению (транспортировке) ИМ. Поскольку диффузия через проницаемую стенку источника происходит в двух направлениях (целевое вещество – наружу, компоненты окружающей среды – внутрь), необходимо обеспечить условия, исключающие возможность попадания внутрь ИМ веществ, могущих повлиять на состав целевого вещества [9]. Наиболее критичными в данном смысле компонентами



атмосферного воздуха являются пары воды и кислород. Поэтому ИМ хранятся в специальных герметичных контейнерах, внутри которых имеется поглотитель паров воды, а в некоторых случаях контейнер заполняется инертным газом.

Термодиффузионные генераторы позволяют (а) готовить газовые смеси с широкой номенклатурой целевых компонентов в диапазоне малых и микроконцентраций; (б) легко и быстро производить изменение концентрации на выходе за счет изменения расхода газа-разбавителя.

### *Электрохимическая генерация*

Принцип дозирования основан на выделении целевого компонента из ячейки с электролитом при пропускании через него электрического тока. Значение объемного расхода целевого компонента определяется по формуле

$$Q = \left( \frac{I \times K \times V_m}{z \times F} \right) \times \frac{T_1}{T_R}, \quad (15)$$

где  $I$  – электрический ток через ячейку, А;  $K$  – коэффициент, зависящий от эффективности электролитической ячейки (обычно предоставляется производителем ячейки или определяется экспериментально);  $V_m$  – молярный объем газа, генерируемый в ячейке при прохождении через нее заряда, численно равного постоянной Фарадея, дм<sup>3</sup>/моль;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл/моль;  $z$  – число участвующих в процессе электронов, которое обычно равно абсолютной величине заряда иона, Кл;  $T_1$  – температура ячейки (обычно равна температуре окружающей среды), К;  $T_R$  – значение стандартной температуры, к которой приводится значение расхода, К.

Для приготовления газовых смесей электролитическая ячейка встраивается в газовую систему, позволяющую задавать расход газа-разбавителя. Содержание целевого компонента на выходе зависит от величины тока через электролитическую ячейку, эффективности ячейки и расхода газа-разбавителя.

Электрохимические ячейки позволяют генерировать такие газы, как O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NO.

В генераторах газовых смесей, основанных на электрохимической генерации целевого

компонента, погрешность смеси на выходе в основном определяется качеством изготовления электрохимической ячейки (материалом корпуса ячейки, материалом электродов, чистой электролита, конструкцией ячейки, эффективностью процесса электролиза и отсутствием побочных реакций на электродах). Помимо того, важно обеспечить контроль температуры и тока через ячейку, изучить влияние влажности газа-разбавителя на работу ячейки [8].

Преимущество электрохимических генераторов в простоте конструкции и в том, что они сами генерируют целевой компонент без использования внешнего источника (баллона и т. п.). Но с учетом ограниченности номенклатуры целевых веществ и низкой точности широкое применение нашел только генератор хлора.

### **Результаты и обсуждение**

Проведен анализ метрологических, технических и эксплуатационных характеристик генераторов газовых смесей, реализующих различные методы дозирования компонентов [3]. Данный анализ основан на опыте научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» при проведении испытаний в целях утверждения типа, при эксплуатации, поверке и калибровке генераторов газовых смесей различных типов. Результаты анализа сведены в табл. 1.

Проведенный обзор и анализ методов показал, что наиболее перспективными и широко используемыми являются основанные на применении тепловых регуляторов массового расхода газа динамические методы и термодиффузионный метод с использованием источников микропотока газа [9] по следующим причинам:

- 1) большому диапазону регулирования и измерения расхода газа и за счет этого – возможности приготовления газовых смесей в широком диапазоне концентраций;
- 2) высокой воспроизводимости результатов измерений расхода (порядка 0,2 % отн.);
- 3) возможности индивидуальной градуировки каналов измерений расхода с использованием эталонных средств измерений расхода;
- 4) данные методы не уступают либо превосходят (особенно в диапазоне

Таблица 1. Сравнительные характеристики различных динамических методов приготовления газовых смесей

Table 1. Comparative characteristics of various dynamic methods for preparing gas mixtures

| Метод дозирования                               | Диапазон молярной доли целевого компонента на выходе*, % | Относительная расширенная неопределенность, % | Применимость в генераторах**, % |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------------------|
| объемные насосы                                 | от $1 \cdot 10^{-1}$ до 99                               | 3                                             | <1                              |
| метод непрерывной инъекции с применением шприца | от $1 \cdot 10^{-3}$ до 1                                | 5                                             | <1                              |
| капиллярные устройства                          | от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1                                | 5                                             | 5                               |
| критические диафрагмы                           | от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1                                | 3                                             | 2                               |
| тепловые регуляторы массового расхода           | от $1 \cdot 10^{-6}$ до 99                               | 2                                             | 50                              |
| метод диффузии                                  | от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-1}$                | 5                                             | 3                               |
| метод насыщения                                 | от $1 \cdot 10^{-3}$ до 10                               | 5                                             | 7                               |
| метод проницаемости                             | от $1 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-2}$                | 4                                             | 30                              |
| электрохимическая генерация                     | от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$                | 8                                             | 2                               |

*Примечания.* \* Диапазоны указаны с учетом возможности использования в качестве исходного целевого газа не только чистых газов, но и газовых смесей. \*\* Доля основанных на данном методе дозирования генераторов в % от общего числа генераторов газовых смесей.

микроконцентраций) остальные методы динамического приготовления газовых смесей по точности;

5) возможности обеспечения прослеживаемости средств задания и измерения расхода к эталонам фундаментальных физических величин (массы, времени);

6) возможности определения содержания целевого компонента по процедуре приготовления;

7) удобству использования и возможности осуществления оперативного динамического управления процессом приготовления газовой смеси.

Эффективность данных методов дозирования подтверждается еще и тем, что на них базируется большинство генераторов газовых смесей отечественного и зарубежного производства [10].

В результате выполненных исследований систематизированы сведения о методах дозирования компонентов газовых смесей, реализуемых в генераторах газовых смесей, осуществлен анализ существующих динамических

методов приготовления газовых смесей, предназначенных для воспроизведения и передачи единиц молярной доли и массовой концентрации компонентов в газовых средах, произведен выбор наиболее перспективных.

### Заключение

В Российской Федерации парк генераторов газовых смесей (рабочих эталонов 1-го и 2-го разрядов) [11] составляет порядка 800 единиц. Ими оснащено большинство государственных региональных центров стандартизации, метрологии и испытаний, более 200 приборостроительных организаций и предприятий газовой, химической и нефтехимической промышленности. Генераторы газовых смесей, основанные на использовании тепловых регуляторов расхода и работающие с источниками микропотоков газа, входят в состав эталонных комплексов ГЭТ 154-2019.

Необходимо отметить, что с развитием современной элементной базы появляются и другие перспективные методы дозирования компонентов, которые находят применение

в генераторах газовых смесей. Например, использование тепловых измерителей (регуляторов) расхода жидкости для создания динамических установок, позволяющих приготавливать газовые смеси с парами жидкостей. Но в связи с тем, что данные средства измерений расхода появились на рынке относительно недавно, они пока не получили широкого распространения.

Проведенный анализ динамических методов приготовления газовых смесей может быть полезен разработчикам и изготовителям генераторов газовых смесей для выбора оптимальных решений при проектировании данных средств измерений.

**Благодарности:** Автор выражает благодарность ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» за предоставление технической базы для проведения экспериментов.

**Acknowledgments:** The author expresses gratitude to the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology for providing the technical base for conducting the experiments.

**Вклад соавторов:** Колобова А. В. – общее руководство и координация, постановка задачи исследования, контроль; Мальгинов А. В. – разработка концепции исследования, анализ

результата исследования, критический анализ, проверка и редакция текста статьи; Нечаев А. А. – работа с текстом, систематизация материала, подготовка данных; Кошев В. А. – подготовка данных.

**Contribution of the authors:** Kolobova A. V. – general management and coordination, formulation of the research task, control; Malginov A. V. – development of the research concept, analysis of the research results, critical analysis, revision and editing of the text; Nechaev A. A. – working with the text, systematization of the material, data preparation; Koshev V. A. – data preparation.

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

**Conflict of interests:** The authors declare no conflict of interest.

**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.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Колобова А. В., Конопелько Л. А., Попов О. Г. Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154-2019 // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16, № 3. С. 23–35. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-23-35>
2. Методы и средства приготовления стандартных газовых смесей / И. А. Платонов [и др.] // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, № 2. С. 83–105. <https://doi.org/10.7868/S0044450218020019>
3. Получение газовых смесей известного состава динамическими методами / И. А. Платонов [и др.] // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 3. С. 378–387.
4. Lee S., Lee W., Oh S. Preparation of calibration gas mixture using a dynamic volumetric method for environmental monitoring // American Geophysical Union. 2008. Vol. 6. P. 456–460.
5. McKinley J., Majors R. The preparation of calibration standards for volatile organic compounds – a question of traceability // LCGC North America. 2000. Vol. 18, № 10. P. 1024–1033.
6. Лепский М. В., Платонов И. А., Онучак Л. А. Теоретическое и экспериментальное изучение поведения системы последовательно соединенных барботеров с целью получения газового потока, содержащего стационарные концентрации летучих веществ // Химия и химическая технология. 2004. Т. 47, № 9. С. 138–143.
7. Boyle B. Generating calibration gas standards with OVG-4 and permeation tubes. Owlstone whitepaper. URL: [https://www.owlstoneinc.com/media/uploads/files/Whitepaper\\_-\\_Generating\\_Calibration\\_Gas\\_Standards\\_with\\_OVG-4\\_and\\_Permeation\\_Tubes.pdf](https://www.owlstoneinc.com/media/uploads/files/Whitepaper_-_Generating_Calibration_Gas_Standards_with_OVG-4_and_Permeation_Tubes.pdf)
8. Nelson G. Gas mixtures: preparation and control. New York : Engineering & Technology, 2017. 304 p. <https://doi.org/10.1201/9780203755105>
9. Мальгинов А. В., Евдокимов А. А., Громова Е. В. Передача единиц молярной доли и массовой концентрации газовых компонентов с помощью рабочих эталонов 1-го разряда на основе динамических генераторов газовых смесей // Измерительная техника. 2011. Т. 54, № 9. С. 8–12.

10. Шашков А. Г., Золотухина А. Ф., Василенко В. Б.; под ред. Жданка С. А. Фактор термодиффузии газовых смесей: методы определения. Минск : Издательский дом Белорусская наука, 2007. 239 с.
11. Мальгинов А. В., Соколов Т. Б., Громова Е. В. Разработка модельного ряда эталонных установок на токсичные и взрывоопасные компоненты в воздухе рабочей зоны на основе динамических генераторов газовых смесей // Метрология физико-химических измерений. Коллектив авторов / Под редакцией Конопелько Л. А., Рожнова М. С. СПб, ООО «Издательство ТРИУМФ», 2011. С. 394–404.  
<https://doi.org/10.32986/978-5-9902987-1-2-2021-6-580>.

## REFERENCES

1. Kolobova A. V., Konopelko L. A., Popov O. G. State primary standard of units of molar part, mass part and mass concentration of components in gas and gas condensate environs GET 154-2019. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2020;16(3):23–35. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2020-16-3-23-35>
2. Platonov I. A., Kolesnichenko I. N., Rodinkov O. V., Gorbacheva A. R., Moskvina L. N. Methods and devices for the preparation of standard gas mixtures. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018;73(2):109–127. (In Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044450218020019>
3. Platonov I. A., Kolesnichenko I. N., Novikova E. A., Mukhanova I. M. Gas mixtures of the known composition by dynamic methods. *Sorption and Chromatography Processes*. 2017;17(3):378–387. (In Russ.).
4. Lee S., Lee W., Oh S. Preparation of calibration gas mixture using a dynamic volumetric method for environmental monitoring. *American Geophysical Union*. 2008;(6):456–460.
5. McKinley J., Majors R. The preparation of calibration standards for volatile organic compounds – a question of traceability. *LCGC North America*. 2000;18(10):1024–1033.
6. Lepskii M. V., Platonov I. A., Onuchak L. A. Theoretical and experimental study of the behavior of a system of series-connected bubblers for the purpose of obtaining a gas flow containing stationary concentrations of volatile substances. *Chemistry and Chemical Technology*. 2004;47(9):138–143. (In Russ.).
7. Boyle B. Generating calibration gas standards with OVG-4 and permeation tubes. Owlstone whitepaper. Available at: [https://www.owlstoneinc.com/media/uploads/files/Whitepaper\\_-\\_Generating\\_Calibration\\_Gas\\_Standards\\_with\\_OVG-4\\_and\\_Permeation\\_Tubes.pdf](https://www.owlstoneinc.com/media/uploads/files/Whitepaper_-_Generating_Calibration_Gas_Standards_with_OVG-4_and_Permeation_Tubes.pdf)
8. Nelson G. Gas mixtures: preparation and control. New York: Engineering & Technology; 2017. <https://doi.org/10.1201/9780203755105>
9. Malginov A. V., Evdokimov A. A., Gromova E. V. Dissemination of units of mole fraction and mass concentration of gas components by means of first-grade working standards based on dynamic gas mixture generators. *Measurement Techniques*. 2011;54(9):8–12. (In Russ.).
10. Shashkov A. G., Zolotukhina A. F., Vasilenko V. B.; Zhdanka S. A. eds. Thermal diffusion factor of gas mixtures: methods of determination. Minsk: Izdatel'skii dom Belorusskaia nauka; 2007. 239 p. (In Russ.).
11. Malginov A. V., Sokolov T. B., Gromova E. V. Development of a model range of reference installations for toxic and explosive components in the air of the working area based on dynamic generators of gas mixtures. In: Konopelko L. A., Rozhnova M. S. (eds.). *Metrology of physical and chemical measurements*. Saint Petersburg: ООО Izdatelstvo TRIUMF; 2011. P. 394–404. (In Russ.).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Колобова Анна Викторовна** – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательского отдела госэталонов в области физико-химических измерений, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: [akol@b10.vniim.ru](mailto:akol@b10.vniim.ru)  
<https://orcid.org/0000-0001-9030-446X>

**Мальгинов Андрей Вениаминович** – руководитель сектора, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» 190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: [amal@b10.vniim.ru](mailto:amal@b10.vniim.ru)

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Anna V. Kolobova** – Cand. Sci. (Eng.), Deputy Head of the Research Department of State Standards in the field of Physical and Chemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: [akol@b10.vniim.ru](mailto:akol@b10.vniim.ru)  
<https://orcid.org/0000-0001-9030-446X>

**Andrei V. Malginov** – Sector Head, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology 19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: [amal@b10.vniim.ru](mailto:amal@b10.vniim.ru)

**Нечаев Александр Алексеевич** – аспирант, инженер, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: nech@b10.vniim.ru

**Кошев Виталий Анатольевич** – аспирант, ведущий инженер, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: koshev@b10.vniim.ru

**Aleksandr A. Nechaev** – Postgraduate Student, Engineer, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: nech@b10.vniim.ru

**Vitalii A. Koshev** – Postgraduate Student, Engineer, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: koshev@b10.vniim.ru



## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья

УДК 52–17:519.254:006.91

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-89-102>



# О применении Байесовского подхода к построению интервала охвата при ограничениях на значения измеряемой величины

А. В. Степанов  , А. Г. Чуновкина 

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

 [stepanov17@yandex.ru](mailto:stepanov17@yandex.ru)

**Аннотация:** Проблема оценивания неопределенности результатов измерений вблизи естественных границ значений измеряемых величин представляет значительный интерес для метрологов-практиков и далека от своего разрешения. В статье рассмотрен Байесовский подход к построению несимметричного интервала охвата и оцениванию неопределенности измерения в случае, когда множество возможных значений измеряемой величины ограничено. Особый интерес представляет случай, когда измеренное значение находится вблизи границы множества его возможных значений, так как построенный «традиционный» симметричный интервал, отвечающий значению коэффициента охвата, равному двум (для уровня доверия 95 %), выходит за эту границу и, как следствие, перестает обеспечивать заданный уровень доверительной вероятности.

При реализации Байесовского подхода важным исходным моментом является выбор априорной плотности распределения значений измеряемой величины. Рассмотрены четыре варианта выбора априорной плотности, включая асимметричную плотность распределения из семейства двусторонних степенных распределений (TSP), даны рекомендации по их выбору и применению в зависимости от близости априорной оценки нижней границы измеряемой величины, а также измеряемого значения, к верхней границе диапазона возможных значений, относительно величины неопределенности измерения.

Разработано программное обеспечение для оценки характеристик апостериорной плотности (математического ожидания, моды и СКО) распределений значений измеряемой величины и построения кратчайших интервалов охвата, а также для вычисления уровня доверия, соответствующего «традиционному» интервалу охвата, полученному с использованием расширенной неопределенности. Применение разработанного программного обеспечения позволяет получить полную информацию о точности измерения и сделать обоснованный выбор при представлении результата измерения. Полученные результаты могут представлять интерес для метрологов-практиков при разработке и аттестации методик измерений, обработке экспериментальных данных и представлении результатов измерений при характеристике стандартных образцов, а также для специалистов, занимающихся применением методов теории вероятностей и математической статистики в решении практических задач.

**Ключевые слова:** неопределенность измерения, интервал охвата, Байесовский подход, априорная плотность распределения, апостериорная плотность распределения

**Ссылка при цитировании:** Степанов А. В., Чуновкина А. Г. О применении Байесовского подхода к построению интервала охвата при ограничениях на значения измеряемой величины // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 89–102. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-89-102>.

Статья поступила в редакцию 09.07.2024; одобрена после рецензирования 12.11.2024; принята к публикации 25.12.2024.

## MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Review Article

# On the Application of the Bayesian Approach to Estimating the Coverage Interval of a Bounded Measurand

Aleksandr V. Stepanov  , Anna G. Chunovkina 

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia  
 [stepanov17@yandex.ru](mailto:stepanov17@yandex.ru)

**Abstract:** The problem of estimating the measurement uncertainty near the natural measurand limits is of significant interest to practicing metrologists and is far from being resolved. The article considers the Bayesian approach to constructing an asymmetric coverage interval and estimating measurement uncertainty in the case where the set of permissible values of the measured quantity is bounded. Of particular interest is the case when the measured value is located near the boundary of the set of its permissible values, since the constructed «traditional» symmetric interval corresponding to a coverage factor value of two (for a confidence level of 95 %) goes beyond the boundaries of this set and, as a consequence, do not provide the specified level of confidence probability.

When implementing the Bayesian approach, an important starting point is the choice of a priori density distribution. Four options for choosing a prior probability density are considered, including an asymmetric distribution from the family of two-sided power distributions (TSP). Recommendations are given for their selection and application depending on the proximity of the a priori estimate of the lower limit of the measured value, as well as the measured value, to the upper limit of the range of permissible values, relative to the measurement uncertainty value.

A specialized software has been developed to estimate the posterior density characteristics (expectation, mode and standard deviation) of measurand distributions and construct the shortest coverage interval, as well as to calculate the confidence level corresponding to the «traditional» coverage interval obtained using expanded uncertainty. The use of this software allows to obtain complete information about the measurement accuracy and to make an informed choice when presenting the measurement result.

The results obtained may be of interest to practicing metrologists in the development and certification of measurement techniques, processing of experimental data and presentation of measurement results when characterizing standard samples, as well as specialists involved in the application of methods of probability theory and mathematical statistics in solving practical problems.

**Keywords:** measurement uncertainty, coverage interval, Bayesian approach, prior distribution density, posterior distribution density

**For citation:** Stepanov A. V., Chunovkina A. G. On the Application of the Bayesian approach to estimating the coverage interval of a bounded measurand. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):89–102. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-89-102>.

The article was submitted 09.07.2024; approved after reviewing 12.11.2024; accepted for publication 25.12.2024.

## Введение

### Дискурс

При характеристике стандартных образцов чистых веществ и аттестации методик измерений часто возникает ситуация, когда измеренное значение величины находится достаточно близко к естественной границе множества возможных значений этой величины. Задача оценивания неопределенности измерений вблизи естественных границ значений измеряемых величин не снята с повестки, остается предметом дискуссии. Предлагаются разные подходы к ее решению. Идеология оценивания неопределенности требует учета всей доступной информации о значениях измеряемой величины, что приводит к необходимости реализации соответствующих математических подходов.

В статье предлагается рассмотреть Байесовский подход к построению несимметричного интервала охвата и оцениванию неопределенности измерения в случае, когда множество возможных значений измеряемой величины ограничено.

