

ISSN 2687-0886

ЭТАЛОНЫ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Том
Vol. **21**

№ **2**

2025



**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.rmjournal.ru

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

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

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

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

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, ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
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

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

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Тарасева Наталья 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 25.06.2025.

Дата выхода в свет 30.06.2025.

Формат 60 × 90 1/8. Печать офсетная.

Бумага ВХИ. Усл. печ. л. 20,13.

Тираж 200 экз. Заказ № 25625.

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:
El 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

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.), D.I. Mendeleyev Institute for Metrology,
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. Tarasova

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: 25.06.2025.

Date of publication: 30.06.2025.

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

Royal paper. Conventional printed sheets 20,13.

Number of copies 200. Order No 25625.

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

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

ЭТАЛОНЫ

- | | | |
|---------------|----|--|
| Н. Ф. Пухов | 5 | Анализ метрологических характеристик спекл-дилатометра из состава Государственного вторичного эталона единицы температурного коэффициента линейного расширения твердых тел в диапазоне значений от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $100,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне значений температуры от 90 до 1900 К |
| К. В. Чекирда | 23 | Перспективы развития системы обеспечения единства измерений массы на основе постоянной Планка в диапазоне малых масс (менее 1 г) |

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

- | | | |
|---|----|--|
| А. И. Крылов, А. Ю. Михеева,
С. В. Спирин, А. Г. Будко | 31 | Стандартные образцы состава алкилкарбонатов и многокомпонентного раствора алкилкарбонатов |
| Е. В. ВострокнUTOва,
А. С. Ивлева, П. В. Мигаль,
Е. П. Собина | 45 | Разработка стандартных образцов состава растворов олова, селена и сурьмы |
| А. В. Колобова, О. В. Фатина,
А. В. Мальгинов | 61 | Исследования баллонов отечественных производителей в целях разработки и выпуска эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида |
| И. Е. Васильева,
Е. В. Шабанова | 77 | Комплексное изучение стабильности вещества и метрологических характеристик стандартных образцов состава донного ила и донных отложений озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2) |

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

- | | | |
|---|-----|--|
| О. Б. Пономарева,
Ю. В. Канаева, М. В. Гайко | 114 | Комплексный подход как особенность обеспечения качества измерений содержаний металлов в воздушных средах |
| М. О. Уранбаев,
М. В. Окрепилов, М. В. Беднова,
А. А. Неклюдова | 123 | Растворы азотной кислоты как основа стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей |
| С. А. Иванов, А. С. Катков,
В. И. Шевцов | 136 | Анализ состояния метрологического обеспечения эталонов переменного электрического напряжения до 30 МГц |

РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В ФЕДЕРАЛЬНОМ ИНФОРМАЦИОННОМ ФОНДЕ

- | | | |
|---------------|-----|---|
| В. В. Суслова | 145 | Сведения о новых типах стандартных образцов |
|---------------|-----|---|

MEASUREMENT STANDARDS

- | | | |
|----------------|-----------|--|
| N. F. Pukhov | 5 | Analysis of the Metrological Characteristics of the Speckle Dilatometer of the State Secondary Standard of the Unit of Thermal Coefficient of Linear Expansion of Solids in the Range of Values From $0.05 \cdot 10^{-6}$ to $100.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the Range of Temperature Values from 90 to 1,900 K |
| K. V. Chekirda | 23 | Prospects for the Development of a System for Ensuring the Uniformity of Mass Measurements Based on the Planck Constant in the Low Mass Range (Less than 1 g) |

REFERENCE MATERIALS

- | | | |
|--|-----------|---|
| A. I. Krylov, A. Yu. Miheeva,
S. V. Spirin, A. G. Budko | 31 | Certified Reference Materials of Alkyl Carbonates and Multicomponent Solution of Alkyl Carbonates |
| E. V. Vostroknutova,
A. S. Ivleva, P. V. Migal,
E. P. Sobina | 45 | Development of Reference Materials of Tin, Selenium and Antimony Solutions |
| A. V. Kolobova, O. V. Fatina,
A. V. Malginov | 61 | Research of Cylinders of Domestic Producers for the Purpose of Development and Production of Primary Reference Materials for the Composition of Gas Mixtures Based on Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide |
| I. E. Vasil'eva, E. V. Shabanova | 77 | Comprehensive Stability Study of the Substances and Metrological Characteristics of Certified Reference Materials of Lake Baikal Bottom Silt and Sediments (BIL-1 and BIL-2) |