### Актуальное состояние

Основополагающим документом для оценивания неопределенности измерений является Руководство JCGM 100:2008<sup>1</sup>, принятое многими международными организациями (например, МОЗМ, ИСО) и одобренное в качестве национального стандарта по оцениванию неопределенности измерений (ГОСТ 34100.3–2017)<sup>2</sup>. В большинстве случаев результат измерения представляют

измеренным значением и соответствующей расширенной неопределенностью  $\{x, U_{0,95}\}$  с указанием коэффициента охвата  $k$ . Представленная информация позволяет построить симметричный интервал охвата  $x \pm U_{0,95}$ , а также рассчитать стандартную неопределенность измерения, когда данный результат измерения используется как оценка входной ве-

личины в дальнейших задачах:  $u(x) = \frac{U_{0,95}}{k}$ .

### Проблематика работы

Однако существуют ситуации, когда требуется построение асимметричных интервалов охвата [1, 2], например, в силу естественных ограничений на значения измеряемой величины [3, 4, 5, 6]. В частности, одной из таких задач является измерение чистоты высокочистых веществ, которые часто после соответствующих исследований и характеристики принимаются в качестве стандартных образцов и используются при реализации метрологической прослеживаемости. Известны разные подходы к решению данной задачи, в частности, в Руководстве ЕВРАХИМ / СИТАК CG 4<sup>3</sup> и в работе [3] рассматривается классический подход построения симметричного интервала охвата и отсечения той его части, которая выходит за естественные границы значений измеряемой величины, но также упоминается и Байесовский подход к решению этой задачи, который приводит к построению несимметричного интервала охвата.

Построение несимметричных интервалов охвата не получило широкого распространения на практике. На взгляд авторов, это связано с тем, что, с одной стороны, требует

<sup>1</sup> JCGM 100:2008 Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement: Joint Committee for Guides in Metrology, JCGM 100:2008 // BIPM [website]. URL: [https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM\\_100\\_2008\\_E.pdf](https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf) (Accessed: 07.07.2024).

<sup>2</sup> ГОСТ 34100.3–2017 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения.

<sup>3</sup> Руководство ЕВРАХИМ / СИТАК CG 4. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 3-е изд. // Eurachem [Электронный ресурс]. URL: [https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012\\_P1\\_RU.pdf](https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1_RU.pdf). (дата обращения: 07.07.2024).

применения дополнительной информации для построения априорной плотности распределения значений измеряемой величины и, с другой стороны, приводит к сложностям с представлением результата измерений. Кроме того, построение таких интервалов иногда может быть более трудоемким с вычислительной точки зрения.

### **Выбор метода**

В данной работе применен Байесовский подход [7, 8, 9, 10] к построению несимметричного интервала охвата. В настоящее время Байесовские методы находят все более широкое применение в метрологии [11], что подтверждается большим количеством публикаций, посвященных разработке сертифицированных эталонных материалов, обработке данных сличений CIPM и связанных с ними степеней эквивалентности.

В качестве априорной плотности распределения рассмотрены четыре априорных плотности, включая асимметричную плотность распределения из семейства TSP [12, 13, 14, 15] (двустороннего степенного распределения, Two-Sided Power distribution). Отметим, что плотность равномерного распределения принадлежит этому семейству. Считаем, что значения измеряемой величины лежат в интервале  $[0, 1]$  вблизи верхней границы, что соответствует задаче характеристики высокочистых веществ. Для апостериорной плотности распределений вычислены математическое ожидание, мода, стандартное отклонение и построен кратчайший интервал охвата. Апостериорная плотность распределения получена перемножением априорной плотности и функции правдоподобия, которая определяется на основе измеренного значения  $x$  и соответствующей стандартной неопределенности измерения  $u$ . Как правило, при этом предполагается, что измеренное значение распределено по нормальному закону  $N(c, u)$ :

$$f_0(x) \sim \exp \left\{ \frac{-(x-c)^2}{2u^2} \right\}.$$

### **Целевая установка работы**

В настоящей статье акцент сделан на сравнительном анализе различных априорных плотностей и оценке их влияния на конечный

результат измерений с целью сформулировать рекомендации по выбору той или иной априорной плотности распределения.

Выбор априорной плотности будет сделан с тем условием, что она не должна приводить к существенному смещению математического ожидания апостериорной плотности распределения относительно измеренного значения и существенному изменению СКО апостериорного распределения по сравнению с неопределенностью измерения.

Предполагается, что до проведения измерений известно, что значение измеряемой величины превосходит некоторое фиксированное значение  $c_0$ . Например, эта информация может быть предоставлена производителем чистых веществ. Также предполагается, что при построении априорной плотности распределения этой информации может быть сопоставлен определенный вес ( $w$ ), например, исходя из опыта работы с конкретным производителем. Данная информация может быть использована при установлении требований к точности измерений (в частности, целесообразно за счет выбора методики измерений, при возможности,

ограничить снизу соотношение  $\frac{1-c_0}{u}$ ).

## **Материалы и методы**

### **Описание метода**

*Байесовский подход к вычислению интервала охвата.* Мотивация для использования Байесовского подхода очевидна. На практике в качестве интервала охвата, как правило, используют симметричный интервал, полученный с использованием расширенной неопределенности

$$[x - ku, x + ku],$$

где  $x$  – измеренное значение;  $k$  – коэффициент охвата (когда уровень доверия составляет 95 %, обычно рассматривают  $k_{0,95} = 2$ , что соответствует случаю нормального распределения).

При этом предполагается, что измеряемая величина  $c$  распределена нормально с центром в точке  $x$ , отвечающей измеренному значению, и дисперсией  $u^2$ , где  $u$  представляет собой неопределенность измерения (т. е. имеет распределение  $f_0$ , указанное выше). Очевидно, что при значениях  $x$ , близких к единице (а точнее,

$x > 1 - 2u$ ), указанный интервал охвата приходится ограничивать («обрезать») справа (рассматривать «условно-симметричный» интервал охвата  $[x - 2u, \min\{x + 2u, 1\}]$ ), т. к. точка  $x + 2u > 1$  находится вне диапазона возможных значений измеряемой величины  $c$  и интегрирование  $f_0$  по результирующему интервалу  $[x - 2u, 1]$  дает значения, меньшие исходного уровня доверия  $P_0 = 0,95$  (например, для  $x = 1$ ,  $x = 1 - u$  получим значения 0,477 и 0,819 соответственно).

Введение априорной плотности позволяет перейти от бесконечного носителя, отвечающего исходному нормальному распределению  $f_0$ , к конечной области определения, совпадающей с отрезком  $[0, 1]$ , а также использовать имеющуюся дополнительную информацию.

*Различные виды априорной плотности.* Рассмотрим следующие варианты априорной плотности.

1. Равномерное распределение в диапазоне  $[c_0, 1]$ :

$$g_1(c) = \begin{cases} 0, & 0 \leq c \leq c_0, \\ (1 - c_0)^{-1}, & c_0 \leq c \leq 1 \end{cases}$$

2. Равномерное распределение в диапазоне  $[c_0, 1]$ , в котором сосредоточено  $w \cdot 100\%$  плотности распределения; плотность в диапазоне  $[0, c_0]$  зададим как степенную функцию

$$g_2(c) = \begin{cases} Kc^{p-1}, & 0 \leq c \leq c_0, \\ Kc_0^{p-1}, & c_0 \leq c \leq 1; \end{cases}$$

здесь константа  $K_2 = K$  подбирается из условия нормировки плотности (интеграл по всему отрезку равен единице), параметр  $p$  – из условия присваивания веса отрезку  $[c_0, 1]$ :

$$\begin{cases} \frac{Kc_0^p}{p} + Kc_0^{p-1}(1 - c_0) = 1, \\ \frac{Kc_0^p}{p} = 1 - w, \end{cases}$$

откуда следует:

$$p = \frac{c_0}{1 - c_0} \frac{w}{1 - w}, K = \frac{w}{c_0^{p-1}(1 - c_0)}.$$

3. Распределение, плотность которого задается на отрезке  $[0, 1]$  степенной функцией,

$$g_3(c) = pc^{p-1},$$

при этом параметр  $p$  выбирают исходя из веса  $w$  отрезка  $[c_0, 1]$ :

$$w = 1 - c_0^p, p = \frac{\ln(1 - w)}{\ln c_0}.$$

Недостатком указанного закона распределения можно считать то, что его мода находится в точке  $c = 1$ , в то время как на практике стопроцентная концентрация, как правило, недостижима.

Сгладить этот недостаток позволяет ниже следующий закон распределения.

4. Распределение, плотность которого задается на отрезке  $[0, 1 - \delta]$  степенной функцией, при этом распределение на отрезке  $[0, 1 - \delta, 1]$  полагаем равномерным (считаем, что в силу неопределенности не можем уточнить закон вблизи единичного значения  $c$ , при этом предлагается считать  $\delta = 2u$ ); отрезку  $[c_0, 1]$ , как и раньше, присвоен вес  $w$ .

$$g_4(c) = \begin{cases} Kc^{p-1}, & 0 \leq c \leq 1 - \delta, \\ K(1 - \delta)^{p-1}, & 1 - \delta \leq c \leq 1. \end{cases}$$

Параметры  $K_4 = K$  и  $p$  определяются из условий:

$$\begin{cases} \frac{K(1 - \delta)^p}{p} + K(1 - \delta)^{p-1}\delta = 1, \\ \frac{Kc_0^p}{p} = 1 - w. \end{cases}$$

т. е.  $K = \frac{p(1 - w)}{c_0^p}$ , а значение  $p$  находится из уравнения

$$(1 - w)(1 - \delta)^{p-1}(1 + (p - 1)\delta) - c_0^p = 0.$$

Апостериорные плотности для измеряемой величины  $c$  имеют вид:

$$f_i(c) = C_i g_i(c) \exp \left\{ \frac{-(c - x)^2}{2u^2} \right\}, i = 1, 2, 3, 4,$$

где  $C_i$  – нормирующие множители. Все распределения  $g_i$  (в том числе, первое) можно считать частными случаями асимметричного TSP-распределения [15].

*Рассмотрим пример.* Пусть  $x = 0,9999$ ,  $u = 0,0005$ ,  $c_0 = 0,995$ ,  $w = 0,75$ . Построенные априорные и апостериорные плотности



приведены на рис. 1. Интервалы охвата при этом имеют вид:

| $i$ | Интервал охвата |
|-----|-----------------|
| 1   | [0,998 935, 1]  |
| 2   | [0,998 935, 1]  |
| 3   | [0,998 980, 1]  |
| 4   | [0,998 950, 1]. |

При этом вероятность охвата для исходной  $f_0$  близка к 58 %.

### Сравнение априорных плотностей

Для сравнительного анализа применения различных априорных плотностей распределения измеряемой величины введем следующую параметризацию:

$$\alpha = \frac{1 - c_0}{u}, \beta = \frac{1 - x}{u},$$

т. е. параметры  $\alpha, \beta$  характеризуют отклонения заявленного содержания вещества  $c_0$  и его измеренного значения от 1 (100 %), отнесенные к величине неопределенности  $u$ . Используя

данную параметризацию, рассмотрим для априорных плотностей  $g_i(c)$ ,  $i = 1, 2, 3, 4$  следующие величины:

$$\delta m = \frac{x - m}{u}, \frac{u}{s}, \frac{L}{u},$$

где  $m, s, L$  –

математическое ожидание, СКО и длина интервала охвата апостериорного распределения (для уровня доверительной вероятности 95 %), задаваемого плотностью  $f_i$ . Ниже приведены графики (рис. 2–4) данных величин как функций от параметра  $\beta$  для некоторых фиксированных значений  $\alpha, w$ .

Заметим, что для малых значений  $\alpha$  априорные плотности  $g_{1,2}$ , очевидно, не могут быть рекомендованы к использованию, т. к. они приводят к явно аномальным значениям  $\delta m, \frac{u}{s}$

при приближении значения к точке  $x = c_0$ , или,

что то же самое,  $\beta = \alpha$  (особенно это заметно для значений  $w$ , близких к единице), в то время как для  $i = 3, 4$  относительное отклонение  $\delta m$  невелико, а отношение  $\frac{u}{s}$  ожидаемо стремится к единице с ростом  $\beta$ . Соответствующие

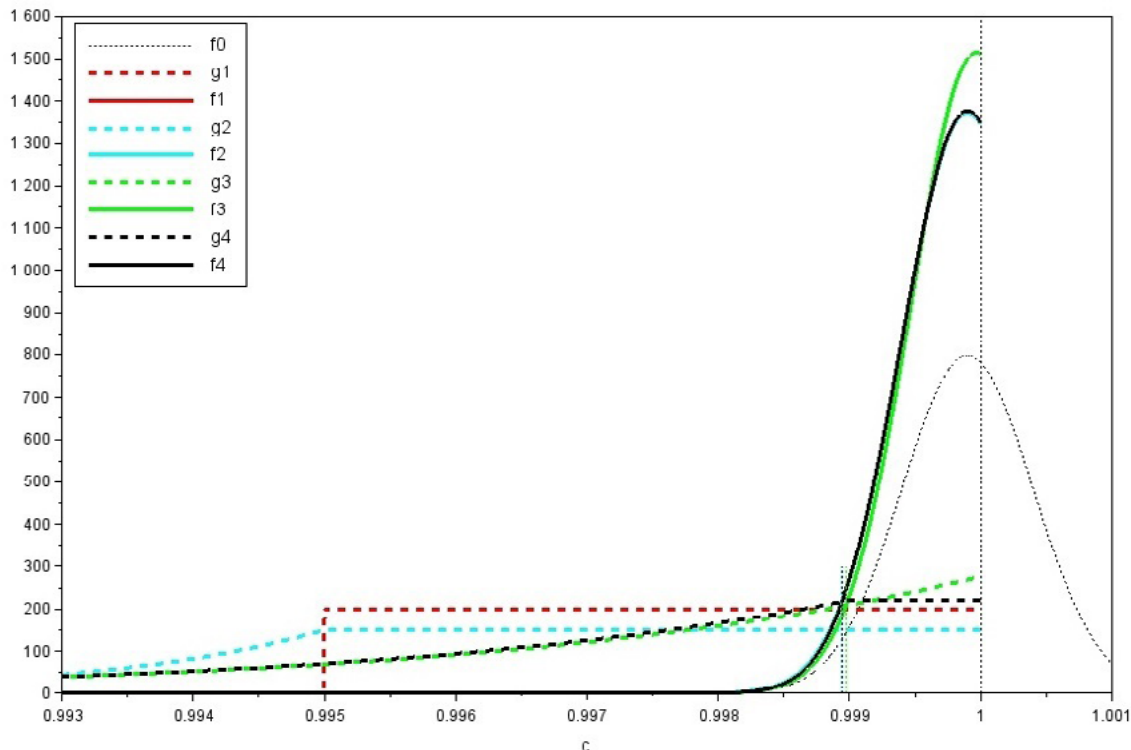


Рис. 1. Пример: априорные и апостериорные плотности распределения

Fig.1. Example: prior and posterior pdfs

графики приведены на рис. 2, 3. Также можно заметить, что при малых значениях  $\beta$  рассматриваемые характеристики для  $f_4$  менее зависимы от выбора веса  $w$  по сравнению со случаем  $f_3$ , но за это приходится «расплачиваться» большим сдвигом  $\delta m$  с ростом параметра  $\beta$ .

В то же время, для достаточно больших значений  $\alpha$  существует достаточно длинный подынтервал отрезка  $[c_0, 1]$ , на котором  $g_{1,2}$  обеспечивают сходные с  $g_{3,4}$  характеристики, имея при этом  $\delta m = 0$  (что может быть рассмотрено как их преимущество) (рис. 4).

При выборе параметра  $w$  следует принимать во внимание тот факт, что большие его значения порождают большой сдвиг  $\delta m$  с ростом  $\beta$ , поэтому не стоит выбирать значения, слишком близкие к единице (возможно, имеет смысл ограничиться диапазоном 0,75–0,95).

### Вычисление интервалов охвата

Использование «традиционного» (симметричного) интервала охвата  $[x - 2u, x + 2u]$  (даже после перехода к апостериорной плотности

распределения) не всегда оправдано. Во-первых, в случае  $x > 1 - 2u$  его все еще приходится ограничивать единицей справа. Во-вторых, даже в случае, когда указанный интервал не приходится «обрезать», длина рассматриваемого интервала оказывается недостаточной для того, чтобы обеспечить требуемый уровень доверительной вероятности (95 % в данной работе).

Например, пусть  $x = c_0 = 0,95$ ,  $u = 0,01$  (т. е.  $\alpha = \beta = 5$ ). Воспользуемся в данном случае плотностью  $f_3$  (согласно рекомендации, приведенной выше). Тогда, как можно проверить, уровень доверительной вероятности для  $[x - 2u, x + 2u] = [0,93, 0,97]$  составит 90,2 %. В то же время интервал охвата  $[0,938, 0,977]$  (который с некоторой степенью точности можно считать кратчайшим) обеспечивает требуемый уровень доверительной вероятности. Вообще, характерной особенностью кратчайших интервалов охвата при использовании  $g_{3,4}$  является их асимметрия.

Ниже (рис. 5, 6) приведены графики отношения длины кратчайшего интервала охвата  $L$ ,

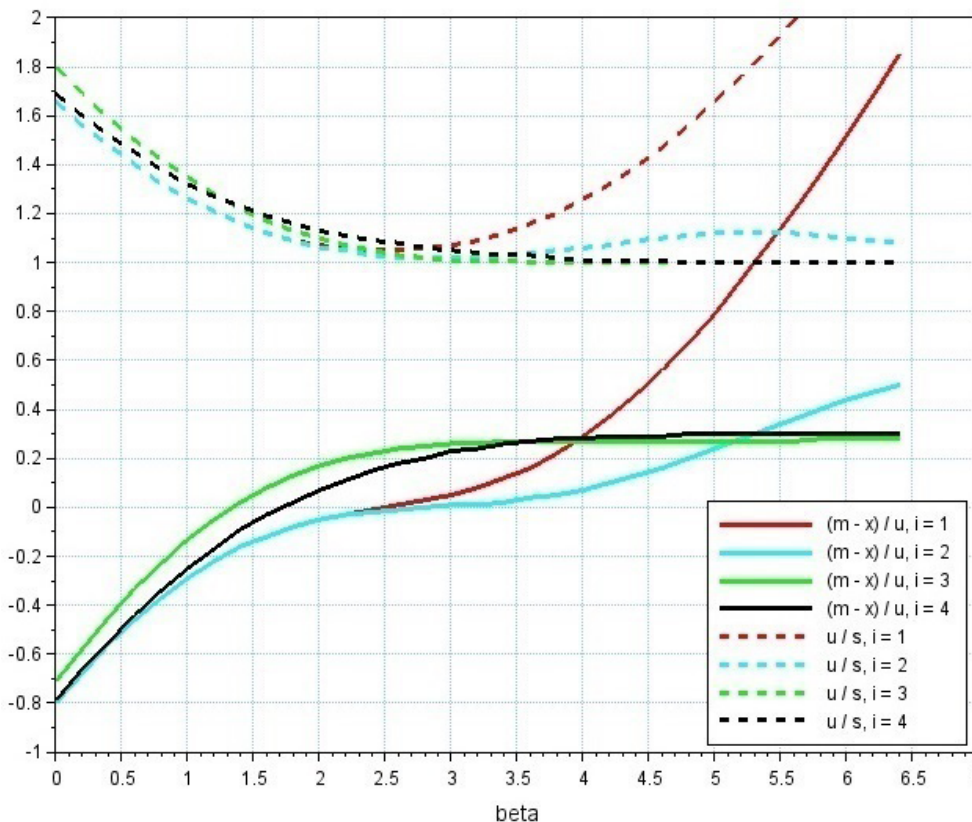


Рис. 2. Пример: графики величин  $\delta m$ ,  $u/s$  в зависимости от  $\beta$ ;  $\alpha = 5$ ,  $w = 0,75$

Fig. 2. Example: graphs of  $\delta m$ ,  $u/s$  values, depending on  $\beta$ ;  $\alpha = 5$ ,  $w = 0,75$

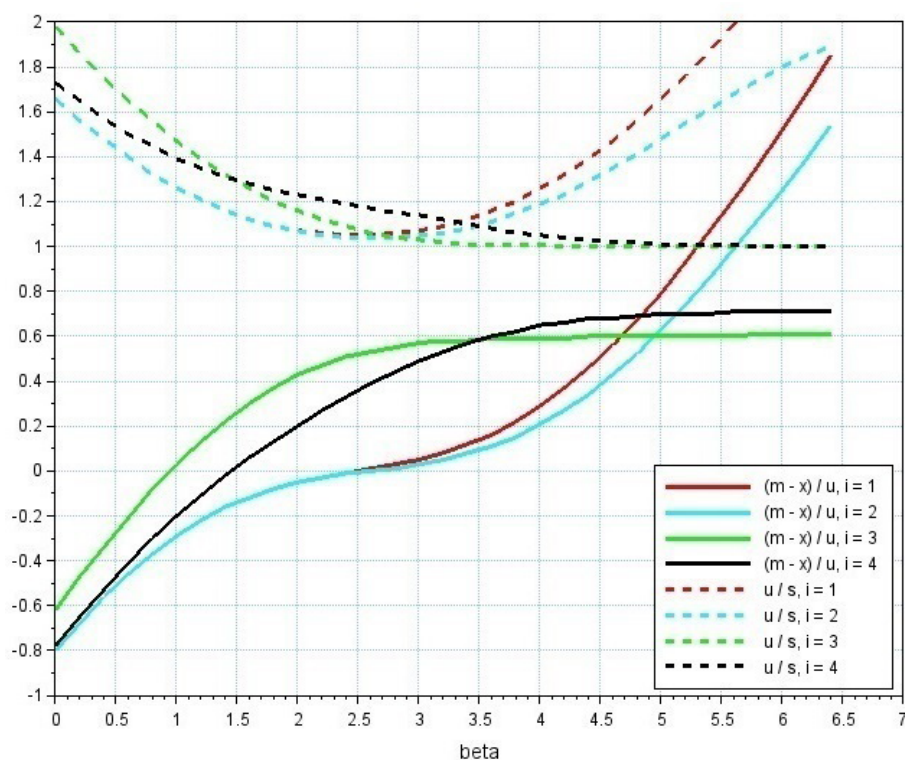


Рис. 3. Пример: графики величин  $\delta m$ ,  $u/s$  в зависимости от  $\beta$ ;  $\alpha=5$ ,  $w=0.95$

Fig. 3. Example: graphs of  $\delta m$ ,  $u/s$  values, depending on  $\beta$ ;  $\alpha=5$ ,  $w=0.95$

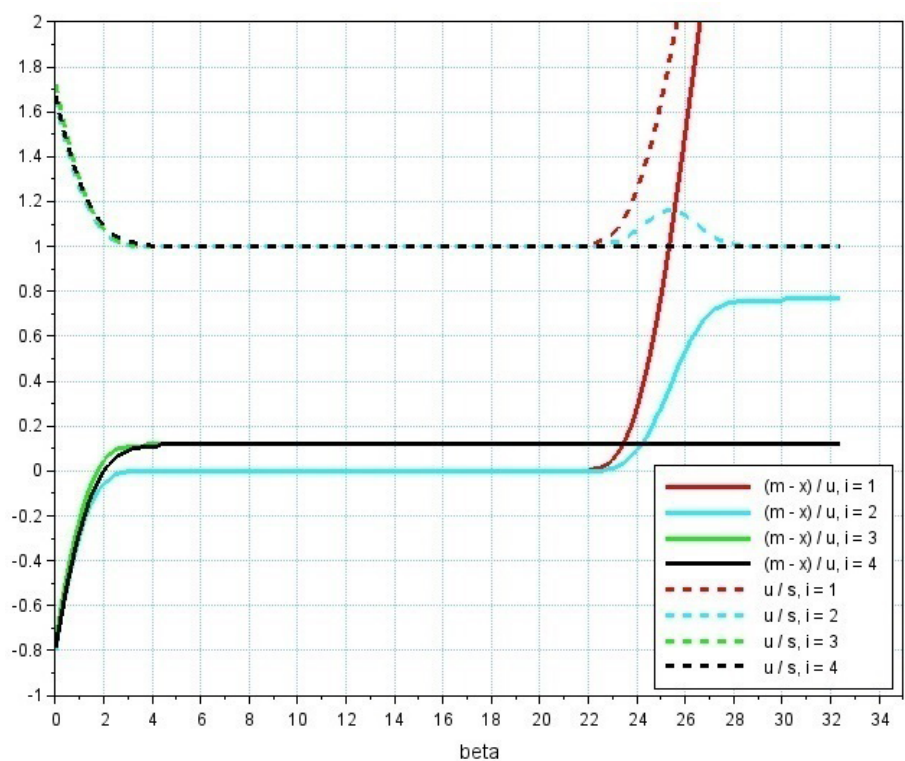


Рис. 4. Пример: графики величин  $\delta m$ ,  $u/s$  в зависимости от  $\beta$ ;  $\alpha=25$ ,  $w=0.95$

Fig. 4. Example: graphs of  $\delta m$ ,  $u/s$  values, depending on  $\beta$ ;  $\alpha=25$ ,  $w=0.95$

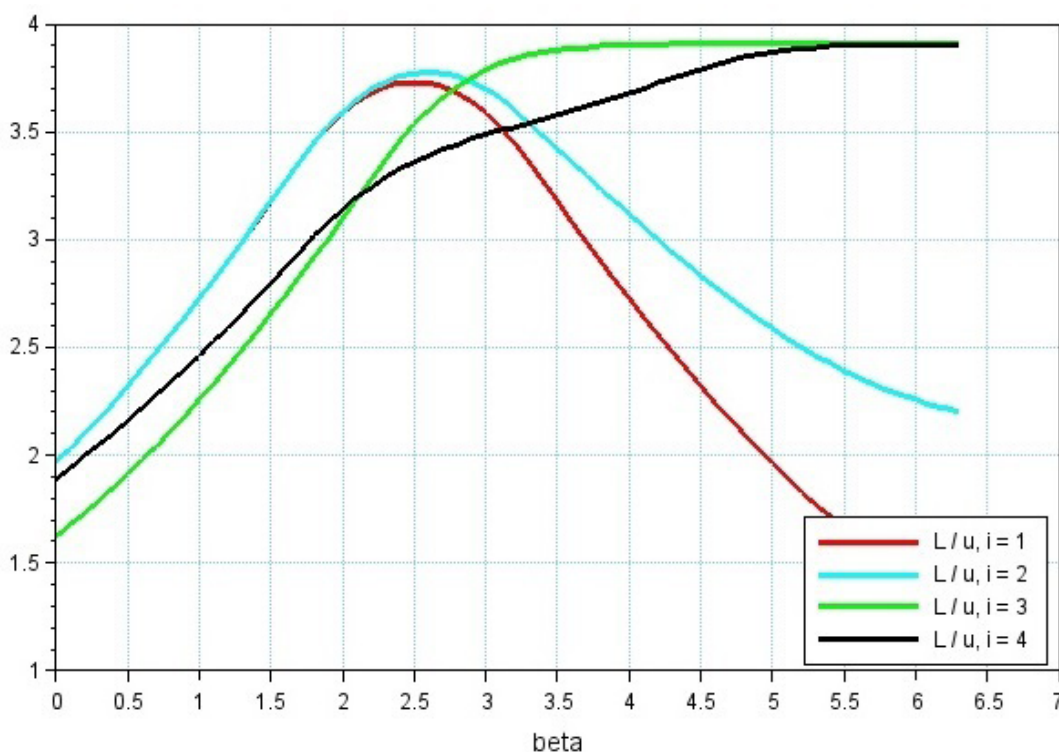


Рис. 5. Пример: графики величины  $L/u$  в зависимости от  $\beta$ ;  $\alpha=5, w=0.95$

Fig. 5. Example: graphs of  $L/u$  values, depending on  $\beta$ ;  $\alpha=5, w=0.95$

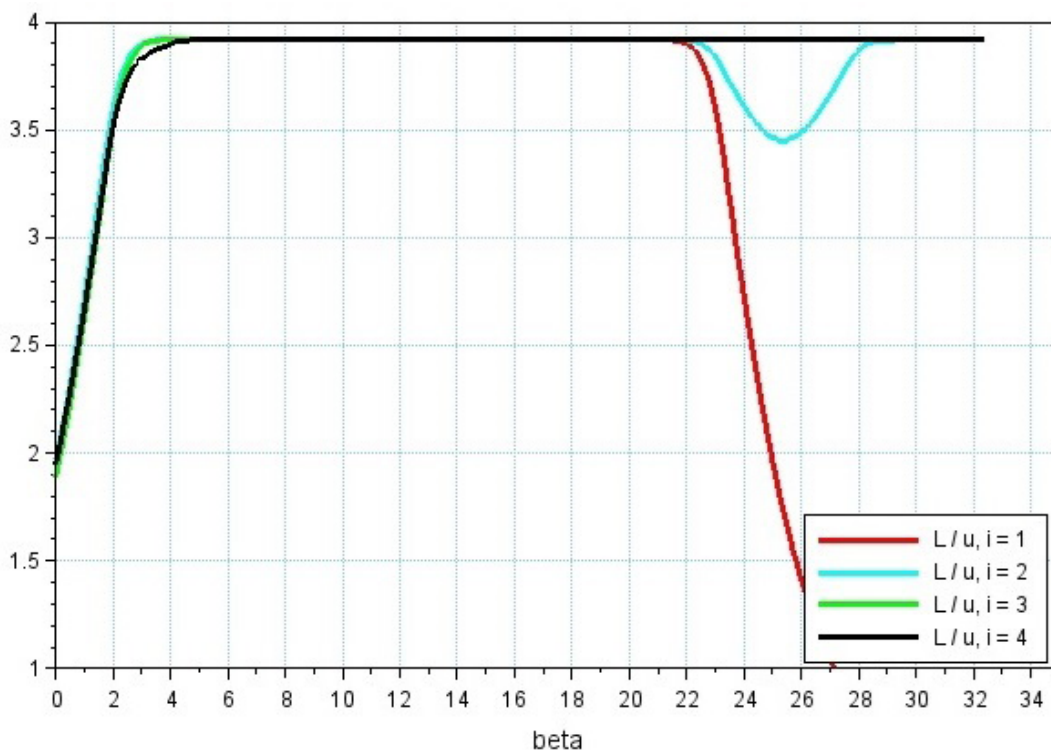


Рис. 6. Пример: графики величины  $L/u$  в зависимости от  $\beta$ ;  $\alpha=25, w=0.95$

Fig. 6. Example: graphs of  $L/u$  values, depending on  $\beta$ ;  $\alpha=25, w=0.95$



отнесенные к исходной неопределенности  $u$ , для рассмотренных апостериорных плотностей.

Заметим также, что интервалы охвата, полученные в случае Байесовского подхода для  $g_{3,4}$ , имеют сходную длину (3,92  $u$ ) для значений  $x$ , достаточно удаленных от единицы.

## Результаты и обсуждение

### Рекомендации по выбору априорной плотности

Таким образом, разумными представляются следующие рекомендации по выбору априорной плотности. При достаточно малых значениях параметра (например,  $\alpha = 4 \dots 7$ ) стоит отдать предпочтение априорной плотности  $g_3$  ( $g_4$ , насколько это видится авторам, в целом не показала каких-то значимых преимуществ по сравнению с ней). В случае достаточно больших значений параметра  $\alpha$  ( $\alpha = 20 \dots 50$ ) следует выбрать априорную плотность  $g_1$  для значений  $\beta$ , достаточно удаленных от  $\alpha$  (т. е. значений  $x$ , достаточно удаленных от  $c_0$ ), например,  $\beta \leq \alpha - 3$ . В противном случае рекомендуется воспользоваться  $g_3$ . Априорная плотность  $g_2$  не продемонстрировала значимых преимуществ по сравнению с  $g_1$ , хотя ее поведение при значениях  $x$ , близких к  $c_0$ , безусловно, является более устойчивым.

При достаточно малых  $\alpha$ , т. е. при выборе априорных плотностей  $g_{3,4}$ , а также вблизи границ диапазона значений  $\beta$  ( $\beta < 3$ ,  $\beta > \alpha - 3$ ) при выборе априорной плотности  $g_1$  интервал охвата следует перерассчитывать (по крайней мере, проверять на предмет достижения уровня доверительной вероятности 95 %). Кратчайший интервал охвата при этом (особенно в случае выбора  $g_{3,4}$ ) может быть заметно асимметричен относительно измеренного значения. При больших  $\alpha$  в случае выбора априорной плотности  $g_1$  интервал охвата  $[x - 2u, x + 2u]$  на достаточном удалении от границ диапазона  $\beta$  обеспечивает достижение заданного уровня доверительной вероятности 95 %, и кратчайший интервал отличается от него незначительно.

Для вычисления кратчайшего (и проверки корректности симметричного) интервала охвата, а также вычисления таких характеристик апостериорной функции распределения, как математическое ожидание, мода и СКО, авторами предложена несложная программа,

представляющая собой скрипт на языке программирования python<sup>4</sup>. Подбор априорной плотности осуществляется согласно данным выше рекомендациям. Входными данными программы являются измеренное значение  $x$ , неопределенность измерения  $u$ , априорная информация о нижней границе  $c_0$  значения измеряемой величины и вес  $w$ , присваиваемый данной информации. Также необязательным параметром является величина коэффициента охвата для построения «традиционного» симметричного интервала охвата (можно выбрать значения 2 или 1,96; по умолчанию используется первое значение). Выходными данными являются оценки характеристик апостериорной плотности распределения (среднее, мода, СКО), которые при необходимости могут быть использованы для корректировки оценки измеренного значения и его неопределенности, кратчайший интервал охвата, симметричный интервал охвата (который обрезается в случае его выхода за границы диапазона возможных значений) и соответствующие уровни доверительной вероятности (для кратчайшего интервала охвата данное значение всегда будет равно 95 %). Пример использования программы для данных из примера выше выглядит следующим образом:

```
>>> python bayes_estimator.py
--x 0.95 --u 0.01 --c0 0.95
--w 0.95 --K 1.96
```

Вывод осуществляется в текстовом виде:

```
input data
-----
x 0.950
u 0.010
c0 0.950
w 0.950

posterior pdf
-----
mean 0.956
mode 0.956
stdev 0.010
shortest coverage interval (0.937,
```

<sup>4</sup> Программное обеспечение для вычисления Байесовского интервала охвата // GitHub, Inc. [website]. URL: [https://github.com/stepanov17/bayes\\_estimator/tree/main](https://github.com/stepanov17/bayes_estimator/tree/main) (дата обращения: 07.07.2024).



0.976),  $P = 95.0\%$   
 symmetric coverage interval  
 (0.930, 0.970),  $P = 90.8\%$  – invalid!  
 $P < 95.0\%$

Заметим, что, как уже было показано, в данном конкретном случае уровень доверительной вероятности для симметричного интервала охвата меньше ожидаемых 95 % (программа выводит соответствующее предупреждение), поэтому вычисление кратчайшего интервала охвата (несимметричного относительно измеренного значения) является необходимым шагом.

### **Рекомендации по указанию результата измерения**

Общие рекомендации по указанию результата измерения при измеренных значениях, близких к границе допустимых значений измеряемой величины, могли бы выглядеть следующим образом:

1. Указывать измеренное значение и расширенную неопределенность измерения, если для симметричного (с точностью до переопределения верхней границы) интервала  $[x - 2u, x + 2u]$  уровень доверия близок к 95 %;

2. Указывать измеренное значение, стандартную неопределенность измерения и кратчайший интервал охвата (несимметричный относительно измеренного значения), если для симметричного интервала  $[x - 2u, x + 2u]$  уровень доверия значительно отличается от 95 %.

Заметим, что работа [3] отдает предпочтение простому усечению интервала охвата по сравнению с Байесовским подходом, называя недостатком последнего сдвиг оценки измеряемой величины в случае ее пересчета на основе апостериорной плотности распределения. В данной статье авторы воздерживаются от рекомендации пересчета данной оценки (в то же время рассматривая величину  $\delta t$  данного сдвига и давая рекомендации по выбору априорной плотности, служащие ее минимизации). С другой стороны, следует отметить, что предложенное авторами работы [3] простое отсечение части распределения, приписываемого измеряемой величине, выходящей за границы интервала ее допустимых значений (и соответствующее усечение интервала охвата), с одновременным переносом всех «выбросов» в точку 1 производит впечатление не слишком строго

обоснованного. Применение указанного приема очевидно приводит к противоречию с изначальным предположением о непрерывном характере данного распределения (в граничной точке функция распределения терпит разрыв). Использование Байесовского подхода позволяет устранить указанный недостаток и выглядит более строгим математически.

### **Заключение**

В работе предложен и рассмотрен метод оценивания неопределенности измерения вблизи границы интервала допустимых значений измеряемой величины на основе Байесовского подхода как один из возможных способов учета априорной информации о значениях измеряемой величины. Случай, когда измеренное значение находится вблизи естественной границы диапазона измеряемых значений, вследствие чего стандартная процедура оценивания неопределенности может приводить к некорректным результатам, достаточно распространен в метрологической практике. Тем не менее, вопрос оценки неопределенности в данной ситуации по-прежнему является дискуссионным. Результаты исследования предложенного метода с точки зрения авторов могут служить доводом в пользу применения Байесовского подхода в данном случае.

В работе акцент сделан на сравнительном исследовании разных априорных плотностей распределений, поскольку вопрос о выборе априорной плотности при реализации Байесовского подхода не является тривиальным. Одним из результатов исследований являются рекомендации по выбору априорной плотности распределения из семейства распределений TSP. Полученные результаты могут быть полезны для повышения точности оценок неопределенности при их внедрении в методики измерения и при использовании в задачах аттестации стандартных образцов и свойств материалов. Они также могут служить отправной точкой поиска решений в рамках указанной проблемы.

Для упрощения применения предложенного метода в рамках решения конкретных прикладных задач разработано ПО для оценки характеристик апостериорной плотности (математического ожидания, моды и СКО) и построения

кратчайших интервалов охвата, а также для вычисления уровня доверия, соответствующего «традиционному» интервалу охвата, полученному с использованием расширенной неопределенности. Последнее позволяет сделать обоснованный выбор при представлении результатов измерения.

Представленные в статье результаты целесообразно использовать при оценивании точности результатов измерений, в частности, при характеристике стандартных образцов чистых веществ, аттестации методик измерений. По мнению авторов, семейство распределений TSP, использованное в данной статье, может найти широкое применение в метрологии при моделировании распределений, отличных от нормального, и служить эмпирическим материалом для дальнейших исследований в области оценивания точности измерений [16].

**Вклад соавторов:** Степанов А. В. – математические выкладки, реализация программного обеспечения и получение конкретных результатов, выработка рекомендаций по применению, систематизация материала, работа с текстом статьи и редактura; Чуновкина А. Г. – постановка задачи исследования, разработка концепции исследования, обсуждение математических подходов и результатов, выработка рекомендаций по применению.

**Contribution of the authors:** Stepanov A. V. – mathematical calculations, implementation of software and obtaining specific results, development of recommendations for use, systematization of material, checking and editing the text of the article; Chunovkina A. G. – formulation of the research problem, development of the research concept, discussion of mathematical approaches and results, development of recommendations for application.

**Конфликт интересов:** Чуновкина А. Г. является членом редакционного совета журнала «Эталоны. Стандартные образцы». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

**Conflict of interest:** Anna G. Chunovkina is a member of the editorial council of the journal «Measurement Standards. Reference Materials». The other authors declare no conflict of interest requiring disclosure in the article.