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

- | | | |
|--|------------|---|
| O. B. Ponomareva,
Yu. V. Kanaeva, M. V. Gaiko | 114 | Comprehensive Approach as a Feature of Quality Assurance of Measurements of Metal Contents in Air Environments |
| M. O. Uranbaev,
M. V. Okrepilov, M. V. Bednova,
A. A. Neklyudova | 123 | Nitric Acid Solutions as a Basis for Reference Materials of Specific Electrical Conductivity of Liquids |
| S. A. Ivanov, A. S. Katkov,
V. I. Shevtsov | 136 | Analysis of the State of Metrological Support for AC Electric Voltage Standards up to 30 MHz |

ASPECTS OF MAINTAINING THE STATE REGISTER OF TYPE APPROVED REFERENCE MATERIALS

- | | | |
|---------------|------------|---|
| V. V. Suslova | 145 | Data on New Reference Materials Approved |
|---------------|------------|---|



ЭТАЛОНЫ

Научная статья

УДК 006.91:621.317:531

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-5-22>



Анализ метрологических характеристик спекл-дилатометра из состава Государственного вторичного эталона единицы температурного коэффициента линейного расширения твердых тел в диапазоне значений от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $100,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне значений температуры от 90 до 1900 К

Н. Ф. Пухов  

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 n.f.pukhov@vniim.ru

Аннотация: Тепловое расширение – важный конструкционный параметр материалов, учет которого необходим при разработке, изготовлении и эксплуатации изделий. Для контроля этой значимой характеристики создаваемых новых материалов требуется разрабатывать аппаратуру, методы и методики измерений, учитывающие новизну специфики поведения этих материалов.

Изготовление образцов специальной формы является основным ограничением при проведении измерений теплового расширения. В первую очередь это относится к новым материалам (неоднородным, композиционным, плохо обрабатываемым), создаваемым под специальные задачи. Перечисленные факторы обусловили необходимость разработки метода, с помощью которого может быть измерен температурный коэффициент линейного расширения изделий и материалов с произвольной формой образцов, что было недоступно прежним реализациям интерферометрических методов.

Для измерения образцов с нерегулярным рельефом в диапазоне температур от 200 до 400 К был создан интерференционный спекл-дилатометр СД. При создании спекл-дилатометра СД был реализован метод спекл-интерферометрии, позволяющий измерять удлинение образцов с нерегулярной поверхностью с нанометровой чувствительностью. Так как аналогов данный прибор не имеет, было проведено исследование составляющих неопределенности, возникающих при измерении температурного коэффициента линейного расширения материалов на данном приборе. Проведен анализ составляющих неопределенности измерения температурного коэффициента линейного расширения материалов на спекл-дилатометре СД. Получено экспериментальное определение неопределенности измерений температурного коэффициента линейного расширения мер ТКЛР образцов произвольной формы на спекл-дилатометре СД.

После завершения исследований и первичной аттестации разработанный прибор был утвержден и включен в состав Государственного вторичного эталона единицы температурного коэффициента

линейного расширения твердых тел в диапазоне значений от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $100,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне значений температуры от 90 до 1 900 К.

Ключевые слова: спекл-интерферометрия, спекл-дилатометр, температурный коэффициент линейного расширения, неопределенность измерений

Принятые сокращения: ТКЛР – температурный коэффициент линейного расширения, СД – спекл-дилатометр, НСП – не исключенная систематическая погрешность.

Ссылка при цитировании: Пухов Н. Ф. Анализ метрологических характеристик спекл-дилатометра из состава Государственного вторичного эталона единицы температурного коэффициента линейного расширения твердых тел в диапазоне значений от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $100,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне значений температуры от 90 до 1 900 К // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 5–22. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-5-22>

Статья поступила в редакцию 15.03.2024; одобрена после рецензирования 02.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.