**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.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Possolo A., Merkatas C., Bodnar O.* Asymmetrical uncertainties // *Metrologia*. 2019. Vol. 56, № 4. P. 045009. <http://dx.doi.org/10.1088/1681-7575/ab2a8d>
2. *Sahlin E., Magnusson B., Svensson T.* Calculation of uncertainty intervals for skewed distributions – Application in chemical analysis with large uncertainties. RISE Report 2021:07. Gothenburg, Sweden: RISE Research Institutes of Sweden, 2021. 43 p. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.27781.22241>
3. *Cowen S., Ellison S.* Reporting measurement uncertainty and coverage intervals near natural limits // *The Analyst*. 2006. Vol. 131, № 6. P. 710–717. <http://dx.doi.org/10.1039/B518084H>
4. *Korun M., Zorko B.* Reporting measurement results of activities near the natural limit: Note and extension of the article «Interpretation of measurement results near the detection limit in gamma-ray spectrometry using Bayesian statistics» // *Accreditation and Quality Assurance*. 2013. Vol. 18, № 3. P. 175–179. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-013-0963-1>
5. *Wilrich P.* Note on the correction of negative measured values if the measurand is nonnegative // *Accreditation and Quality Assurance*. 2014. Vol. 19, № 2. P. 81–85. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-013-1028-1>
6. *Wilrich P.* Note on the correction of negative measured values if the measurand is positive or 0 with known probability // *Accreditation and Quality Assurance*. 2017. Vol. 22, № 4. P. 227–232. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00769-017-1264-x>
7. *Lira I., Grientschnig D.* Bayesian assessment of uncertainty in metrology: a tutorial // *Metrologia*. 2010. Vol. 47, № 3. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/47/3/R01>
8. *Elster C.* Bayesian uncertainty analysis compared with the application of the GUM and its supplements // *Metrologia*. 2014. Vol. 51, № 4. P. S159–S166. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/51/4/S159>

9. Chunovkina A. G., Stepanov A. V. Calculation of coverage intervals for repeated measurements (Bayesian inference) // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1065. P. 212009. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/21/212009>
10. Stepanov A. V., Chunovkina A. G., Burmistrova N. A. Calculation of coverage intervals: some study cases // *Advanced Mathematical and Computational Tools in Metrology and Testing X*. 2015. Vol. 86. P. 132–139. [https://doi.org/10.1142/9789814678629\\_0015](https://doi.org/10.1142/9789814678629_0015)
11. Meija J., Bodnar O., Possolo A. Ode to Bayesian methods in metrology // *Metrologia*. 2023. Vol. 60, № 5. P. 052001. <http://dx.doi.org/10.1088/1681-7575/acf66b>
12. Van Dorp J. R., Kotz S. The standard two-sided power distribution and its properties // *The American Statistician*. 2002. Vol. 56, № 2. P. 90–99. <https://doi.org/10.1198/000313002317572745>
13. Kotz S., Van Dorp J. R. Beyond beta: other continuous families of distributions with bounded support and applications. World scientific publishing, 2004. 308 p. <https://doi.org/10.1142/5720>
14. Herrerias-Velasco J. M., Herrerias-Pleguezuelo R., Van Dorp J. R. The generalized two-sided power distribution // *Journal of Applied Statistics*. 2009. Vol. 36, № 5. P. 573–587. <http://dx.doi.org/10.1080/02664760802582850>
15. Stepanov A. V., Chunovkina A. G. On testing of the homogeneity of variances for two-sided power distribution family // *Accreditation and Quality Assurance*. 2023. Vol. 28. P. 129–137. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-022-01525-8>
16. Степанов А. В., Чуновкина А. Г. Об оценке параметров асимметричного TSP распределения и его применении // *Вероятностные методы в дискретной математике*. 2024: тезисы докладов XI Международной Петрозаводской конференции, Петрозаводск, Карелия, 27–31 мая 2024 г. Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2024. С. 106–108.

## REFERENCE

1. Possolo A., Merktas C., Bodnar O. Asymmetrical uncertainties. *Metrologia*. 2019;56(4):045009. <http://dx.doi.org/10.1088/1681-7575/ab2a8d>
2. Sahlin E., Magnusson B., Svensson T. Calculation of uncertainty intervals for skewed distributions – Application in chemical analysis with large uncertainties. RISE Report 2021:07. Gothenburg, Sweden: RISE Research Institutes of Sweden; 2021. 43 p. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.27781.22241>
3. Cowen S., Ellison S. Reporting measurement uncertainty and coverage intervals near natural limits. *The Analyst*. 2006;131(6):710–717. <http://dx.doi.org/10.1039/B518084H>
4. Korun M., Zorko B. Reporting measurement results of activities near the natural limit: Note and extension of the article «Interpretation of measurement results near the detection limit in gamma-ray spectrometry using Bayesian statistics». *Accreditation and Quality Assurance*. 2013;18(3):175–179. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-013-0963-1>
5. Wilrich P. Note on the correction of negative measured values if the measurand is nonnegative. *Accreditation and Quality Assurance*. 2014;19(2):81–85. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-013-1028-1>
6. Wilrich P. Note on the correction of negative measured values if the measurand is positive or 0 with known probability. *Accreditation and Quality Assurance*. 2017;22(4):227–232. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00769-017-1264-x>
7. Lira I., Grientschnig D. Bayesian assessment of uncertainty in metrology: a tutorial. *Metrologia*. 2010;47(3). <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/47/3/R01>
8. Elster C. Bayesian uncertainty analysis compared with the application of the GUM and its supplements. *Metrologia*. 2014;51(4):S159–S166. <http://dx.doi.org/10.1088/0026-1394/51/4/S159>
9. Chunovkina A. G., Stepanov A. V. Calculation of coverage intervals for repeated measurements (Bayesian inference). *Journal of Physics: Conference Series*. 2019;1065:212009. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1065/21/212009>
10. Stepanov A. V., Chunovkina A. G., Burmistrova N. A. Calculation of coverage intervals: some study cases. *Advanced Mathematical and Computational Tools in Metrology and Testing X*. 2015;86:132–139. [https://doi.org/10.1142/9789814678629\\_0015](https://doi.org/10.1142/9789814678629_0015)
11. Meija J., Bodnar O., Possolo A. Ode to Bayesian methods in metrology. *Metrologia*. 2023;60(5):052001. <http://dx.doi.org/10.1088/1681-7575/acf66b>
12. Van Dorp J. R., Kotz S. The standard two-sided power distribution and its properties. *The American Statistician*. 2002;56(2):90–99. <https://doi.org/10.1198/000313002317572745>
13. Kotz S., Van Dorp J. R. Beyond beta: other continuous families of distributions with bounded support and applications. World scientific publishing; 2004. 308 p. <https://doi.org/10.1142/5720>
14. Herrerias-Velasco J. M., Herrerias-Pleguezuelo R., Van Dorp J. R. The generalized two-sided power distribution. *Journal of Applied Statistics*. 2009;36(5):573–587. <http://dx.doi.org/10.1080/02664760802582850>
15. Stepanov A. V., Chunovkina A. G. On testing of the homogeneity of variances for two-sided power distribution family. *Accreditation and Quality Assurance*. 2023;28:129–137. <http://dx.doi.org/10.1007/s00769-022-01525-8>

16. Stepanov A. V., Chunovkina A. G. On the estimation of parameters of asymmetric TSP distribution and its application. In: Probability methods in discrete mathematics. 2024: Abstracts of reports of the XI International Petrozavodsk conference, 27–31 May 2024, Petrozavodsk, Karelia. Petrozavodsk: Karelskij nauchnyj centr RAN; 2024. P. 106–108. (In Russ.).

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Степанов Александр Владимирович** – канд. физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории теоретической метрологии ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: [stepanov17@yandex.ru](mailto:stepanov17@yandex.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-5917-1037>

**Чуновкина Анна Гурьевна** – д-р техн. наук, руководитель метрологического отдела ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19  
e-mail: [a.g.chunovkina@vniim.ru](mailto:a.g.chunovkina@vniim.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-6222-5884>

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Aleksandr V. Stepanov** – Cand. Sci. (Phys. and Mat.), leading research fellow of the Laboratory of Theoretical Metrology, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: [stepanov17@yandex.ru](mailto:stepanov17@yandex.ru),  
<https://orcid.org/0000-0002-5917-1037>

**Anna G. Chunovkina** – Doc. Sci. (Eng.), Head of the Metrology Department, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia  
e-mail: [a.g.chunovkina@vniim.ru](mailto:a.g.chunovkina@vniim.ru)  
<https://orcid.org/0000-0002-6222-5884>

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья

УДК 53.089.68

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-103-116>



# О состоянии и перспективах совершенствования метрологического обеспечения в области измерений толщины покрытий рентгенофлуоресцентным методом

М. В. Шипицына , А. Е. Тюрнина 

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал  
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия  
 ShipitsynaMV@uniim.ru

**Аннотация:** Обсудить в научной среде практику применения рентгенофлуоресцентного метода измерения толщины покрытий авторов побудила высокая востребованность метода, все возрастающая в Российской Федерации по мере развития в стране высокотехнологичного сектора машиностроения, приборостроения и электроники.

Представленный в статье обзор может предопределить перспективы совершенствования метрологического обеспечения метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии и шире – в целом в области неразрушающих методов измерений толщины покрытий. Авторами воедино собран и систематизирован библиографический материал по видам покрытий, способам их нанесения, о преимуществах и ограничениях неразрушающих методов измерений толщины покрытий. На основе этих данных сформулированы вопросы, которые могут дать направление для научных исследований с целью развития неразрушающих методов контроля толщины покрытий.

Опубликованный материал адресован в первую очередь метрологам, обеспечивающим контроль в этой сфере, и изготовителям приборов и средств контроля качества покрытий. Авторский коллектив допускает развитие дискуссии с учетом мнения и опыта применения неразрушающего контроля толщины покрытий в условиях действующего производства.

**Ключевые слова:** толщина покрытий, неразрушающие методы измерений, рентгенофлуоресцентный анализ, плотность покрытий, метод гидростатического взвешивания

**Принятые сокращения:** РФА – рентгенофлуоресцентный анализ; ГЭТ 168 – Государственный первичный эталон единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168-2015; СО – стандартный образец; СИ – средство измерений; МБМВ – Международное бюро мер и весов.

**Для цитирования:** Шипицына М. В., Тюрнина А. Е. О состоянии и перспективах совершенствования метрологического обеспечения в области измерений толщины покрытий рентгенофлуоресцентным методом // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 4. С. 103–116. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-103-116>.

Статья поступила в редакцию 09.09.2024; одобрена после рецензирования 12.11.2024; принята к публикации 25.12.2024.



## MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Review Article

# Current State and Prospects for Improving Metrological Support in the Field of Measuring the Thickness of Coatings Using the X-ray Fluorescence Method

Maria V. Shipitsyna  , Anastasiya E. Tyurnina 

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Yekaterinburg, Russia  
 ShipitsynaMV@uniim.ru

**Abstract:** The authors were prompted to discuss the practice of using the X-ray fluorescence for measuring coating thickness in the scientific community by the high demand for the method, which is constantly growing in the Russian Federation as the high-tech sector of mechanical engineering, instrument making and electronics develops in the country.

The review presented in the article can predetermine the prospects for improving the metrological support of the X-ray fluorescence spectrometry and, more broadly, in the field of non-destructive measurements of coating thickness in general. The authors collected and systematized bibliographic material on types of coatings, methods of their application, advantages and limitations of non-destructive measurements of coating thickness. Based on these data, questions are formulated that can provide direction for scientific research aimed at developing non-destructive methods for testing coating thickness.

The published material is addressed primarily to metrologists providing control in this area and manufacturers of instruments and means for monitoring the quality of coatings. The authors allow the development of the discussion taking into account the opinion and experience of using non-destructive testing of coating thickness in the conditions of the current production.

**Keywords:** coating thickness, non-destructive measurements, X-ray fluorescence, coating density, hydrostatic weighing method

**Abbreviations used:** XRF – X-ray fluorescence; GET 168 – State Primary Measurement Standard for units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015; RM – reference material; MI – measurement instrument; BIPM – International Bureau of Weights and Measures.

---

**For citation:** Shipitsyna M. V., Tyurnina A. E. Current state and prospects for improving metrological support in the field of measuring the thickness of coatings using the X-ray fluorescence method. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(4):103–116. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-103-116>.

---

The article was submitted 09.09.2024; approved after reviewing 12.11.2024; accepted for publication 25.12.2024.

### Введение

#### *Актуальное состояние*

Метрологическое обеспечение контроля покрытий бесконтактными методами измерений является частью технологического процесса

в металлургии, машиностроении, авиационной и космической промышленности. При выходящем неразрушающем контроле в микроэлектронике, оптической электронике, нанотехнологии, лазерных технологиях толщина

покрытий является одной из основных геометрических характеристик покрытий, влияющих на эксплуатационные свойства изделий и продукции [1].

Повышение точности и достоверности измерений толщины покрытий экономически обосновано. Несоблюдение технологии нанесения покрытия приводит, в том числе, к коррозии, ущерб от которой оценивается специалистами промышленно развитых стран в объеме от 2 до 4 % валового национального продукта. Потери от вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования составляют от 10 до 20 % годового производства стали [2].

Показательна в этой связи структура затрат на изготовление покрытий с применением благородных металлов. Золото используют в космической, оборонной и электронной промышленности, в производстве катализаторов, медицине. Серебро применяют для изготовления аккумуляторных батарей и катализаторов. Металлы платиновой группы используют в фильтрах для очистки выхлопных газов, электротехнике, космической промышленности, при изготовлении защитных покрытий<sup>1</sup>. В связи с этим многочисленные исследования направлены на сокращение количества благородных металлов в составе покрытия за счет их толщины при сохранении основных свойств покрытия. Толщину, в свою очередь, необходимо контролировать в рамках метрологического обеспечения измерений толщины покрытий.

Востребованность СИ, основанных на рентгенофлуоресцентном методе, всегда существовала, а в настоящее время стала особенно значимой в связи с разработкой и внедрением современных технологий нанесения многокомпонентных, а также многослойных покрытий, требующих соответствующих средств неразрушающего контроля.

### **Целенаправленность статьи**

Анализ состояния и перспектив развития метрологического обеспечения в области измерений толщины покрытий проведен с целью

<sup>1</sup> ИТС 49–2017 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Добыча драгоценных металлов. Бюро НДТ. 2017. С. 1–44.

повышения точности измерений при воспроизведении и передаче единицы длины в области измерений толщины покрытий рентгенофлуоресцентным методом.

В обзоре поставлены следующие задачи:

- обзор и классификация покрытий;
- аналитический обзор основных групп способов нанесения покрытий, диапазоны толщины покрытий и ограничения каждого способа;
- аналитический обзор основных групп неразрушающих методов измерений толщины покрытий, метрологические характеристики и ограничения методов;
- на основе проведенных обзоров выбор способа нанесения покрытия и метода измерений толщины покрытий;
- анализ метрологического обеспечения в области измерений параметров покрытий в Российской Федерации и за рубежом;
- анализ рентгенофлуоресцентного метода в части определения толщины покрытий;
- анализ существующих методов измерений плотности твердых тел применительно к покрытиям.

## **Материалы и методы**

### **Характеристика покрытий**

*Обзор разновидностей покрытий.* На основании анализа литературных источников, признанных актуальными в среде метрологов, ниже перечислены параметры, по которым покрытия относят к группам и в соответствии с которыми определяется использование того или иного метода контроля параметров покрытий.

I. В зависимости от материала [3]:

1. металлические;
2. неметаллические неорганические;
3. лакокрасочные;
4. пластмассовые;
5. композиционные;
6. покрытия из специальных материалов.

II. В зависимости от назначения [4]:

1. защитные;
2. защитно-декоративные;
3. специальные;
4. декоративные;
5. защитно-технические.

III. По характеру расположения на поверхности:

1. наложенные;

2. диффузионные (внедренные);
3. диффузионно-наслоенные.

IV. В зависимости от сочетания «покрытие – основание покрытия» [5]:

1. магнитные электропроводящие покрытия на электропроводящих магнитных основаниях;
2. немагнитные электропроводящие покрытия на электропроводящих магнитных основаниях;
3. диэлектрические покрытия на электропроводящих магнитных основаниях;
4. магнитные электропроводящие покрытия на электропроводящих немагнитных основаниях;
5. немагнитные электропроводящие покрытия на электропроводящих немагнитных основаниях;
6. диэлектрические покрытия на электропроводящих немагнитных основаниях;
7. магнитные электропроводящие покрытия на диэлектрических основаниях;

8. немагнитные электропроводящие покрытия на диэлектрических основаниях;

9. диэлектрические покрытия на диэлектрических основаниях.

*Обзор способов нанесения покрытий.* Чтобы повысить точность измерений при воспроизведении толщины покрытий и, соответственно, при передаче единицы длины в области измерений толщины покрытий, необходимо изготавливать рабочие эталоны толщины покрытий. Для этого был проведен анализ литературных источников, охватывающих в полной мере все существующие способы нанесения покрытий. В табл. 1 (по Б. С. Зенину [6] и С. Ю. Жачкину [7] с изменениями) сгруппированы и представлены наиболее распространенные способы нанесения покрытий, диапазоны толщины наносимых покрытий и ограничения каждого способа.

Таблица 1. Способы нанесения покрытий

Table 1. Coating application methods

| Способы                                                                                                                                                                                                                | Толщина покрытий, мкм | Ограничения                                                                                                                                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Механические:<br>– погружение в расплав<br>– плакирование<br>– эмалирование                                                                                                                                            | от 1<br>до 3 000      | – Ограниченный перечень материалов покрытий (узкий диапазон рабочей температуры ванны с расплавленным металлом)<br>– Изделия должны быть простой формы                       |
| Химические:<br>– химическая металлизация<br>– фосфатирование<br>– оксидирование<br>– композитное химическое осаждение                                                                                                  | от 0,01<br>до 50      | – Ограниченное верхнее значение диапазона толщины покрытий<br>– Низкая скорость нанесения покрытий<br>– Наличие токсических веществ в составе электролитов и растворов солей |
| Электрохимические:<br>– электролитическое хромирование<br>– электролитическое никелирование<br>– электролитическое железнение<br>– электролитическое осаждение сплавов<br>– композиционное электролитическое осаждение | от 0,5<br>до 500      | – Небольшая толщина покрытий<br>– Низкая скорость нанесения покрытий<br>– Наличие токсических веществ в составе электролитов и растворов солей                               |

Окончание табл. 1

End of Table 1

| Способы                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Толщина покрытий, мкм | Ограничения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Электрофизические:<br>– электроискровое легирование<br>– электродуговое<br>– упрочнение                                                                                                                                                                                                                     | от 0,5 до 100         | – Сложность нанесения покрытий<br>– Сложность получения покрытий из неэлектродных материалов<br>– Необходимость применения компактных электродов                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Наплавка                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | от 250                | – Переход в покрытие элементов основания<br>– Деформация изделия<br>– Ограниченный выбор сочетаний «покрытие – основание»<br>– Трудность наплавки на поверхность мелких изделий сложной формы<br>– Невозможность наплавки на поверхность тонкостенных изделий                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Напыление:<br>– газотермическое<br>– плазменное<br>– детонационное<br>– газодинамическое<br>– вакуумно-конденсационное<br>– термовакuumное<br>– взрывное распыление (в том числе ионно-плазменное вакуумное)<br>– ионное распыление<br>– вакуумное конденсационное<br>реакционное<br>– газофазное осаждение | от 0,01 до 3 000      | – Низкая производительность процесса напыления<br>– Интенсивное ультрафиолетовое излучение<br>– Материалы покрытия и основания должны допускать ограниченное термическое воздействие<br>– Низкая производительность нанесения покрытий<br>– Повышенная сложность технологии и оборудования<br>– Невысокие показатели энергетических коэффициентов распыления и напыления<br>– Попадание капельной фракции в покрытие<br>– Неоднородность микро- и макроструктур<br>– Слабая степень ионизации напыляемого потока |

*Обзор критериев для выбора способа нанесения покрытий.* Качественное покрытие должно быть однородно по химическому составу и равномерно по толщине. Если способ выбран верно, структура покрытия будет мелкозернистая, пористость материала покрытия снижена и, соответственно, увеличена его плотность. Выбор способа нанесения покрытия обусловлен предназначением и условиями эксплуатации изделий<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> ГОСТ 9.305–84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.

Следует отметить, что на долю способа электрохимического осаждения при нанесении композиционных покрытий (гальваническое соосаждение наночастиц и металлов из суспензий электролитов) приходится 37 % общей доли рынка в части покрытий металлических изделий [9], и это делает электрохимическое осаждение одним из самых распространенных способов нанесения покрытий. Введение в медную матрицу наночастиц ультрадисперсных алмазов или углеродных нанотрубок способствует улучшению структуры пленки, делая ее более мелкозернистой, не увеличивая пористость покрытия [8]. Основной

проблемой гальванических покрытий является неравномерность нанесения покрытия по краям изделия в связи с более высокой плотностью тока [10].

### Методы измерений

С ростом цен на благородные металлы возросли и требования к качеству нанесения покрытий: для сокращения брака и снижения себестоимости в гальванической промышленности пришлось увеличивать достоверность и точность контроля толщины нанесения металлических покрытий [11]. На основе данных о толщине удастся оптимизировать контролируемые параметры, улучшающие качество нанесения покрытий. Обратимся к теме измерений толщины покрытий.

*Анализ неразрушающих методов измерений толщины покрытий.* Выбор метода измерений толщины покрытия определяется диапазоном

толщины, требованиями к точности измерений при учете материалов покрытий и оснований. Анализ литературных источников учитывает, что наиболее востребованными методами измерений толщины покрытий являются неразрушающие методы, на основании чего в табл. 2 (по И. В. Наумчик [12] с изменениями) приведены их основные группы и ограничения. В табл. 3 приведены метрологические характеристики неразрушающих методов в соответствии с данными Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений.