MEASUREMENT STANDARDS

Researched Article

Analysis of the Metrological Characteristics of the Speckle Dilatometer of the State Secondary Standard of the Unit of Thermal Coefficient of Linear Expansion of Solids in the Range of Values From $0.05 \cdot 10^{-6}$ to $100.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the Range of Temperature Values from 90 to 1,900 K

Nikolay F. Pukhov  

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

 n.f.pukhov@vniim.ru

Abstract: Thermal expansion is an important design parameter of materials, which should be taken into account when developing, producing and using products. To control this significant characteristic of new materials, it is necessary to develop equipment, methods and measurement procedures that take into account the novelty of the specific behavior of these materials.

The production of specially shaped samples is the main limitation in thermal expansion measurements. This primarily applies to new materials (heterogeneous, composite, poorly processed) developed for special tasks. These factors necessitated the development of a method for measuring the temperature coefficient of linear expansion of products and materials with arbitrary sample shapes, which was not available in previous implementations of interferometric methods.

An interference speckle dilatometer SD was developed for measuring samples with irregular shape in the temperature range from 200 to 400 K.

When creating the speckle dilatometer SD, the speckle interferometry method was implemented to measure the elongation of samples with an irregular surface with nanometer sensitivity. Since this device has no analogues, a study was conducted on the uncertainty components arising when measuring the thermal coefficient of linear expansion of materials on this device. The analysis of the uncertainty components of the measurement of the thermal coefficient of linear expansion of materials on the speckle dilatometer SD was carried out. An experimental determination of the measurement uncertainty of the thermal coefficient of linear expansion of TCLE measures of arbitrary shaped samples was obtained using the SD speckle dilatometer.

After research and initial certification, the developed measurement instrument was approved and included in the State Secondary Standard of the unit of thermal coefficient of linear expansion of solids in the range of values from $0.05 \cdot 10^{-6}$ to $100.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the range of temperature values from 90 to 1,900 K.

Keywords: speckle interferometry, speckle dilatometer, thermal coefficient of linear expansion, measurement uncertainty

Abbreviations used: TCLE – thermal coefficient of linear expansion; SD – speckle dilatometer; RSE – residual systematic error.

For citation: Pukhov N. F. Analysis of the metrological characteristics of the speckle dilatometer of the State Secondary Standard of the unit of thermal coefficient of linear expansion of solids in the range of values from $0.05 \cdot 10^{-6}$ to $100.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the range of temperature values from 90 to 1,900 K. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):5–22. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-5-22>

The article was submitted 15.03.2024; approved after reviewing 02.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

Тепловое расширение материалов при нагревании представляет собой фундаментальный физико-механический процесс, требующий детального изучения и учета при проектировании, производстве и эксплуатации разнообразных инженерных конструкций. Для эффективного мониторинга и анализа теплового расширения требуется разрабатывать специализированные измерительные устройства, обладающие высокой точностью и чувствительностью. В условиях современных требований к надежности и безопасности инженерных объектов совершенствование метрологических подходов становится критически важным (например, требования предъявляемые в ГПС температурного коэффициента линейного расширения твердых тел, ГОСТ Р 59115.2–2021, ГОСТ Р 56466–2022 и др.)¹. Соблюдение этого

условия предусматривает не только повышение точности измерений, но и разработку новых методов калибровки и поверки, что позволяет минимизировать погрешности и обеспечить воспроизводимость результатов. Особое внимание следует уделить разработке материалов, обладающих прогнозируемыми характеристиками теплового расширения.

Дилатометры, являясь ключевыми инструментами в области материаловедения, предназначены для количественного измерения температурных деформаций твердых тел [1]. Указанные приборы позволяют с высокой точностью фиксировать изменения геометрических параметров материалов под воздействием термических, магнитных, электрических

ГОСТ Р 59115.2–2021 Обоснование прочности оборудования и трубопроводов атомных энергетических установок. Модуль упругости, температурный коэффициент линейного расширения, коэффициент Пуассона, модуль сдвига.

ГОСТ Р 56466–2022 Системы космические. Методы испытаний материалов. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения композиционных материалов при высоких температурах.

¹ Государственная поверочная схема для средств измерений температурного коэффициента линейного расширения твердых тел в диапазоне от $0,01 \cdot 10$ до $100 \cdot 10 \text{ K}$ в диапазоне температуры от 90 до 3000 K : Приказ Росстандарта от 14 декабря 2018 г. № 2663.