*Обзор преимуществ и недостатков метода РФА, одного из наиболее распространенных и перспективных неразрушающих физических методов [13].* Метод отличается точностью контроля параметров покрытий, обеспечивает измерение не только толщины покрытий, но также поверхностной плотности и химического

Таблица 2. Основные группы неразрушающих методов измерений толщины покрытий  
Table 2. Main groups of non-destructive measurements of coating thickness

| Методы                                                                                                                                                        | Ограничения                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Магнитные:<br>– феррозондовый<br>– магниторезистивный<br>– эффект Холла<br>– магнитополупроводниковый<br>– пондеромоторный<br>– индукционный<br>– индуктивный | – Требования к материалам оснований и покрытий: немагнитные проводящие и диэлектрические покрытия, магнитные основания<br>– Пробоподготовка<br>– Градуировка по конкретным материалам покрытий и оснований<br>– Влияние на результаты измерений формы объекта измерений<br>– Измерение многослойных покрытий только в виде суммы значений толщины всех слоев |
| Электромагнитные:<br>– вихревой                                                                                                                               | – Требования к материалам оснований и покрытий: исключение диэлектрических покрытий на диэлектрических основаниях<br>– Только однослойные покрытия<br>– Влияние на результаты измерений температуры окружающей среды, формы объекта измерений                                                                                                                |
| Электрические:<br>– электрического сопротивления<br>– емкостной<br>– термоэлектрический                                                                       | – Требования к материалам оснований и покрытий: проводящие и непроводящие покрытия при наличии разницы в проводимости, диэлектрической проницаемости или других электрических свойств материалов покрытия и основания<br>– Только однослойные покрытия                                                                                                       |
| Акустические:<br>– резонансный<br>– эхо-импульсный                                                                                                            | – Требования к материалам оснований и покрытий: необходимо существенное отличие по степени поглощения звука материала основания и покрытия<br>– Только толстые покрытия<br>– Не подходит для волокнистых и пористых материалов покрытий                                                                                                                      |



Окончание табл. 2

End of Table 2

| Методы                                                        | Ограничения                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Радиационные:<br>– рентгенофлуоресцентный<br>– бета-излучения | – Наличие источников ионизирующего излучения в составе средств измерений<br>– Градуировка по конкретному материалу покрытия и необходимость наличия средств градуировки                                                                                                   |
| Тепловые                                                      | – Требования к материалам оснований и покрытий: существенное отличие теплопроводности, теплоемкости и других теплотехнических свойств материалов покрытия и основания<br>– Низкая точность измерений<br>– Не применим для контроля покрытий, стойких к нагреву            |
| Оптические                                                    | – Только тонкие оптически прозрачные и полупрозрачные покрытия<br>– Применение только в лабораторных условиях<br>– Трудоемкость и сложность измерений                                                                                                                     |
| Радиоволновые                                                 | – Требования к материалам оснований и покрытий: диэлектрические покрытия на металлических основаниях<br>– Влияние изменения диэлектрической проницаемости материала покрытий на точность измерений<br>– Низкая локальность, применим только для контроля больших объектов |

Таблица 3. Метрологические характеристики неразрушающих методов

Table 3. Metrological characteristics of non-destructive methods

| Методы           | Диапазон измерений<br>толщины покрытий, мкм | Относительная<br>погрешность измерений<br>толщины покрытий, % |
|------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| Магнитные        | от 0 до 20 000 мкм                          | $\pm (3-25)$                                                  |
| Электромагнитные | от 0 до 10 000 мкм                          | $\pm (3-25)$                                                  |
| Электрические    | от 0 до 30 000 мкм                          | $\pm (10-20)$                                                 |
| Акустические     | от 100 до 300 000 мкм                       | $\pm (1-20)$                                                  |
| Радиационные     | от 0,09 до 110 мкм                          | $\pm (5-10)$                                                  |
| Тепловые         | от 50 до 500 мкм                            | $\pm (20-25)$                                                 |
| Оптические       | от 0 до 10 мкм                              | $\pm (1-10)$                                                  |
| Радиоволновые    | от 1 000 до 500 000 мкм                     | $\pm (10-20)$                                                 |

состава покрытий. К достоинствам относятся (а) экспрессность; (б) отсутствие пробоподготовки; (в) локальность измерения, достаточная для измерения толщины покрытий в производстве микроэлектроники (например, на контактах микрочипов). Большинство измерений методом РФА проходит при нормальных

условиях, легкие элементы измеряются в условиях вакуума или в атмосфере гелия в виду поглощения части их излучения воздухом. Толщина экстраполируется с помощью эталонов сравнения (СО), используя аналитические уравнения методом фундаментальных параметров или методом Монте-Карло [14]. Также

метод РФА широко зарекомендовал себя в части измерений поверхностной плотности, массовой доли элементов в покрытиях и толщины многослойных покрытий [15–17]. Современное состояние и перспективы развития РФА при исследовании жидких и твердых образцов, его широкое применение в различных областях промышленности и науки раскрыты в [18]. На рис. 1 представлен принцип действия РФА<sup>3</sup>.

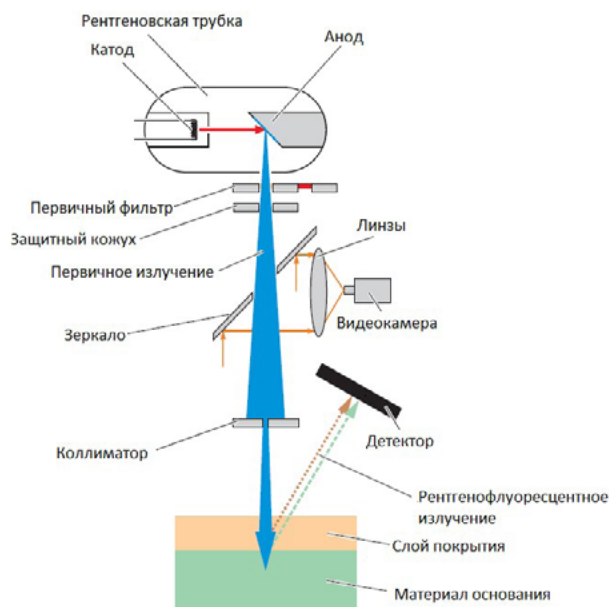


Рис. 1. Принцип действия РФА  
Fig. 1. Operating principle of XRF

### Метрологическое обеспечение измерений параметров покрытий

Анализ метрологического обеспечения в области измерений параметров покрытий в Российской Федерации. Данная деятельность основана на применении<sup>4</sup>:

<sup>3</sup> Beckhoff B., Kanngießner B., Langhoff N., Wedell R., Wolff H. eds. Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis.

<sup>4</sup> 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 Государственного первичного эталона единиц поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях ГЭТ 168–2015 : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 15.02.2016 № 145.

– ГЭТ 168, который возглавляет Государственную поверочную схему для СИ поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях [19];

– эталонных СИ, приведенных в Государственной поверочной схеме для СИ толщины покрытий в диапазоне от 1 до 120 000 мкм, прослеживаемость СИ осуществляется к Государственному первичному эталону единицы длины-метра ГЭТ 2–2010 с использованием рабочих эталонов единицы длины 1-го и 3-го разрядов: концевых мер длины, приборов для поверки средств измерений наружных и внутренних размеров и приборов 1-го разряда по Государственной поверочной схеме;

– СО утвержденных типов в области измерений толщины, поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях;

– рабочих эталонов единицы длины в области измерений толщины покрытий в виде мер толщины покрытий;

– СИ в виде толщиномеров покрытий, измерителей и анализаторов толщины, поверхностной плотности и массовой доли элементов в покрытиях.

В настоящее время в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений внесено более 20 типов СО параметров покрытий, разработанных

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.

Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений параметров шероховатости Rmax, Rz в диапазоне от 0,001 до 12 000 мкм и Ra в диапазоне от 0,001 до 3 000 мкм : приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 06.11.2019 № 2657.

ГОСТ 8.362–79 Измерение толщины покрытий. Термины и определения.

ГОСТ 9.302–88 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.

ГОСТ 9.916–2023 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля (с 01.10.2026).

ГОСТ 18061–90 Толщинометры радиоизотопные. Общие технические условия.

ГОСТ Р 55613–2013 Меры образцовые для поверки толщиномеров неорганических покрытий. Общие положения. МИ 3006–2006 Рекомендация. Толщинометры покрытий радиоизотопные. Методика поверки.

УНИИМ – филиалом ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», метрологические характеристики которых приведены в табл. 4.

Анализ метрологического обеспечения в области измерений параметров покрытий за рубежом. Указанная деятельность в большинстве случаев строится на применении СО на основе пленок и фольги, полученных прокаткой. Данные образцы являются имитаторами толщины покрытия, значения плотности материалов которых являются справочными. Также применяются СО параметров покрытий. В сертификатах калибровки СО имитаторов покрытий и также СО параметров покрытий указываются значения толщины покрытий, рассчитанные с помощью справочных значений плотности материала покрытия. Нормативное обеспечение представлено зарубежными стандартами<sup>5</sup>. Метрологические

<sup>5</sup> ISO 3497:2000 Metallic coatings – Measurement of coating thickness – X-Ray spectrometric methods.

ASTM B568–1998 (R2021) Standard test method for measurement of coating thickness by X-Ray spectrometry.

характеристики СО и СО имитаторов покрытий приведены в табл. 5 в соответствии с сертификатами калибровки СО.

Также для подтверждения измерительных возможностей национальных эталонов проводятся международные сличения в рамках COOMET. Например, в международных сличениях APMP.L-S6.6.n01 в части толщины однослойных и многослойных пленок принимали участие NMIJ AIST, Япония, CMS, KHP, KRISS, Республика Корея, и NIM, Китай<sup>6</sup>. Для подтверждения измерительных возможностей ГЭТ 168 были проведены двусторонние сличения COOMET.L-S16 с институтом РТВ, Германия [20]. В результате сличений в базу

DIN51418–2:2015–03 Анализ рентгеновский эмиссионный и рентгеновский флуоресцентный. Часть 2. Термины и определения и основные принципы, касающиеся измерения, калибровки и оценки результатов.

<sup>6</sup> APMP Supplementary Comparison (SC): Film-Thickness Measurement Using XRR (X-Ray Reflectometry) 2019-2022 XRR Film-Thickness // Technical protocol. Comparison between APMP Laboratories.

Таблица 4. Метрологические характеристики СО параметров покрытий

Table 4. Metrological characteristics of coating parameters RM

| Характеристика                                                  | Аттестованные значения СО                 |                            |                       |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------|-----------------------|
|                                                                 | Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup> | Массовая доля элементов, % | Толщина покрытия, мкм |
| Диапазон аттестованных значений                                 | от 4 до 1 000                             | от 1 до 100                | от 0,5 до 112,4*      |
| Доверительные границы относительной погрешности ( $P=0,95$ ), % | от 2,5 до 5,0                             | от 1,2 до 6,0              | от 2,5 до 5,0*        |

\* Значения рассчитаны по аттестованным методикам измерений в соответствии со стандартными справочными данными плотности материалов покрытий.

Таблица 5. Метрологические характеристики зарубежных СО параметров покрытий

Table 5. Metrological characteristics of foreign coating parameters RM

| Характеристика                            | Толщина покрытия, мкм  |                       | Массовая доля элементов, % |                       |
|-------------------------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|-----------------------|
|                                           | СО параметров покрытий | СО имитаторы покрытий | СО параметров покрытий     | СО имитаторы покрытий |
| Диапазон значений                         | от 0,1 до 40*          | от 0,002 до 100*      | от 2,5 до 97,5             | от 0,1 до 99,9        |
| Расширенная неопределенность ( $k=2$ ), % | от 4 до 10*            | от 4 до 10*           | —                          | —                     |

\* Значения рассчитаны с использованием справочного значения плотности.

данных измерительных возможностей МБМВ в связи с отсутствием в классификаторе МБМВ поверхностной плотности были внесены измерительные возможности ГЭТ 168 по толщине покрытий в диапазоне от 4 до 100 мкм.

### ***Рентгенофлуоресцентный метод в части определения толщины покрытий***

Толщина покрытий является специализированной единицей длины, которая определяется рентгенофлуоресцентным методом расчетным путем с использованием воспроизводимого значения поверхностной плотности и справочного значения плотности материала покрытия.

В Российской Федерации, как и в других странах, при определении значения толщины покрытия рентгенофлуоресцентным методом до настоящего времени использовали справочное значение плотности материала покрытия. На практике плотность конкретного материала покрытия может отличаться от плотности материала, приведенной в стандартных справочных данных.

В результате даже незначительного отклонения в значении плотности материала покрытия значение толщины покрытия, полученное расчетным методом, также будет иметь отклонение и являться менее точным, чем измерение толщины другими методами. При этом, учитывая, что плотность материала в покрытии всегда меньше, чем плотность материала, толщина покрытия практически будет завышена и может отклониться от заявленного допуска, что является нежелательным, особенно если эта ситуация неконтролируемая.

### ***Плотность материалов покрытий***

Одними из важных параметров, характеризующих качество покрытия, его коррозионную стойкость, кроме толщины, являются также его плотность и пористость [21]. Для точного экспериментального определения плотности требуется выбрать метод определения плотности материала покрытий. Был проведен системный анализ существующих методов измерений плотности твердых тел с целью определения возможности их использования при контроле качества конкретной группы материалов [7, 22]. В ходе данного анализа

были рассмотрены следующие методы: гравиметрический метод, метод гидростатического взвешивания, метод жидкостной пикнометрии, метод суспензий (флотационный метод), метод газовой пикнометрии и метод измерения плотности с использованием газового объеммера.

Гравиметрический метод – достаточно технологичный, измерения геометрических размеров покрытий с его помощью – задача довольно трудоемкая. Методы газовой и жидкостной пикнометрии, а также метод с использованием газового объеммера являются нечувствительными по причине малого объема покрытий. Флотационный метод не применим к измерению плотности металлических покрытий в связи с отсутствием рабочих жидкостей с плотностью, соответствующей плотности металлов.

Также целесообразно применить к анализу покрытий методы, которые давали бы возможность определить объем покрытия без нахождения его геометрических размеров. Для этой цели подходит метод гидростатического взвешивания. Метод позволяет существенно повысить точность измерений плотности при использовании жидкости с максимальной смачиваемостью металла [8]. В статье [23] данный метод был опробован с положительными результатами применительно к покрытиям из керамополимеров и композиционным материалам на основе карбонитрида титана.

Для определения плотности покрытий гидростатическим методом необходимы аналитические весы с набором для гидростатического взвешивания (рис. 2). Образец взвешивается без покрытия и с нанесенным покрытием в двух средах: на воздухе и в рабочей жидкости с известной собственной плотностью, например в этиловом спирте. В ходе экспериментальных исследований в статье [8] установлено, что для медных композиционных электрохимических покрытий наилучшие результаты дает использование спирта в качестве рабочей жидкости. Одно из основных требований: жидкость не должна растворять покрытие и основание.

Были проведены предварительные экспериментальные исследования плотности материалов моделей покрытий. Использовались весы лабораторные I (специального) класса точности (Sartorius, Германия) с расширенной неопределенностью 20 мкг. Толщина покрытий



рассчитывалась с помощью значений поверхностной плотности покрытий, установленных на ГЭТ 168, и измеренных значений плотности материалов моделей покрытий. Объектами исследований были образцы из дюралюминия, стали и меди цилиндрической формы и модели покрытий в виде фольги из алюминия, золота, никеля толщиной от 10 до 30 мкм. Взвешивание образцов проводилось на воздухе и в этиловом спирте. Плотность материалов моделей покрытий рассчитывалась по формуле

$$\rho_{\text{п}} = \frac{(\rho_c - \rho_1) \cdot (m_3 - m_1)}{\left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_k}\right)(m_3 - m_4) - \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_0}\right)(m_1 - m_2)},$$



Рис. 2. Аналитические весы с набором для гидростатического взвешивания

Fig. 2. Analytical balances with hydrostatic weighing kit

где  $\rho_k$  – плотность образца и модели покрытия, измеренная методом гидростатического взвешивания, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_0$  – плотность образца, измеренная методом гидростатического взвешивания, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_c$  – плотность спирта, измеренная плотномером лабораторным, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_1$  – плотность окружающего воздуха, г/см<sup>3</sup>;  $m_1$  – масса образца, измеренная на воздухе, г;  $m_2$  – масса образца, измеренная в спирте, г;  $m_3$  – масса образца и модели покрытия, измеренная на воздухе, г;  $m_4$  – масса образца и модели покрытия, измеренная в спирте, г.

С учетом измеренных значений плотности материалов покрытий были рассчитаны значения толщины моделей покрытий, отклонение которых с использованием справочного значения плотности материала и измеренного значения составило от 2 до 6%.

## Заключение

С целью повышения точности измерений толщины покрытий рентгенофлуоресцентным методом с использованием ГЭТ 168 планируется провести исследование влияния технологических процессов нанесения покрытий и их плотности на воспроизведение единицы длины применительно к толщине покрытий с применением измеренного значения поверхностной плотности и химического состава покрытий.

Исследование плотности покрытий и реализация методик их измерения позволят создать многопараметрические СО, имеющие аттестованные характеристики покрытий: поверхностная плотность, массовая доля определяемых компонентов и толщина. Толщина покрытия будет установлена с использованием значения плотности материала покрытия, установленного экспериментальным путем с применения метода, обеспечивающего требуемую точность измерений.

Совершенствование метрологического обеспечения в области измерений параметров покрытий, основанного на применении ГЭТ 168 и методах определения плотности материалов покрытий, позволит решить следующие назревшие в различных отраслях промышленности задачи:

– расширения номенклатуры СО и, прежде всего, многослойных и многокомпонентных,



ориентированных на современные технологии нанесения и материалы покрытий;

- внедрения современных методов и средств измерений поверхностной плотности, плотности, толщины и химического состава покрытий;
- повышения точности и достоверности контроля параметров покрытий, в том числе контроля расхода материалов для покрытий, в первую очередь из благородных и цветных металлов.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность В. В. Казанцеву и В. А. Сясько за советы и ценные замечания при подготовке статьи.

**Acknowledgments:** The authors express their gratitude to Vyacheslav V. Kazantsev and Vladimir A. Syasko for advice and valuable comments during the preparation of the article.

**Вклад авторов:** Шипицына М. В. – концепция работы, работа с источниками литературы, систематизация материала, написание текста

рукописи; Тюрнина А. Е. – проверка и редакция текста статьи.

**Author contributions:** Maria V. Shipitsyna – research concept, work with literature sources, systematization of the material, writing the text of the article; Anasatsiya E. Tyurnina – revision and editing the text of the article.

**Конфликт интересов:** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

**Conflict of interest:** The authors declare no conflict of interest requiring disclosure in the article.

**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.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Потапов А. И., Сясько В. А.* Неразрушающие методы и средства контроля толщины покрытий и изделий. Научное, методическое и справочное пособие. СПб., 2009. 904 с.
2. *Козлов Д. Ю.* Руководство для подготовки инспекторов по визуальному и измерительному контролю качества окрасочных работ. Екатеринбург : ООО «ИД «Оригами», 2009. 202 с.
3. *Голубев С. С., Смирнова Н. И.* Метрологическое обеспечение бесконтактных методов измерения толщины покрытий // Технологии НК. 2017. Т. 20, № 1. С. 10–13.
4. *Голубев С. С., Бабаджанов Л. С., Бабаджанова М. Л.* Структура и содержание метрологического обеспечения оценки соответствия характеристик при контроле качества покрытий // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83, № 4. С. 71–74.
5. *Бабаджанов Л. С., Бабаджанова М. Л.* Метрологическое обеспечение измерений толщины покрытий. Теория и практика. М. : ИПК Издательство стандартов, 2004.
6. *Зенин Б. С., Овечкин Б. Б.* Современные технологии модифицирования поверхности и нанесения покрытий: учебное пособие. Томск : Томский политехнический университет, 2008. 75 с.
7. Исследование плотности наносимого функционального покрытия плазменным напылением с использованием методологии многофакторного эксперимента / *С. Ю. Жачкин* [и др.] // Воздушно-космические силы. Теория и практика. 2022. № 24. С. 63–71.
8. *Козенков О. Д., Пташкина Т. В., Косилов А. Т.* Плотность и микротвердость композиционных покрытий, содержащих углеродные наноматериалы // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2015. Т. 11, № 1. С. 56–60.
9. Status quo and trends der galvanotechnik / *T. Lampke* [et al.] // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 2008. Vol. 39, № 1. P. 52–57. <https://doi.org/10.1002/mawe.200700241>
10. The current distribution in electrochemical cells // Fundamental Aspects of Electrometallurgy. Boston, MA: Springer, 2005. P. 101–143. [https://doi.org/10.1007/0-306-47564-2\\_4](https://doi.org/10.1007/0-306-47564-2_4)
11. Electroplating for decorative applications: recent trends in research and development / *W. Giurlani* [et al.] // Coatings. 2018. Vol. 8, № 8. P. 260. <https://doi.org/10.3390/coatings8080260>
12. *Наумчик И. В., Шевченко А. В., Алексеев К. В.* Неразрушающий контроль толщины покрытий // Фундаментальные исследования. 2015. № 12–5. С. 935–939.