и механических факторов, что делает их незаменимыми при решении широкого спектра научных и прикладных задач.

В зависимости от конструктивных особенностей и принципов работы, дилатометры подразделяются на несколько основных типов:

- оптико-механические;
- емкостные;
- интерференционные;
- радиорезонансные;
- рентгеновские структурные.

Каждый из этих методов обладает уникальными преимуществами и ограничениями, определяющими их применимость в различных экспериментальных условиях. Однако использование серийных дилатометров для измерений высокой точности ограничено заметными погрешностями, возникающими при передаче единицы ТКЛР от Государственного первичного эталона, что, в частности, обусловлено различной конфигурацией образцов, измеряемых серийными и эталонными дилатометрами, входящими в состав Государственного первичного эталона и основанными на бесконтактных интерференционных измерениях изменения длины образца.

Основное ограничение, которое имеют классические интерференционные дилатометры, – необходимость изготовления образцов специальной формы. Ограничение особенно существенно по ряду обстоятельств, например:

- материал не поддается точной механической обработке или полировке;
- технология создания материала не позволяет получить его в достаточном объеме, в частности, из-за ограничений, вносимых технологическим процессом изготовления;
- компоненты материала являются дорогостоящими.

Кроме того, поскольку в некоторых случаях материал создается в форме изделия, возникает необходимость измерять ТКЛР непосредственно изделия, так как абстрактные образцы материала могут просто не существовать.

Итак, возникла необходимость разработки метода, позволяющего измерять ТКЛР изделий и материалов с произвольной формой образцов, что было недоступно прежним реализациям интерферометрических методов.

Одно из возможных решений проблемы контроля материалов, образцов и изделий

с нерегулярной поверхностью состоит в применении разновидности интерференционного метода – спекл-интерферометрии. Спекл-интерферометрия – это направление в интерферометрии, изучающее случайные интерференционные картины, возникающие при диффузном рассеянии когерентной световой волны от нерегулярных поверхностей [2, 3]. Ввиду стохастического характера оптического поля извлечение информации из спекл-картин требует использования специальных методов и алгоритмов обработки данных [4].

Впервые возможность измерять тепловое расширение с использованием метода спекл-интерферометрии была продемонстрирована в 70-е гг. XX века [5]. Однако в то время из-за невысокой достигнутой точности метод не получил развития. Современный уровень оптики и фотоники, измерительной техники и компьютерных технологий позволяет обеспечить формирование, регистрацию и обработку спекл-интерференционных полей с извлечением необходимой информации о температурном расширении исследуемого образца.

Целью данного исследования является определение метрологических характеристик измерений ТКЛР с помощью интерференционного дилатометра на основе метода спекл-интерферометрии с установленной прослеживаемостью к Государственному вторичному эталону единицы температурного коэффициента линейного расширения твердых тел в диапазоне значений от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $100,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне значений температуры от 90 до 1900 К.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования взяты образцы с нерегулярным рельефом в диапазоне температуры от 200 до 400 К. Для измерения данных образцов применен интерференционный спекл-дилатометр СД² (далее – дилатометр).

Функционирование дилатометра обеспечивают: термостат, системы измерения и регулирования температуры, оптическая система, система форвакуумной откачки и подачи инертного газа.

² Способ сканирующей дилатометрии и дилатометр для его осуществления : пат. 2735489 РФ; заявл. 03.04.2020; опубл. 04.12.2020, Бюл. № 34. С. 1.

При создании дилатометра был реализован метод спекл-интерферометрии [6, 7], позволяющий измерять удлинение образцов с нерегулярной поверхностью с нанометровой чувствительностью.

В работе прибора используется схема интерферометра Майкельсона [8], в которой измерительная волна отражается непосредственно от поверхности образца, а опорная волна – от подставки образца, что позволяет использовать дилатометр для измерения ТКЛР материалов и образцов с неплоским рельефом, негладкой поверхностью или микроскопических размеров.

При освещении шероховатой поверхности когерентным излучением происходит диффузное отражение с формированием картины спеклов.

При тепловом расширении образца интенсивность и фаза спеклов динамически изменяются, при этом изменения фазы характеризуют нормальное смещение поверхности образца. В разработанной оптико-электронной системе спекл-интерференционные поля регистрируются при помощи видеозаписи для ряда заданных значений температуры, что позволяет селективно выбирать спеклы по амплитуде и вычислять изменения фазы по набору спеклов. Так как аналогов данный прибор не имеет, было проведено исследование составляющих неопределенности, возникающих при измерении ТКЛР материалов на данном приборе.

Анализ и экспериментальное определение составляющих неопределенности измерения удлинения

В начале исследования проведен анализ и экспериментальное определение составляющих неопределенности измерения удлинения. Рассмотрим уравнение измерения удлинения и температуры исследуемых образцов и составляющие погрешности каждой из этих величин.

Значение неопределенности измерения удлинения является важнейшей характеристикой при измерении параметров теплового расширения.

На дилатометре удлинение исследуемого образца определяется на основе анализа изменений разности фаз измерительной и опорной волн для заданного ряда значений температуры.

При исходном фиксированном значении температуры образца определяется разность фаз измерительной волны, отраженной от поверхности образца, и опорной волны. В процессе изменения температуры проводится регистрация удлинения образца с точностью до целого порядка интерференции. При достижении следующего значения температуры из заданного ряда осуществляется определение разности фаз измерительной и опорной волн. По изменению разности фаз с учетом полных фазовых циклов (соответствующих целым порядкам интерференции) судят о температурном удлинении образца.

Уравнение для расчета температурного удлинения ΔL представлено формулой

$$\Delta L = \frac{\lambda}{2} \left(N_2 + \frac{\Phi_2}{2\pi} \right) - \frac{\lambda}{2} \left(N_1 + \frac{\Phi_1}{2\pi} \right) = \frac{\lambda}{2} \left(\Delta N + \frac{\Delta\Phi}{2\pi} \right), \quad (1)$$

где λ – длина волны (нм); индексы 1 и 2 – значения величин до и после температурного удлинения; ΔN – изменение целого порядка интерференции при изменении температуры $\Delta T_{(K)}$; $\Delta\Phi$ – изменение разности фаз интерферирующих волн при изменении температуры $\Delta T_{(K)}$.

Стандартная неопределенность температурного удлинения для фиксированного интервала температур рассчитана по формуле

$$u_{\Delta L}^2 = (\partial \Delta L / \partial \lambda)^{2u_{\lambda}^2} + (\partial \Delta L / \partial \Delta\Phi)^{2u_{\Delta\Phi}^2}, \quad (2)$$

где

$$u_{\lambda}^2 = u_v^2 + u_{\lambda}^2, \quad (3)$$

u_v^2 и u_{λ}^2 – составляющие неопределенности, обусловленные нестабильностью частоты и неточностью определения среднего значения длины волны соответственно;

$$u_{\Delta\Phi}^2 = 16\pi^2 (u_D^2 + u_{\Pi}^2), \quad (4)$$

u_D^2 и u_{Π}^2 – составляющие неопределенности дробной доли порядка интерференции и привязки к образцу соответственно;

$$u_{\Delta L}^2 = 0,25\lambda^2 \left(N_2 + \frac{\Phi_2}{2\pi} \right)^2 u_{v\lambda}^2 + 0,25\lambda^2 \left(N_1 + \frac{\Phi_1}{2\pi} \right)^2 u_{v\lambda}^2 + \left(\frac{\lambda^2}{16\pi^2} \right) u_{\Delta\Phi}^2. \quad (5)$$

Рассмотрим составляющие неопределенности более подробно.

Для получения оценки неопределенности (3), обусловленной отклонениями длины волны излучения, обратимся к формуле, определяющей значение фазы интерферометрического сигнала:

$$\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda}, \quad (6)$$

где Δ – оптическая разность хода.