13. Scialla E., Brocchieri J., Sabbarese C. Comparison of different methodologies for estimating gold thickness in multilayer samples using XRF spectra // *Applied Radiation and Isotopes*. 2023. Vol. 191. P. 110517. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110517>
14. Measuring the thickness of metal coatings: a review of the methods / W. Giurlani [et al.] // *Coatings*. 2020. Vol. 10, № 12. P. 1211. <https://doi.org/10.3390/coatings10121211>
15. Thickness determination of metal multilayers by ED-XRF multivariate analysis using Monte Carlo simulated standards / W. Giurlani [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. 2020. Vol. 1130. P. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.047>
16. 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>
17. 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. P. 110157. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110157>
18. Ревенко А. Г., Паукова Г. В. Рентгенофлуоресцентный анализ: современное состояние и перспективы развития // *Журнал аналитической химии*. 2023. Т. 78, № 11. С. 980–1001. <https://doi.org/10.31857/S0044450223110130>
19. 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>
20. Kazantsev V., Hoffmann K-P. Final report on CCL supplementary comparison COOMET 527/Ru/11 COOMET.L-S16 // *Metrologia*. 2015. Vol. 52, № 1A. P. 04001. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/1A/04001>
21. Dimple grinding coupled with optical microscopy for porosity analysis of metallic coatings / H. Hu [et al.] // *Micron*. 2024. Vol. 178. P. 103593. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2024.103593>
22. Соколовский С. С., Астапович О. С. Выбор метода и средств измерений плотности пористых композиционных материалов с открытыми порами // *Приборостроение – 2019: материалы 12-й Международной научно-технической конференции, Минск, 13–15 ноября 2019 года*. Минск : Белорусский национальный технический университет, 2019. С. 228–229.
23. Сильченко О. Б., Силуянова М. В., Хопин П. Н. Исследование плотности и пористости покрытий из керамополимеров или композиционных материалов с квазикристаллами, полученных газодетонационным методом и методом газодинамического напыления // *Вестник Брянского государственного технического университета*. 2020. № 7. С. 4–11.

## REFERENCES

1. Potapov A. I., Syasko V. A. Non-destructive methods and means of monitoring the thickness of coatings and products. Scientific, methodological and reference manual. St. Petersburg; 2009. 904 p. (In Russ.).
2. Kozlov D. Yu. Guide for training inspectors for visual and measuring quality control of painting works. Yekaterinburg: OOO «ID «Origami»; 2009. 202 p. (In Russ.).
3. Golubev S. S., Smirnova N. I. Metrological assurance of noncontact methods of coating thickness measurement. *NDT World*. 2017;20(1):10–13. (In Russ.).
4. Golubev S. S., Babadzhanov L. S., Babadzhanova M. L. The structure and content of metrological assurance of assessing the conformity of indicators upon quality control of coatings. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2017;83(4):71–74. (In Russ.).
5. Babajanov L. S., Babajanova M. L. Metrological support for coating thickness measurements. Theory and practice. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov; 2004. (In Russ.).
6. Zenin B. S., Ovechkin B. B. Modern technologies for surface modification and coating. Study guide. Tomsk: Tomsk Polytechnic University; 2008. 75 p. (In Russ.).
7. Zhachkin C. Yu., Triphonov G. I., Krasnov A. A., Strunkin P. V. The study of the density of the applied functional covering by plasma spraying with the help of the multifactorial experiment methodology. *Aerospace Forces. Theory and Practice*. 2022;24:63–71. (In Russ.).
8. Kozenkov O. D., Ptashkina T. V., Kosilov A. T. Density and microhardness of composite coatings containing carbon nanomaterials. *Bulletin of Voronezh State Technical University*. 2015;11(1):56–60. (In Russ.).
9. Lampke T., Steiger H., Zacher M., Steinhäuser S., Wielage B. Status quo und trends der galvanotechnik. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. 2008;39(1):52–57. <https://doi.org/10.1002/mawe.200700241>
10. The current distribution in electrochemical cells. In: *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*. Boston, MA: Springer; 2005. P. 101–143. [https://doi.org/10.1007/0-306-47564-2\\_4](https://doi.org/10.1007/0-306-47564-2_4)
11. Giurlani W., Zangari G., Gambinossi F., Passaponti M., Salvietti E., Di Benedetto F., et al. Electroplating for decorative applications: recent trends in research and development. *Coatings*. 2018;8(8):260. <https://doi.org/10.3390/coatings8080260>

12. Naumchik I. V., Shevchenko A. V., Alekseev K. V. Non-destructive testing of thickness of coverings. *Fundamental Research*. 2015;(12–5):935–939. (In Russ.).
13. Scialla E., Brocchieri J., Sabbarese C. Comparison of different methodologies for estimating gold thickness in multilayer samples using XRF spectra. *Applied Radiation and Isotopes*. 202;191:110517. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110517>
14. Giurlani W., Berretti E., Innocenti M., Lavacchi A. Measuring the thickness of metal coatings: a review of the methods. *Coatings*. 2020;10(12):1211. <https://doi.org/10.3390/coatings10121211>
15. Giurlani W., Berretti E., Lavacchi A., Innocenti M. Thickness determination of metal multilayers by ED-XRF multivariate analysis using Monte Carlo simulated standards. *Analytica Chimica Acta*. 2020;1130:72–79. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.047>
16. 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>
17. 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. (In Russ.). <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2022.110157>
18. Revenko A. G., Pashkova G. V. X-Ray fluorescence spectrometry: current status and prospects of development. *Journal of Analytical Chemistry*. 2023;78(11):980–1001. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450223110130>
19. Kazantsev V. V., Medvedevskikh S. V., Vasiliev A. S. State primary standard of units of surface density and mass fraction of elements in coatings GET 168-2015. *Measuring technology*. 2018;9:17–19. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2018-9-17-19>
20. Kazantsev V., Hoffmann K-P. Final report on CCL supplementary comparison COOMET 527/Ru/11 COOMET.L-S16. *Metrologia*. 2015;52(1A):04001. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/52/1A/04001>
21. Hu H., He A., Aasen D., Shukla S., Ivey D. G. Dimple grinding coupled with optical microscopy for porosity analysis of metallic coatings. *Micron*. 2024;178:103593. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2024.103593>
22. Sokolovskii S. S., Astapovich O. S. Selection of the method and means for measuring the density of porous composite materials with open pores. In: Instrument-making – 2019: *Proceedings of the 12th International Scientific and Technical Conference*, 13–15 November 2019; Minsk. Minsk: Belarusian National Technical University; 2019. P. 228–229. (In Russ.).
23. Silchenko O. B., Siluyanova M. V., Khopin P. N. Study of the density and porosity of coatings made of ceramic polymers or composite materials with quasicrystals obtained by the gas detonation method and the method of gas dynamic spraying. *Bulletin of the Bryansk State Technical University*. 2020;7:4–11. (In Russ.).

## ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Шипицына Мария Вячеславовна** – ведущий инженер лаборатории термометрии и поверхностной плотности, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: ShipitsynaMV@uniim.ru  
Researcher ID: AAD-9925–2022  
<https://orcid.org/0000-0002-9203-9994>

**Тюрнина Анастасия Евгеньевна** – и. о. заведующего лабораторией термометрии и поверхностной плотности, УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4  
e-mail: turninaae@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>

## INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Maria V. Shipitsyna** – Leading Engineer of the Laboratory of Metrology, Thermometry and Surface Density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: ShipitsynaMV@uniim.ru  
Researcher ID: AAD-9925–2022  
<https://orcid.org/0000-0002-9203-9994>

**Anasatsiya E. Tyurnina** – Acting Head of the Laboratory of Metrology, Thermometry and Surface Density, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology  
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia  
e-mail: turninaae@uniim.ru  
<https://orcid.org/0000-0002-2032-3427>

## ■ 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. Суслова ✉

Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал  
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»  
✉ gosreestr\_so@uniim.ru

*В этом разделе продолжается публикация сведений о типах стандартных образцов, которые были утверждены Приказами Росстандарта, начиная с августа и до середины ноября 2024 г., в соответствии с Административным регламентом, в который были внесены изменения согласно Приказу Росстандарта № 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. № 2346). Изменения внесены в целях реализации Федерального закона от 27 декабря 2019 г. № 496-ФЗ «О внесении изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений».*

*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 по ссылке <https://fgis.gost.ru/> в разделе «Утвержденные типы стандартных образцов».*



#### ГСО 12665–2024

##### СО МАРГАНЦА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ТИПА Mn95 (ИСО Ф5/1)

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

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

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

**Способ аттестации** – межлабораторный эксперимент.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля элементов, %.

Материал СО приготовлен из марганца металлического типа Mn95 (ГОСТ 6008–90) в виде порошка крупностью не более 0,125 мм (ГОСТ 26999–86). Материал расфасован по (100–300) г в банки, на которые наклеены этикетки. Банки упакованы в коробки с этикетками.

#### ГСО 12666–2024

##### СО СОСТАВА АКАЛАБРУТИНИБА (ГИЛС-Акалабрутиниб)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли акалабрутиниба в субстанции акалабрутиниба, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит акалабрутиниб.

СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калировки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калировки.

**Область применения:** здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля акалабрутиниба, %.

СО представляет собой субстанцию акалабрутиниба, порошок от белого до светло-желтого цвета, расфасованный по 25 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12667–2024

##### СО СОСТАВА АЛЕКТИНИБА ГИДРОХЛОРИДА (ГИЛС-Алектиниба гидрохлорид)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли алектиниба гидрохлорида в субстанции алектиниба

гидрохлорида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит алектиниба гидрохлорид. СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калировки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калировки.

**Область применения:** здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля алектиниба гидрохлорида, %.

СО представляет собой субстанцию алектиниба гидрохлорида, порошок от белого до желтого цвета, расфасованный по 50 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12668–2024

##### СО СОСТАВА АМИДОТРИЗОВОЙ КИСЛОТЫ ДИГИДРАТА (ГИЛС-Амидотризовая кислота дигидрат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли амидотризовой кислоты дигидрата в субстанции амидотризовой кислоты дигидрата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит амидотризовая кислота дигидрат.

СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; калировки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики калировки.

**Область применения:** здравоохранение, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля амидотризовой кислоты дигидрата, %.

СО представляет собой субстанцию амидотризовой кислоты дигидрата, 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 12669–2024

##### СО СОСТАВА БИКТЕГРАВИРА НАТРИЯ (ГИЛС – Биктегравир натрия)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли биктегравира натрия в субстанции биктегравира натрия, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит биктегравир 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 биктегравира натрия, %.

СО представляет собой субстанцию биктегравира натрия, порошок от белого до желтого цвета, расфасованный по 250 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12670–2024

##### СО СОСТАВА БОЗУТИНИБА МОНОГИДРАТА (ГИЛС-Бозутиниба моногидрат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли бозутиниба моногидрата в субстанции бозутиниба моногидрата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит бозутиниба моногидрат.

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 бозутиниба моногидрата, %.

СО представляет собой субстанцию бозутиниба моногидрата, порошок от почти белого до светло-коричневого цвета, 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 12671–2024

##### СО СОСТАВА ВАНДЕТАНИБА (ГИЛС-Вандетаниб)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли вандетаниба в субстанции вандетаниба, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит вандетаниб.

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 вандетаниба, %.

СО представляет собой субстанцию вандетаниба, порошок от белого до светло-желтого цвета, 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 12672–2024

##### СО СОСТАВА ВЕМУРАФЕНИБА (ГИЛС-Вемурафениб)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли вемурафениба в субстанции вемурафениба, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит вемурафениб.

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 вемурафениба, %.

СО представляет собой субстанцию вемурафениба, белый или почти белый порошок, расфасованный по 25 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12673–2024

##### СО СОСТАВА ВИНОРЕЛБИНА ТАРТРАТА (ГИЛС-Винорелбина тартрат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли винорелбина тартрата в субстанции винорелбина тартрата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит винорелбина тартрат.

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 винорелбина тартрата, %.

СО представляет собой субстанцию винорелбина тартрата, белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 50 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12674–2024

##### СО СОСТАВА ВИСМОДЕГИБА (ГИЛС-Висмодегиб)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли висмодегиба в субстанции висмодегиба, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит висмодегиб.

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 висмодегиба, %.

СО представляет собой субстанцию висмодегиба, белый или почти белый порошок, расфасованный по 150 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12675–2024

##### СО СОСТАВА ГЛИКОПИРРОНИЯ БРОМИДА (ГИЛС-Гликопиррония бромид)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли гликопиррония бромида в субстанции гликопиррония бромида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит гликопиррония бромид.

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 гликопиррония бромида, %.

СО представляет собой субстанцию гликопиррония бромида, порошок белого или почти белого цвета, 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 12676–2024

##### СО СОСТАВА ГОЗОГЛИПТИНА МАЛАТА (ГИЛС-Гозоглиптина малат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли гозоглиптина малата в субстанции гозоглиптина малата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит гозоглиптина малат. 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 гозоглиптина малата, %.

СО представляет собой субстанцию гозоглиптина малата, от белого до белого со светло-коричневым оттенком цвета кристаллический порошок, расфасованный по 50 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12677–2024

##### СО СОСТАВА ИКСАЗОМИБА ЦИТРАТА (ГИЛС-Иксазомиба цитрат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли иксазомиба цитрата в субстанции иксазомиба цитрата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит иксазомиба 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 иксазомиба цитрата, %.

СО представляет собой субстанцию иксазомиба цитрата, белый или почти белый порошок, расфасованный по 10 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12678–2024

##### СО СОСТАВА КАНАМИЦИНА В СУЛЬФАТА (ГИЛС-Канамицина В сульфат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли канамицина В сульфата в субстанции канамицина В сульфата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит канамицина В сульфат.

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 канамидина В сульфата, %.

СО представляет собой субстанцию канамидина В сульфата, 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 12679–2024

##### СО СОСТАВА КАПРЕОМИЦИНА СУЛЬФАТА (ГИЛС-Капреомицина сульфат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли капреомицина сульфата в субстанции капреомицина сульфата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит капреомицина сульфат. 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 капреомицина сульфата, %.

СО представляет собой субстанцию капреомицина сульфата, белый или почти белый порошок, расфасованный по 250 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12680–2024

##### СО СОСТАВА ЛАППАКОНИТИНА ГИДРОБРОМИДА (ГИЛС-Лаппаконитина гидробромид)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли лаппаконитина гидробромида в субстанции лаппаконитина гидробромида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит лаппаконитина гидробромид. 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 лаппаконитина гидробромида, %.

СО представляет собой субстанцию лаппаконитина гидробромида, белый или желтовато-белый кристаллический порошок, расфасованный по 250 мг во флаконы

из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12681–2024

##### СО СОСТАВА ЛЕНАЛИДОМИДА ГИДРОХЛОРИДА МОНОГИДРАТА (ГИЛС-Леналидомида гидрохлорида моногидрат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли леналидомида гидрохлорида моногидрата в субстанции леналидомида гидрохлорида моногидрата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит леналидомида гидрохлорида моногидрат.

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 леналидомида гидрохлорида моногидрата, %.

СО представляет собой субстанцию леналидомида гидрохлорида моногидрата, кристаллический порошок от белого до светло-желтого цвета, 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 12682–2024

##### СО СОСТАВА ЛЕНВАТИНИБА МЕЗИЛАТА (ГИЛС-Ленватиниба мезилат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли ленватиниба мезилата в субстанции ленватиниба мезилата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит ленватиниба мезилат.

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 ленаватиниба мезилата, %.

СО представляет собой субстанцию ленаватиниба мезилата, порошок от белого до бледного рыжевато-желтого цвета, расфасованный по 25 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12683–2024

##### СО СОСТАВА НАНДРОЛОНА ДЕКАНОАТА (ГИЛС-Нандролон деканоат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли нандролон деканоата в субстанции нандролон деканоата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит нандролон деканоат.

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 нандролон деканоата, %.

СО представляет собой субстанцию нандролон деканоата, от белого до желтовато-коричневатого цвета кристаллический порошок со слабым запахом, расфасованный по 250 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12684–2024

##### СО СОСТАВА УПАДАЦИТИНИБА (ГИЛС-Упадацитиниб)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли упадацитиниба в субстанции упадацитиниба, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит упадацитиниб.

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 упадацитиниба, %.

СО представляет собой субстанцию упадацитиниба, порошок от белого до желтого цвета, расфасованный по 25 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12685–2024

##### СО СОСТАВА РАСТВОРА АЗОКСИМЕРА БРОМИДА (ГИЛС-Азоксимера бромид)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли азоксимера бромида в субстанции азоксимера бромида, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит азоксимера бромид.

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 азоксимера бромида, %.

СО представляет собой субстанцию азоксимера бромида, жидкость вязкой консистенции от бесцветной до желтоватого цвета, расфасованную 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 12686–2024

##### СО СОСТАВА ИЗОСОРБИДА ДИНИТРАТА (РАЗБАВЛЕННОГО) (ГИЛС-Изокорбида динитрат)

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли изокорбида динитрата в субстанции изокорбида динитрата, фармацевтических препаратах и материалах, в состав которых входит изокорбида динитрат.

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 изокорбида динитрата, %.

СО представляет собой изокорбида динитрат, разбавленный натрия хлоридом (субстанция-смесь) белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный по 750 мг во флаконы из темного стекла марки ОС или ОС-1 с кримповыми крышками. Каждый флакон снабжается этикеткой и помещается в полиэтиленовый пакет.

#### ГСО 12687–2024

##### СО СОСТАВА N-ДИБУТИЛНИТРОЗАМИНА (DBNA)

**СО предназначен** для хранения и передачи единиц величин – массовой доли основного компонента; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли N-дибутилнитрозамина (DBNA) 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-дибутилнитрозамина (DBNA), %.

Материал СО представляет собой N-дибутилнитрозамина (DBNA) в виде желтой жидкости с характерным запахом. Материал расфасован по 0,05 см<sup>3</sup> в виалы темного стекла, герметично закупоренные завинчивающейся крышкой из инертного материала (с тефлоновой прокладкой), вместимостью 2 см<sup>3</sup> с этикеткой. Виалы помещены в картонные футляры, устройство которых предохраняет СО от резких ударов и загрязнения.

#### ГСО 12688–2024

##### СО СОСТАВА ГЕНОМНОЙ ДНК ЧЕЛОВЕКА E701

**СО предназначен** для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли нуклеотидов, массовой концентрации геномной ДНК человека; обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений массовой доли и массовой концентрации.

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:** здравоохранение, научно-исследовательская деятельность, судебно-медицинская и судебная экспертиза, санитарный надзор, лабораторная диагностика, осуществление мероприятий государственного контроля (надзора).

**Способ аттестации** – применение аттестованных методик измерений, межлабораторный эксперимент.

**Аттестованная характеристика СО:** массовые доли нуклеотидов, %; массовая концентрация геномной ДНК, нг/мм<sup>3</sup>. Материал СО представляет собой препарат геномной ДНК человека (мужчины европеоидной расы с кариотипом 46XY без наследственных патологий в анамнезе) в буферном растворе. Состав раствора 10 ммоль/дм<sup>3</sup> Трис(гидроксиметил)аминометана, 0,1 ммоль/дм<sup>3</sup> этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) при pH 8,0. Материал расфасован по 50 мм<sup>3</sup> в пробирку с завинчивающейся крышкой, свободностоящую, с этикеткой, вместимостью 2 см<sup>3</sup>. Пробирка помещена в картонный футляр, устройство которого предохраняет СО от резких ударов и загрязнения.

#### ГСО 12689–2024/ГСО 12698–2024

##### СО СОСТАВА МЕДИ (набор VSM05)

**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 меди марок М00к, М0к, М1к, М00б, М0б, М00, М0 (ГОСТ 859–2014) 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; калибровки средств измерений при условии соответствия СО обязательным требованиям, установленным в методиках калибровки средств измерений; 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, млн<sup>-1</sup>.