При нестабильности длины волны $\delta\lambda$ отклонения фазы равны

$$\delta\varphi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda + \delta\lambda} - \frac{2\pi\Delta}{\lambda} = \frac{2\pi\Delta\lambda - 2\pi\Delta(\lambda + \delta\lambda)}{\lambda(\lambda + \delta\lambda)} = -\frac{2\pi\Delta\delta\lambda}{\lambda(\lambda + \delta\lambda)}. \quad (7)$$

Поскольку для лазерного источника излучения $\delta\lambda \ll \lambda$, отклонения фазы определяются как

$$\delta\varphi = \frac{2\pi\Delta\delta\lambda}{\lambda^2}. \quad (8)$$

В созданной оптико-электронной системе использован лазерный источник излучения с допустимыми отклонениями длины волны

$\frac{\delta\lambda}{\lambda} \leq 1 \cdot 10^{-6}$, которые обуславливают отклонения фазы

$$\delta\varphi = 2\pi \cdot 10^{-6} \frac{\Delta}{\lambda} = 2\pi \cdot 10^{-6} \left(N + \frac{\Phi}{2\pi} \right). \quad (9)$$

Условие (9) накладывает ограничение на допустимое значение целого порядка интерференции N , который в разработанной системе определяется величиной отклонения Δh рельефа образца с негладкой поверхностью. Нулевая разность хода измерительной и опорной волн устанавливается на половине высоты отклонений рельефа $\Delta h/2$, при этом порядок интерференции составляет

$$N = \text{int} \left(\frac{\Delta h}{\lambda} \right), \quad (10)$$

где $\text{int}(\cdot)$ обозначает операцию взятия целой части числа, и максимальное значение порядка интерференции согласно (10) равно

$$N_{\max} \leq 10^6 \frac{\delta\varphi}{2\pi}. \quad (11)$$

При $N_{\max} = 200$, что соответствует диапазону отклонений рельефа поверхности образца $\Delta h = N_{\max} \lambda \approx 100$ мкм ($\lambda = 514$ нм), отклонения фазы из-за отклонений длины волны составляют

$$\delta\varphi = \frac{2\pi}{5 \cdot 10^4}.$$

С учетом вышеизложенного, выражение для неопределенности (5) принимает более простой вид:

$$u_{\Delta L}^2 = 0,5 N_{\max}^2 \lambda^2 u_{v\lambda}^2 + \left(\frac{\lambda^2}{16\pi^2} \right) u_{\Delta\Phi}^2. \quad (12)$$

Полагая $N_{\max} = 200$, получаем оценку СКО первого слагаемого в (12), равную $u_{\Delta L1} = 0,7 N_{\max} \lambda u_{v\lambda} = 1,4 \cdot 10^{-4} \lambda \approx 0,1$ нм ($\lambda = 514$ нм).

При сравнительно малых значениях оптической разности хода в разработанной системе можно считать равными составляющие u_v^2 и u_λ^2 в (3). При этом $u_v = u_\lambda = u_{v\lambda} / \sqrt{2}$ и СКО при определении удлинения, обусловленные нестабильностью частоты излучения и неточностью длины волны, составляют 0,07 нм.

Рассмотрим неопределенность, характеризующую вторым слагаемым в (12),

$$u_{\Delta L2}^2 = \left(\frac{\lambda^2}{16\pi^2} \right) u_{\Delta\Phi}^2. \quad (13)$$

Значения разности фаз измерительной и опорной волн определяются из соотношения

$$\varphi = \arctg(s_s / s_c), \quad (14)$$

где S_s и S_c – квадратурные компоненты интерферометрического сигнала, формируемые с использованием метода управляемого фазового сдвига на основе регистрации набора видеок кадров с заданными взаимными фазовыми сдвигами (например, [9]).

Погрешность определения изменения разности фаз интерферирующих волн составляет

$$\delta\Delta\varphi = \sqrt{(\delta\varphi_1)^2 + (\delta\varphi_2)^2}, \quad (15)$$

где $\delta\varphi_1$, $\delta\varphi_2$ – погрешности определения разности фаз интерферирующих волн до и после температурного расширения образца при неизменном значении длины волны источника излучения, которые считаются статистически независимыми, причем

$$\delta\varphi_i = \frac{(s_s / s_c)(\delta s_s / s_s - \delta s_c / s_c)}{1 + (s_s / s_c)^2}, \quad i = 1, 2, \quad (16)$$

где $\delta s_s / s_s$ и $\delta s_c / s_c$ – относительные погрешности вычисления квадратурных компонентов интерферометрического сигнала.

Полагая погрешности квадратурных составляющих δs_s и δs_c взаимно не коррелированными (что имеет место, в частности, при случайных флуктуациях фазы интерферометрического сигнала) и равными $\delta s / \sqrt{2}$, из (16) имеем

$$\delta\varphi_i = (1 / \sqrt{2})(\delta s / s_m)(s_s s_c / s_m^2), \quad (17)$$

$$\delta\Delta\varphi = (\delta s / s_m)(s_s s_c / s_m^2), \quad (18)$$

где s_m – амплитудное значение квадратурных составляющих.

Погрешность имеет максимальное значение при $S_s = S_c$, т. е. $\varphi = \pi/4$ и $3\pi/4$:

$$\delta\Delta\varphi_{\max} = 0,5\delta s / s_m. \quad (19)$$

При малых значениях регистрируемой мощности излучения погрешность δs определяется пуассоновской статистикой фотоотсчетов, когда дисперсия шума $\sigma_n^2 = \langle n \rangle$, где $\langle n \rangle$ – среднее количество зарегистрированных фотоэлектронов. При этом из последнего выражения для погрешности получим

$$\delta\Delta\varphi_{\max} = 1 / \left(V \sqrt{\langle n \rangle} \right), \quad (20)$$

где V – видность интерференционных полос;

$$\langle n \rangle = \eta P t \lambda / hc, \quad (21)$$

η – квантовая эффективность фотодетектирования; P – регистрируемая мощность излучения; t – интервал регистрации; h – постоянная Планка; c – скорость света.

Из (1–20) и (1–21) получаем

$$\delta\Delta\varphi_{\max} = 1 / \left(V \sqrt{\eta P t \lambda / hc} \right). \quad (22)$$

Энергетический расчет показывает, что мощность излучения, приходящаяся

на исследуемый локальный участок поверхности образца, составляет в разработанной системе $P_1 = 2 \cdot 10^{-12}$ Вт. При типичных значениях параметров $\eta = 0,9$, $V = 0,5$ из (22) получаем

$$\delta\Delta\varphi_{\max} = 0,01 \text{ рад} \approx 2\pi/600. \quad (23)$$

Наряду с рассмотренной выше составляющей погрешности, обусловленной шумом фотодетектирования, необходимо учесть составляющую погрешности, возникающую вследствие флуктуаций фазы измерительной волны из-за влияния внешних возмущающих факторов, прежде всего, микровибраций.

Известно (например, [10]), что эффективная методика снижения влияния стохастических флуктуаций в спекл-интерферометрии состоит в использовании усреднения по набору спекл-интерференционных картин. Известно также [11], что при гауссовой плотности вероятности отклонений фазы с дисперсией σ_φ^2 и усреднении интерферометрического сигнала видность интерференционных полос V снижается в соответствии с формулой

$$V \sim \exp(-\sigma_\varphi^2 / 2). \quad (24)$$

При этом снижение видности вдвое имеет место при СКО фазы $\delta\varphi \approx 1,2$ рад или $2\pi/5$. Снижение видности V учтено выше при получении оценки (23).

Погрешность (23) обуславливает составляющую неопределенности дробной доли порядка интерференции u_d^2 в (4), а именно:

$$u_d = \frac{\delta\varphi_{\max}}{4\pi} = 0,8 \cdot 10^{-3}, \quad (25)$$

или в единицах длины

$$u_d \frac{\lambda}{2} = \frac{\lambda}{4\pi} \delta\varphi_{\max} = 0,8 \cdot 10^{-3} \lambda = 0,4 \text{ нм}. \quad (26)$$

Вторая составляющая неопределенности в (4), u_n^2 , обусловлена неточностью «привязки» к образцу в плоскости наблюдения.

Образец материала может иметь нечетко определенные границы, поэтому должна осуществляться привязка к рельефу образца $h(i, j)$, где (i, j) – дискретные координаты пикселей видеокамеры.

При определении удлинения образца должно соблюдаться условие:

$$\Delta h = h_2(i, j) - h_1(i, j) = \Delta L = \text{const}, \quad (27)$$

поскольку предполагается отсутствие существенных деформаций образца и изменений его рельефа.