Материал СО изготовлен методом плавления из меди марки М00б (ГОСТ 859–2014) с массовой долей меди не менее 99,99 % с введением примесей в виде чистых металлов и двойных лигатур на основе меди. СО изготовлены в виде цилиндров диаметром (40–50) мм, высотой (10–50) мм и стружки толщиной (0,2–0,4) мм. СО в виде цилиндров упакованы в пластмассовую тару, на которую наклеена этикетка. На нерабочей поверхности каждого цилиндра выбит индекс СО в наборе. СО в виде стружки массой 50 г расфасованы в полиэтиленовые пакеты или пластиковые банки, на которые наклеены этикетки. Количество типов СО в наборе – 10.

#### ГСО 12699–2024

##### СО МАСЛИЧНОСТИ И ВЛАЖНОСТИ СЕМЯН МАСЛИЧНЫХ КУЛЬТУР И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ (имитаторы) (комплект МРС)

**СО предназначены** для поверки ЯМР-анализаторов при условии соответствия метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям, установленным в методиках поверки средств измерений; испытаний ЯМР-анализаторов в целях утверждения типа при условии соответствия метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям, установленным в программах испытаний соответствующих средств измерений.

СО могут использоваться для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических и технических характеристик стандартного образца требованиям процедур метрологического контроля.

**Область применения:** пищевая промышленность, сельское хозяйство, научные исследования, селекционные и семеноводческие организации, приборостроение.

**Способ аттестации** – расчетно-экспериментальный.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля воды (влажность), %; масличность и массовая доля воды (влажность), %.

Экземпляр СО представляет собой конструкцию из двух герметичных ампул, размещенных одна в другой. Ампулы выполнены из керамического, стекляного или другого диэлектрического материала. Внешняя ампула наполнена субстратом для равномерного распределения воды



в необходимом количестве. Внутренняя ампула заполнена расчетным количеством растительного масла. Внешняя ампула имеет объем, равный 25 см<sup>3</sup>, и шток в верхней части крышки для удобного использования СО (имитатора). Внешняя ампула имеет диаметр 33 мм и высоту 44 мм, длина вместе со штоком – 130 мм. Комплект СО размещен в деревянном или пластиковом футляре, обеспечивающем его целостность при хранении и транспортировке. На футляр сверху нанесена общая этикетка комплекта СО. Этикетка наносится на переднюю боковую стенку или крышку футляра. На крышку каждого экземпляра СО наносится его индекс в комплекте. Комплект СО состоит из трех экземпляров СО.

#### ГСО 12700–2024

##### СО СОСТАВА РАСТВОРА ГАЛЛИЯ (ИСП – СО Ga)

**СО предназначен** для хранения, воспроизведения и передачи единиц величин массовой доли компонента и массовой концентрации компонента (галлия), аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли галлия и массовой концентрации галлия в различных веществах и материалах методами атомной абсорбции (ААС), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); поверки и (или) калибровки средств измерений; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении испытаний, в том числе в целях утверждения типа. СО может применяться в других видах метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик требованиям процедур метрологического контроля.

**Область применения:** химическая, металлургическая, пищевая промышленность, охрана окружающей среды, геология.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля галлия, мг/кг (млн<sup>-1</sup>); массовая концентрация галлия, мг/дм<sup>3</sup>. СО представляет собой раствор металлического галлия в разбавленной азотной кислоте. Материал СО расфасован в банки из полиэтилена высокой плотности (HDPE) с этикетками в комплекте с герметично закрывающейся винтовой крышкой номинальными объемами 30 см<sup>3</sup>, 60 см<sup>3</sup> или 125 см<sup>3</sup> с дополнительной упаковкой крышки в парафиную ленту и вакуумную упаковку.

#### ГСО 12701–2024

##### СО СОСТАВА МНОГОКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА ЭЛЕМЕНТОВ (ИСП – СО Multi 2)

**СО предназначен** для хранения, воспроизведения и передачи единиц величин массовой доли компонента и массовой концентрации компонента (бария, кадмия, кобальта, меди, железа, свинца, лития, марганца, никеля, цинка), аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации бария, кадмия, кобальта, меди, железа, свинца, лития, марганца, никеля, цинка в различных веществах и материалах методами атомной абсорбции (ААС), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); поверки и (или) калибровки средств

измерений; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении испытаний, в том числе в целях утверждения типа.

СО может применяться в других видах метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик требованиям процедур метрологического контроля.

**Область применения:** химическая, металлургическая, пищевая промышленность, охрана окружающей среды, геология.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля бария, кадмия, кобальта, меди, железа, свинца, лития, марганца, никеля, цинка, мг/кг (млн<sup>-1</sup>); массовая концентрация бария, кадмия, кобальта, меди, железа, свинца, лития, марганца, никеля, цинка, мг/дм<sup>3</sup>.

СО представляет собой раствор металлов или их соединений в разбавленной азотной кислоте. Материал СО расфасован в банки из полиэтилена высокой плотности (HDPE) с этикетками в комплекте с герметично закрывающейся винтовой крышкой номинальными объемами 30 см<sup>3</sup>, 60 см<sup>3</sup> или 125 см<sup>3</sup> с дополнительной упаковкой крышки в парафиную ленту и вакуумную упаковку.

#### ГСО 12702–2024

##### СО РАСТВОРА ВИСМУТА (III) (Bi СО УНИИМ)

**СО предназначен** для хранения и передачи единицы «массовая концентрация компонентов» 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 концентрации компонента в жидких и твердых веществах и материалах.

**Область применения:** химическая промышленность, охрана окружающей среды, цветная и черная металлургия, фармацевтическая промышленность, пищевая промышленность, научные исследования, испытания и контроль качества продукции.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая концентрация висмута (III), мг/см<sup>3</sup>.

СО представляет собой раствор нитрата висмута (III) в азотной кислоте, расфасованный в пластиковые банки вместимостью 30 см<sup>3</sup> с закручивающейся крышкой, содержащие не менее 28 см<sup>3</sup> материала СО. Каждый экземпляр СО снабжен этикеткой и помещен в полиэтиленовый зиплок-пакет.

#### ГСО 12703–2024/ГСО 12706–2024

##### СО СОСТАВА РАСТВОРА СЕЛЕНА (набор Se СО УНИИМ)

**СО предназначены** для хранения и передачи единиц «массовая доля компонента», «массовая концентрация компонента»; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации селена; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик

стандартных образцов требованиям методики калибровки; поверки средств измерений; аттестации эталонов единиц величин; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартных образцов требованиям методики измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

**Область применения:** научные исследования, горнодобывающая, горноперерабатывающая, химическая, пищевая промышленность, черная и цветная металлургия, охрана окружающей среды.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля селена, мг/кг ( $\text{млн}^{-1}$ ); массовая концентрация селена, мг/дм<sup>3</sup>. СО представляют собой растворы селена (с массовой долей основного компонента не менее 99,9 %) в азотной кислоте ( $\text{HNO}_3$ ). СО расфасованы в полимерные флаконы (HDPE) с завинчивающейся крышкой, с этикеткой. Номинальные объемы полимерных флаконов 30 см<sup>3</sup>, 60 см<sup>3</sup>, 125 см<sup>3</sup>. Количество типов СО в наборе – 4.

#### ГСО 12707–2024/ГСО 12710–2024 СО СОСТАВА РАСТВОРА СУРЬМЫ (набор Sb СО УНИИМ)

**СО предназначены** для хранения и передачи единиц «массовая доля компонента», «массовая концентрация компонента»; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации сурьмы; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартных образцов требованиям методики калибровки; поверки средств измерений; аттестации эталонов единиц величин; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартных образцов требованиям методики измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

**Область применения:** научные исследования, горнодобывающая, горноперерабатывающая, химическая, пищевая промышленность, черная и цветная металлургия, охрана окружающей среды.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая доля сурьмы, мг/кг ( $\text{млн}^{-1}$ ); массовая концентрация сурьмы, мг/дм<sup>3</sup>. СО представляют собой растворы сурьмы (с массовой долей основного компонента не менее 99,9 %) в смеси азотной ( $\text{HNO}_3$ ) и винной ( $\text{HOOC-CH(OH)CH(OH)-COOH}$ ) кислот. СО расфасованы в полимерные флаконы (HDPE) с завинчивающейся крышкой, с этикеткой. Номинальные объемы полимерных флаконов 30 см<sup>3</sup>, 60 см<sup>3</sup>, 125 см<sup>3</sup>. Количество типов СО в наборе – 4.

#### ГСО 12711–2024/ГСО 12715–2024 СО ОТКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ И ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ ГОРНЫХ ПОРОД (ИМИТАТОРЫ) (набор СО ПГ)

**СО предназначены** для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений открытой пористости и коэффициента газопроницаемости; поверки и калибровки средств измерений открытой пористости и коэффициента газопроницаемости.

СО может использоваться для контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа при соответствии метрологических характеристик требованиям программ испытаний.

**Область применения:** нефтедобывающая и газодобывающая промышленность, геология, научные исследования, нефтедобывающая и газодобывающая промышленность, геология, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** коэффициент газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении по азоту, мкм<sup>2</sup>; коэффициент газопроницаемости при заданном обратном поровом давлении по гелию, мкм<sup>2</sup>; коэффициент абсолютной газопроницаемости, мкм<sup>2</sup>; открытая пористость, %.

СО представляют собой цилиндры из твердого сплава диаметром  $(30 \pm 1)$  мм и высотой  $(25 \pm 1)$  мм со встроенным фильтром, материал которого имитирует пористую структуру. Каждый экземпляр стандартного образца помещается в деревянный футляр с этикеткой. На каждом экземпляре выгравирован заводской номер экземпляра. В наборе 5 типов СО.

#### ГСО 12716–2024 СО СОСТАВА КРОВИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ (СО НКЦТ)

**СО предназначен** для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой концентрации химических элементов Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Hg, I, K, Li, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Pb, Pd, Pt, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, V, W, Zn в крови человека и животных; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям методики измерений; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик стандартного образца требованиям процедур метрологического контроля.

**Область применения:** научные медико-биологические исследования, здравоохранение, медицина.

**Способ аттестации** – применение аттестованных методик измерений.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая концентрация элементов, мг/дм<sup>3</sup>.

СО представляет собой порошок красно-коричневого цвета, приготовленный из лиофилизированной донорской крови человека или крови млекопитающих животных, гомогенизированный и расфасованный в стеклянные флаконы из прозрачного стекла с резиновыми пробками, герметизированные алюминиевыми колпачками, объемом 10 см<sup>3</sup>. Масса СО во флаконе –  $(1\,000,0 \pm 5,0)$  мг. На флакон нанесена этикетка. При растворении материала экземпляра СО

в 5,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды получают раствор с массовыми концентрациями компонентов, соответствующими аттестованным значениям.

#### ГСО 12717–2024

##### СО СОСТАВА РАСТВОРА ЦЕРИЯ

**СО предназначен** для хранения и передачи единицы величины «массовая концентрация компонента» от ГЭТ 196-2023 Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (ГЭТ 196) при аттестации эталонов; поверки, калибровки и/или градуировки средств измерений; испытаний средств измерений и стандартных образцов, в том числе в целях утверждения типа; валидации, аттестации методик (методов) измерений; разработки и аттестации первичных референтных (референтных) методик измерений и методик измерений, контроля правильности, межлабораторных сличительных (сравнительные) испытаниях и других видах метрологических работ.

**Область применения:** металлургия, охрана окружающей среды, производство химической и других типов промышленной продукции, выполнение работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда на предприятиях основных отраслей экономики, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая концентрация церия, г/дм<sup>3</sup>.

СО представляет собой раствор нитрата церия (III) 6-водного с массовой долей основного вещества 99,3 % в 0,24 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты. СО может поставляться в зависимости от потребностей заказчика в объемах 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> в полипропиленовых банках вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, снабженных этикетками.

#### ГСО 12718–2024

##### СО СОСТАВА РАСТВОРА ЦЕЗИЯ

**СО предназначен** для хранения и передачи единицы величины «массовая концентрация компонента» от ГЭТ 196-2023 Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (ГЭТ 196) при аттестации эталонов; поверки, калибровки и/или градуировки средств измерений; испытаний средств измерений и стандартных образцов, в том числе в целях утверждения типа; валидации, аттестации методик (методов) измерений; разработки и аттестации первичных референтных (референтных) методик измерений и методик измерений, контроля правильности, межлабораторных сличительных (сравнительные) испытаниях и других видах метрологических работ.

**Область применения:** металлургия, охрана окружающей среды, производство химической и других типов промышленной продукции, выполнение работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда на предприятиях основных отраслей экономики, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая концентрация цезия, г/дм<sup>3</sup>.

СО представляет собой раствор нитрата цезия с массовой долей основного вещества 99,96 % в 0,24 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты. СО может поставляться в зависимости от потребностей заказчика в объемах 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> в полипропиленовых банках вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, снабженных этикетками.

#### ГСО 12719–2024

##### СО СОСТАВА РАСТВОРА РУБИДИЯ

**СО предназначен** для хранения и передачи единицы величины «массовая концентрация компонента» от ГЭТ 196-2023 Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (ГЭТ 196) при аттестации эталонов; поверки, калибровки и/или градуировки средств измерений; испытаний средств измерений и стандартных образцов, в том числе в целях утверждения типа; валидации, аттестации методик (методов) измерений; разработки и аттестации первичных референтных (референтных) методик измерений и методик измерений, контроля правильности, межлабораторных сличительных (сравнительные) испытаний и других видов метрологических работ.

**Область применения:** металлургия, охрана окружающей среды, производство химической и других типов промышленной продукции, выполнение работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда на предприятиях основных отраслей экономики, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая концентрация рубидия, г/дм<sup>3</sup>.

СО представляет собой раствор нитрата рубидия с массовой долей основного вещества 99,9 % в 0,24 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты. СО может поставляться в зависимости от потребностей заказчика в объемах 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> в полипропиленовых банках вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, снабженных этикетками.

#### ГСО 12720–2024

##### СО СОСТАВА РАСТВОРА ТЕРБИЯ

**СО предназначен** для хранения и передачи единицы величины «массовая концентрация компонента» от ГЭТ 196-2023 Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (ГЭТ 196) при аттестации эталонов; поверки, калибровки и/или градуировки средств измерений; испытаний средств измерений и стандартных образцов, в том числе в целях утверждения типа; валидации, аттестации методик (методов) измерений; разработки и аттестации первичных референтных (референтных) методик измерений и методик измерений, контроля правильности, межлабораторных сличительных (сравнительные) испытаний и других видов метрологических работ.

**Область применения:** металлургия, охрана окружающей среды, производство химической и других типов промышленной продукции, выполнение работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда на предприятиях основных отраслей экономики, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая концентрация тербия, г/дм<sup>3</sup>.

СО представляет собой раствор нитрата тербия (III) 5-водного с массовой долей основного вещества 99,2 % в 0,24 моль/дм<sup>3</sup> азотной кислоты. СО может поставляться в зависимости от потребностей заказчика в объемах 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> в полипропиленовых банках вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, снабженных этикетками.

#### ГСО 12721–2024

##### СО СОСТАВА РАСТВОРА ТУЛИЯ

**СО предназначен** для хранения и передачи единицы величины «массовая концентрация компонента» от ГЭТ 196-2023 Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов (ГЭТ 196) при аттестации эталонов; поверки, калибровки и/или градуировки средств измерений; испытаний средств измерений и стандартных образцов, в том числе в целях утверждения типа; валидации, аттестации методик

(методов) измерений; разработки и аттестации первичных референтных (референтных) методик измерений и методик измерений, контроля правильности, межлабораторных сличительных (сравнительные) испытаний и других видов метрологических работ.

**Область применения:** металлургия, охрана окружающей среды, производство химической и других типов промышленной продукции, выполнение работ по обеспечению безопасных условий и охраны труда на предприятиях основных отраслей экономики, научные исследования.

**Способ аттестации** – использование Государственных эталонов единиц величин.

**Аттестованная характеристика СО:** массовая концентрация тулия, г/дм<sup>3</sup>.

СО представляет собой раствор оксида тулия (III) с массовой долей основного вещества 99,9 % в 0,3 моль/дм<sup>3</sup> соляной кислоты. СО может поставляться в зависимости от потребностей заказчика в объемах 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup> в полипропиленовых банках вместимостью 50 см<sup>3</sup>, 100 см<sup>3</sup>, снабженных этикетками.

## 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  
✉ gosreestr\_so@uniim.ru

*В соответствии с требованиями Приказа Минпромторга России от 28.08.2020 № 2905<sup>1</sup> (вступил в силу 01.01.2021), 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<sup>2</sup> утвержденного типа СО. К заявлению прилагается заключение по результатам рассмотрения конструкторской, технологической и (или) технической документации СО, подтверждающее, что изменения в конструкторскую, технологическую и (или) техническую документацию СО не вносились и сведения об утвержденном типе СО, содержащиеся в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений, соответствуют технической документации СО. Заявление при внесении изменений в сведения в части срока действия утвержденного типа СО подается не менее чем за 30 рабочих дней до окончания срока действия утвержденного типа СО.*

*Решение о внесении изменений в сведения об утвержденном типе СО 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, начиная с сентября 2024 года, представлены в таблице.*

---

<sup>1</sup> Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 № 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».

<sup>2</sup> 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 данного СО.



| Регистрационный номер СО                        | Наименование СО                                                                       | Производство | Действует до |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| <i>Приказ Росстандарта № 2206 от 12.09.2024</i> |                                                                                       |              |              |
| ГСО 11908–2022                                  | СО состава и свойств угля каменного марки Г (СО-50)                                   | единичное    | 04.11.2027   |
| ГСО 11909–2022                                  | СО состава и свойств угля каменного марки Д (СО-51)                                   | единичное    | 04.11.2027   |
| ГСО 11910–2022                                  | СО состава и свойств угля каменного марки А (СО-52)                                   | единичное    | 04.11.2027   |
| ГСО 11911–2022                                  | СО состава и свойств угля каменного марки ОС (СО-53)                                  | единичное    | 04.11.2027   |
| <i>Приказ Росстандарта № 2209 от 12.09.2024</i> |                                                                                       |              |              |
| ГСО 11142–2018                                  | СО объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2)                                    | серийное     | 23.10.2029   |
| ГСО 11167–2018                                  | СО мутности воды (МФ)                                                                 | серийное     | 29.12.2029   |
| <i>Приказ Росстандарта № 2275 от 26.09.2024</i> |                                                                                       |              |              |
| ГСО 10390–2013                                  | СО молярной концентрации тестостерона в сыворотке крови (ком-плект ТЕСТОСТЕРОН-ВНИИМ) | серийное     | 01.11.2029   |
| ГСО 8579–2004                                   | СО плотности жидкости (РЭП-1)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8580–2004                                   | СО плотности жидкости (РЭП-2)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8581–2004                                   | СО плотности жидкости (РЭП-3)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8582–2004                                   | СО плотности жидкости (РЭП-4)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8583–2004                                   | СО плотности жидкости (РЭП-5)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8584–2004                                   | СО плотности жидкости (РЭП-6)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8585–2004                                   | СО плотности жидкости (РЭП-7)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8586–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-2)                                                          | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8587–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-5)                                                          | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8588–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-10)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8589–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-20)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8590–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-30)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8591–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-40)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8592–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-60)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8593–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-80)                                                         | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8594–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-100)                                                        | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8595–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-150)                                                        | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8596–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-200)                                                        | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8597–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-300)                                                        | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8598–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-600)                                                        | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8599–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-1000)                                                       | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8600–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-2000)                                                       | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8601–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-4000)                                                       | серийное     | 05.11.2029   |

| Регистрационный номер СО                        | Наименование СО                                                | Производство | Действует до |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| ГСО 8602–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-6000)                                | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8603–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-10000)                               | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8604–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-30000)                               | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8605–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-60000)                               | серийное     | 05.11.2029   |
| ГСО 8606–2004                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-100000)                              | серийное     | 05.11.2029   |
| <i>Приказ Росстандарта № 2342 от 07.10.2024</i> |                                                                |              |              |
| ГСО 7252–96                                     | СО состава раствора ионов свинца                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7253–96                                     | СО состава раствора сульфат-ионов                              | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7254–96                                     | СО состава раствора ионов железа (III)                         | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7255–96                                     | СО состава раствора ионов меди (II)                            | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7256–96                                     | СО состава раствора ионов цинка                                | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7257–96                                     | СО состава раствора ионов хрома (VI)                           | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7258–96                                     | СО состава раствора нитрат-ионов                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7259–96                                     | СО состава раствора ионов аммония                              | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7260–96                                     | СО состава раствора фосфат-ионов                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7261–96                                     | СО состава раствора фторид-ионов                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7262–96                                     | СО состава раствора хлорид-ионов                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7263–96                                     | СО состава раствора ионов ртути (I)                            | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7264–96                                     | СО состава раствора ионов мышьяка (III)                        | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7265–96                                     | СО состава раствора ионов никеля                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7266–96                                     | СО состава раствора ионов марганца (II)                        | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7267–96                                     | СО состава раствора ионов ванадия (V)                          | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7268–96                                     | СО состава раствора ионов кобальта                             | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7269–96                                     | СО состава раствора ионов алюминия                             | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7270–96                                     | СО состава раствора фенола в этаноле                           | серийное     | 19.12.2029   |
| <i>Приказ Росстандарта № 2364 от 09.10.2024</i> |                                                                |              |              |
| ГСО 11431–2019                                  | СО цветности водных растворов (хром-кобальтовая шкала) (ЦВ-ЭК) | серийное     | 15.11.2029   |
| ГСО 7992–2002                                   | СО массовой доли серы в декане (ССН-0,00-ЭК)                   | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 7993–2002                                   | СО массовой доли серы в декане (ССН-0,02-ЭК)                   | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 7994–2002                                   | СО массовой доли серы в декане (ССН-0,05-ЭК)                   | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 7995–2002                                   | СО массовой доли серы в декане (ССН-0,1-ЭК)                    | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 7996–2002                                   | СО массовой доли серы в декане (ССН-0,2-ЭК)                    | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 7997–2002                                   | СО массовой доли серы в декане (ССН-0,5-ЭК)                    | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8640–2004                                   | СО общего щелочного числа нефтепродуктов (ЩЧ-1-ЭК)             | серийное     | 27.12.2029   |

| Регистрационный номер СО                        | Наименование СО                                                 | Производство | Действует до |
|-------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| ГСО 8641–2004                                   | СО общего щелочного числа нефтепродуктов (ЩЧ-5-ЭК)              | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8642–2004                                   | СО общего щелочного числа нефтепродуктов (ЩЧ-10-ЭК)             | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8643–2004                                   | СО общего щелочного числа нефтепродуктов (ЩЧ-20-ЭК)             | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8863–2007                                   | СО йодного числа нефтепродуктов (ИЧ-0,1-ЭК)                     | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8864–2007                                   | СО йодного числа нефтепродуктов (ИЧ-0,5-ЭК)                     | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8865–2007                                   | СО йодного числа нефтепродуктов (ИЧ-1-ЭК)                       | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8866–2007                                   | СО йодного числа нефтепродуктов (ИЧ-3-ЭК)                       | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8867–2007                                   | СО йодного числа нефтепродуктов (ИЧ-6-ЭК)                       | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8926–2008                                   | СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТТЗ-10-ЭК) | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8927–2008                                   | СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТТЗ-20-ЭК) | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8928–2008                                   | СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТТЗ-30-ЭК) | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8929–2008                                   | СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТТЗ-40-ЭК) | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8930–2008                                   | СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТТЗ-50-ЭК) | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9498–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-2-ЭК)                                 | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9499–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-5-ЭК)                                 | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9500–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-10-ЭК)                                | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9501–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-20-ЭК)                                | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9502–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-30-ЭК)                                | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9503–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-60-ЭК)                                | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9504–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-80-ЭК)                                | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9505–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-100-ЭК)                               | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9506–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-200-ЭК)                               | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9507–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-300-ЭК)                               | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9508–2009                                   | СО вязкости жидкости (РЭВ-1000-ЭК)                              | серийное     | 27.12.2029   |
| <i>Приказ Росстандарта № 2368 от 09.10.2024</i> |                                                                 |              |              |
| ГСО 7211–95                                     | СО состава тетрахлорметана (ОИ-ЭК)                              | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7212–95                                     | СО состава тетрахлорэтилена (ОИ-ЭК)                             | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7359–97                                     | СО состава раствора бромдихлорметана                            | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7330–96                                     | СО состава раствора ионов металлов (КС-1)                       | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7618–99                                     | СО состава водного раствора роданид-ионов                       | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7619–99                                     | СО состава водного раствора бромид-ионов                        | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7620–99                                     | СО состава водного раствора иодид-ионов                         | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7834–2000                                   | СО состава водного раствора ионов хрома (VI) (НК-ЭК)            | серийное     | 19.12.2029   |

| Регистрационный номер СО                        | Наименование СО                                                                     | Производство | Действует до |
|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| ГСО 7871–2000                                   | СО состава раствора смеси ароматических углеводородов в гексане (ОА-ЭК)             | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7877–2000                                   | СО состава раствора ионов свинца (НК-ЭК)                                            | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7878–2000                                   | СО состава раствора ионов свинца (НК-ЭК)                                            | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7879–2001                                   | СО состава раствора ионов ртути (II) (НК-ЭК)                                        | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7880–2001                                   | СО состава раствора ионов кобальта (НК-ЭК)                                          | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7927–2001                                   | СО состава раствора ионов алюминия (НК-ЭК)                                          | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7970–2001                                   | СО состава раствора сульфид-ионов (НК-ЭК)                                           | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 7976–2001                                   | СО состава раствора ионов мышьяка (III) (НК-ЭК)                                     | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 8125–2002                                   | СО состава раствора фторид-ионов (НК-ЭК)                                            | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8639–2004                                   | СО состава раствора формальдегида                                                   | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8934–2008                                   | СО массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия (НК-ЭК)                 | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 8935–2008                                   | СО состава додецилсульфата натрия (ДСН-ЭК)                                          | серийное     | 27.12.2029   |
| ГСО 9830–2011                                   | СО температуры вспышки нефтепродуктов в закрытом тигле (СО ТВЗТ-ПА-1)               | серийное     | 25.11.2029   |
| ГСО 10561–2015                                  | СО массовой доли метил-трет-бутилового эфира в бензине (имитатор) (СО МТБЭ-ПА)      | серийное     | 18.12.2029   |
| <i>Приказ Росстандарта № 2369 от 09.10.2024</i> |                                                                                     |              |              |
| ГСО 9566–2010                                   | СО массовой доли влаги в порошке диоксида урана (комплект ИВ)                       | серийное     | 18.12.2029   |
| ГСО 11233–2018/<br>ГСО 11236–2018               | СО состава раствора ванадия (набор V)                                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 11237–2018/<br>ГСО 11240–2018               | СО состава раствора молибдена (набор Mo)                                            | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 11241–2018/<br>ГСО 11244–2018               | СО состава раствора цинка (набор Zn)                                                | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 11245–2018/<br>ГСО 11248–2018               | СО состава раствора никеля (набор Ni)                                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 11249–2018/<br>ГСО 11252–2018               | СО состава раствора свинца (набор Pb)                                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 11253–2018/<br>ГСО 11256–2018               | СО состава раствора кадмия (набор Cd)                                               | серийное     | 19.12.2029   |
| ГСО 9561–2010                                   | СО поверхностной плотности оловянного покрытия на стали (комплект ПП-О/Ст)          | серийное     | 09.01.2030   |
| ГСО 11154–2018                                  | СО сорбционных свойств нанопористого оксида кремния (2,2-SiO <sub>2</sub> СО УНИИМ) | серийное     | 19.11.2029   |
| ГСО 11155–2018                                  | СО сорбционных свойств нанопористого оксида кремния (6-SiO <sub>2</sub> СО УНИИМ)   | серийное     | 19.11.2029   |
| ГСО 11464–2019                                  | СО массовой доли общей ртути в порошках фруктов и овощей (СО Hg-ПОП)                | серийное     | 09.01.2030   |

| Регистрационный номер СО                        | Наименование СО                                                                                  | Производство | Действует до |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|
| ГСО 7945–2001                                   | СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТЗ-1)                                       | серийное     | 04.03.2030   |
| ГСО 7946–2001                                   | СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТЗ-2)                                       | серийное     | 04.03.2030   |
| ГСО 9981–2011                                   | СО смазывающей способности нефтепродуктов (ВСС)                                                  | серийное     | 26.02.2030   |
| ГСО 9982–2011                                   | СО смазывающей способности нефтепродуктов (НСС)                                                  | серийное     | 26.02.2030   |
| ГСО 10182–2013                                  | СО объемной доли N-метиланилина в автомобильных бензинах (ОД ММА-1)                              | серийное     | 26.02.2030   |
| ГСО 10183–2013                                  | СО объемной доли N-метиланилина в автомобильных бензинах (ОД ММА-2)                              | серийное     | 26.02.2030   |
| ГСО 10184–2013                                  | СО объемной доли N-метиланилина в автомобильных бензинах (ОД ММА-3)                              | серийное     | 26.02.2030   |
| <i>Приказ Росстандарта № 2507 от 21.10.2024</i> |                                                                                                  |              |              |
| ГСО 9564–2010                                   | СО массовой доли влаги в продуктах переработки зерна                                             | серийное     | 06.12.2029   |
| ГСО 7821–2000                                   | СО состава раствора Совола в гексане                                                             | серийное     | 26.02.2030   |
| ГСО 9468–2009                                   | СО фракционного состава нефтепродуктов (ФС-Б-НС)                                                 | серийное     | 18.12.2029   |
| ГСО 9469–2009                                   | СО фракционного состава нефтепродуктов (ФС-ДТ-НС)                                                | серийное     | 18.12.2029   |
| ГСО 9470–2009                                   | СО фракционного состава нефтепродуктов (ФС-РТ-НС)                                                | серийное     | 18.12.2029   |
| ГСО 11439–2019                                  | СО массовой доли серы в минеральном масле (СМ-01-СХ)                                             | серийное     | 06.12.2029   |
| ГСО 11440–2019                                  | СО массовой доли серы в минеральном масле (СМ-02-СХ)                                             | серийное     | 06.12.2029   |
| ГСО 11441–2019                                  | СО массовой доли серы в минеральном масле (СМ-03-СХ)                                             | серийное     | 06.12.2029   |
| ГСО 11442–2019                                  | СО массовой доли серы в минеральном масле (СМ-04-СХ)                                             | серийное     | 06.12.2029   |
| ГСО 11443–2019                                  | СО массовой доли серы в минеральном масле (СМ-05-СХ)                                             | серийное     | 06.12.2029   |
| ГСО 8674–2005                                   | СО состава оксида люизита (2-хлорвиниларсиноксида)                                               | серийное     | 06.12.2029   |
| ГСО 8675–2005                                   | СО состава β-хлорвиниларсоновой кислоты                                                          | серийное     | 06.12.2029   |
| <i>Приказ Росстандарта № 2628 от 02.11.2024</i> |                                                                                                  |              |              |
| ГСО 11192–2018                                  | СО состава низкомолекулярных азотистых веществ в крови                                           | серийное     | 14.12.2029   |
| ГСО 11444–2019                                  | СО состава моногидрата оксалата кальция (МОК СО УНИИМ)                                           | серийное     | 18.12.2029   |
| ГСО 9563–2010                                   | СО состава молока сухого (АСМ-1)                                                                 | серийное     | 25.02.2030   |
| ГСО 11465–2019                                  | СО состава эфедрина гидрохлорида (МЭЗ-001)                                                       | серийное     | 09.01.2030   |
| ГСО 11466–2019                                  | СО состава диазепама (МЭЗ-002)                                                                   | серийное     | 09.01.2030   |
| ГСО 9969–2011                                   | СО состава калия хлористого                                                                      | серийное     | 09.01.2030   |
| ГСО 11471–2019/<br>ГСО 11482–2019               | СО удельного электрического сопротивления кремния монокристаллического (набор СО УНИИМ УЭС-К-30) | серийное     | 09.01.2030   |



# Указатель материалов журнала «Эталоны. Стандартные образцы», опубликованных в 1–4 номерах 2024 года

## ЭТАЛОНЫ

1. *Трибушевская Л. А., Митрофанов В. В., Осипов Л. Е.* Применение установок с балками равного сопротивления изгибу в качестве рабочих эталонов деформации. 2024;20(1):7–15.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-7-15>
2. *Демьянов А. А.* Комплексы ГЭТ 17/1–КВИ и ГЭТ 17/2–КВН из состава Государственного первичного эталона единиц динамической и кинематической вязкости жидкости ГЭТ 17–2018. 2024;20(1):17–30.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-17-30>
3. *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. 2024;20(2):5–22.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-5-22>
4. *Каменских Ю. И., Снегов В. С.* Компарирование гирь с применением циклов взвешивания при нелинейном дрейфе компаратора. 2024;20(2):23–32.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-23-32>
5. *Шмигельский И. Ю.* Эталоны силы до 1 МН и выше. 2024;20(3):5–12.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-5-12>
6. *Кудусов Д. И., Левин К. А., Малышев С. Л.* Эффективный способ воспроизведения потока газожидкостной смеси эталоном расхода. Эталоны. Стандартные образцы. 2024;20(3):13–22.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-13-22>
7. *Михеева А. Ю., Лопушанская Е. М., Крылов А. И.* Совершенствование Государственного первичного эталона в области органического анализа ГЭТ 208. 2024;20(4):5–19.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-5-19>
8. *Тетерук Р. А., Фирсанов Н. А., Пименова А. А., Кокишаров А. А.* Определение интервала между аттестациями эталона на основании модели процесса измерений во времени. 2024;20(4):20–35.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-20-35>

## СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

9. *Ткаченко И. Ю., Михеева А. Ю., Ушал И. Э., Иванова А. Ю., Будко А. Г., Харитонов С. Г., Макасова И. Б., Спирин С. В., Крылов А. И.* Комплекс стандартных образцов для поверки и калибровки универсальных хроматографических приборов. 2024;20(1):31–46.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-31-46>
10. *Паньков А. Н., Зырянова И. Н., Кремлева О. Н., Володина Е. М., Фокина Д. П., Суслова В. В.* Потребность и потенциал импортозамещения стандартных образцов в Российской Федерации: анализ данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений. 2024;20(1):47–58.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
11. *Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Бухбиндер Г. Л.* Новый стандартный образец вольфрамового концентрата для разработки многоэлементных методик анализа. 2024;20(2):33–64.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-33-64>
12. *Собина Е. В., Ноговицын Д. Д., Куприков Н. М., Аронов И. П., Доронин Д. О., Тихонов А. Н.* Разработка комплекта стандартных образцов открытой пористости бивня мамонта. 2024;20(2):65–76.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-65-76>
13. *Черкашина К. Д., Годунов П. А., Богданова П. Д., Вирки Д. А., Булатов А. В.* Сертифицированный стандартный образец состава энергетического масла. 2024;20(3):23–40.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-23-40>
14. *Шильникова Т. И., Жуков Г. В., Эпов М. С.* Новые типы стандартных образцов в области измерений ионизирующих излучений. 2024;20(3):41–51.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-41-52>
15. *Крашенинина М. П., Шохина О. С., Макарова С. Г., Голынец О. С., Сергеева А. С.* Создание стандартных образцов состава бензойной и сорбиновой кислот. 2024;20(4):36–56.  
<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-36-56>

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

16. *Сергеева А. С.* Актуальные вопросы определения содержания жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье (обзор). 2024;20(1):59–84. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-59-84>
17. *Спиридонова А. А., Кудияров В. Н., Лантев Р. С.* К вопросу о построении калибровочной кривой с помощью спектрометра эмиссионного тлеющего разряда для измерений содержания водорода в сплавах циркония. 2024;20(1):85–92. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-85-92>
18. *Новиков А. Н., Пузанков С. В., Окрепилов М. В.* Исследование точностных характеристик математической модели прогнозирования изменения погрешности рабочего эталона. 2024;20(1):93–103. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-93-103>
19. *Савкова Е. Н.* Исследование линейности методов измерений цвета в колориметрии цифровых изображений. 2024;20(2):77–98. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-77-98>
20. *Васильев А. С.* Исследование, разработка и внедрение методик определения поверхностной плотности и массовой доли элементов для многослойных и многокомпонентных покрытий рентгенофлуоресцентным методом. 2024;20(2):99–114. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-2-99-114>
21. *Миргородская А. В., Дунаев А. Ю., Неклюдова А. А.* Метод детектирования мениска жидкости в капилляре с использованием датчика ультрафиолетового излучения. 2024;20(3):53–63. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-53-64>
22. *Shaon M. T., Antor M. H., Sharon M. M.* Non-Isothermal Thermogravimetric Analysis of Carbonation Reaction for Enhanced CO<sub>2</sub> Capture. 2024;20(3):65–80. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-3-65-80>
23. *Сергеева А. С.* Совершенствование Государственной первичной референтной методики измерений массовой доли жира в пищевых продуктах и продовольственном сырье. 2024;20(4):57–75. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-57-75>
24. *Колобова А. В., Мальгинов А. В., Нечаев А. А., Кошев В. А.* Динамические методы приготовления газовых смесей. 2024;20(4):76–88. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-76-88>
25. *Степанов А. В., Чуновкина А. Г.* О применении Байесовского подхода к построению интервала охвата при ограничениях на значения измеряемой величины. 2024;20(4):89–102. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-89-102>
26. *Шипицына М. В., Тюрнина А. Е.* К вопросу о совершенствовании рентгенофлуоресцентного метода измерений толщины покрытий. 2024;20(4):103–116. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-4-103-116>

## РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В ФЕДЕРАЛЬНОМ ИНФОРМАЦИОННОМ ФОНДЕ

27. *Суслова В. В.* Сведения о новых типах стандартных образцов. 2024;20(1):105–119; 2024;20(2):115–127; 2024;20(3):81–111; 2024;20(4):117–127.
28. *Суслова В. В.* Сведения о стандартных образцах утвержденных типов, в которые были внесены изменения в части срока действия утвержденного типа стандартного образца. Эталоны. Стандартные образцы. 2024;20(1):120–127; 2024;20(2):128–133; 2024;20(3):112–125; 2024;20(4):128–133.

# ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ И ЧИТАТЕЛЕЙ

Журнал «Эталоны. Стандартные образцы» до 2020 года  
именовался «Стандартные образцы»

Журнал публикует результаты фундаментальных и прикладных исследований в области метрологии и смежных наук, связанных с вопросами стандартных образцов, на территории Российской Федерации и за рубежом. Приоритетная задача состоит в создании открытой площадки для обмена информацией, отражающей научные взгляды, результаты и достижения фундаментальных и прикладных исследований. К публикации принимаются передовые и оригинальные статьи, материалы аналитического, научно-исследовательского, научно-методического, консультативного и информационного характера; переводы опубликованных в зарубежных журналах статей 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.

**РАЗДЕЛЫ.** 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 придерживается международной практики редактирования, рецензирования, издания и авторства научных публикаций и рекомендаций Комитета по этике научных публикаций. Поступающие материалы проходят «двустороннее слепое» научное рецензирование с целью экспертной оценки. Рецензентами являются специалисты по тематике рецензируемых материалов. Рецензии хранятся в издательстве и редакции 5 лет. Авторы получают копии рецензий или мотивированный отказ в публикации. Копии рецензий направляются в Министерство образования и науки Российской Федерации при поступлении соответствующего запроса. Статьи по результатам диссертационных работ публикуются вне очереди. Плата за публикации не взимается. Авторский гонорар не выплачивается. Автор публикации получает печатный экземпляр журнала и электронную версию статьи. За достоверность информации в статьях и рекламных материалах и отсутствие в них не подлежащих открытой публикации данных 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 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).

Материалы журнала доступны по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная. Перечень площадок: \*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 \*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.



# INFORMATION FOR AUTHORS AND READERS

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

Journal 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 \*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

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 сотрудничества, 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 «Эталоны. 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 «Эталоны. 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

© «Эталоны. Стандартные образцы», 2024

# 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., Yekaterinburg, 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

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

2. The title of the paper should be short (not more than 10 words) and informative and should cover the paper contents, the subject-matter and results of the conducted scientific study. The title is to be provided in Russian and English.

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

4. The order in which authors are mentioned depends directly on their contribution to the performed work. The first

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

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

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

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

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

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

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

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

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

and structural elements of graphs, tables, charts etc. should be in Russian and in English.

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

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

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

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

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

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

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

### **Paper review rules**

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

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

### **Editorial Staff policy**

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

Free recall of journal's material is allowed for personal purposes. Free use is permitted for informational, academic, educational and cultural purposes in compliance with paragraphs 1273 and 1274 of chapter 70, part IV of Civil Codex of Russia and license Creative Commons CC 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», 2024