Неточность совмещения двух функций в (27) определяется влиянием следующих факторов:

- температурным расширением образца в поперечном направлении;
- дискретностью представления функций $h(i, j)$ в плоскости наблюдения;
- погрешностью восстановления рельефа до и после температурного удлинения образца.

Температурное расширение образца в поперечном направлении характеризуется значением

$$\Delta D = \alpha D \Delta T, \quad (28)$$

где D – размер образца в поперечном направлении.

При $\alpha = 1 \cdot 10^{-8} \cdot \text{K}^{-1}$, $D = 20$ мм, $\Delta T = 100$ °C получим $\Delta D = 0,02$ мкм, что составляет пренебрежимо малую величину с точки зрения смещения рельефа поверхности образца в плоскости наблюдения.

Дискретность представления рельефа в плоскости наблюдения обусловлена использованием регистрирующей матрицы в виде набора пикселей. Дискретность не вносит погрешностей, если соблюдается теорема отсчетов, когда на период наивысшей пространственной частоты отклонений рельефа приходится не менее двух отсчетов. Данное требование должно соблюдаться при отборе исследуемых образцов.

Погрешность восстановления рельефа до и после температурного удлинения образца определяется погрешностью определения дробной части порядка интерференции, которая оценивается значением стандартной неопределенности 0,4 нм. Учитывая, что при совмещении двух функций в (27) имеет место частичная компенсация погрешности отклонений в отличие от определения самих отклонений, значение неопределенности от смещения образца в плоскости наблюдения принято равным 0,3 нм.

При этом получим:

$$u_n = 0,75u_d = 0,6 \cdot 10^{-3}, \quad (29)$$

или в единицах длины

$$u_n \frac{\lambda}{2} = 0,6 \cdot 10^{-3} \lambda = 0,3 \text{ нм}. \quad (30)$$

Стандартная неопределенность (4) характеризуется значением

$$u_{\Delta\varphi} = 4\pi \sqrt{u_d^2 + u_n^2} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ рад}. \quad (31)$$

Результаты проведенного анализа составляющих неопределенности (5) приведены в табл. 1.

Оценка погрешности измерения температуры

Измерение температуры образца в дилатометре осуществляется термоэлектрическим преобразователем типа Т (далее – термопреобразователь). При этом по условиям эксперимента невозможно создать непосредственный тепловой контакт между термоприемником и измеряемым образцом. Ранее был проведен анализ источников погрешности измерения температуры образца.

Температура образца может быть рассчитана из выражения

$$T_o = T_T - C_n, \quad (32)$$

где T_o – температура образца (К); T_T – измеренная температура термопреобразователем (К); C_n – поправка на неравенство измеренной температуры термопреобразователем и температуры образца (К).

При измерении температуры возникают следующие погрешности.

1. *Погрешность градуировки термопреобразователя.* Погрешность градуировки термопреобразователя при измерении температуры принимают в качестве систематической. Из-за неопределенности знака эту погрешность можно отнести к категории НСП. Применяемый на дилатометре термопреобразователь отградуирован во ВНИИМ со стандартной неопределенностью $u_r = 0,2$ К.

На основании работ [6, 7] следует считать: так как в соответствии с принятой для измерения ТКЛР методикой на дилатометре термopара жестко крепится в камере термopкpистата и ее глубина погружения остается постоянной в течение всего срока службы – величина погрешности из-за неоднородности

Таблица 1. Составляющие неопределенности измерений удлинения на спекл-дилатометре СД

Table 1. Uncertainty components of elongation measurements on the SD speckle dilatometer

Входная величина	Источник неопределенности	Тип оценки	Стандартная неопределенность, нм
$\Delta\varphi$	Определение дробной части порядка интерференции $u_d\lambda/2\sqrt{2}$	A	0,4
	Определение положения образца в плоскости наблюдения $u_n\lambda/2\sqrt{2}$	A	0,3
λ	Нестабильность частоты излучения источника света $u_\nu N (\Delta\lambda/\lambda)\lambda/2$, где $N \leq 4 \cdot 10^2$, $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-6}$	A	0,07
	Неточность определения длины волны $u_\lambda N (\Delta\lambda/\lambda)\lambda/2$, где $N \leq 4 \cdot 10^2$, $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-6}$	B	0,07
ΔL	Суммарная стандартная неопределенность результата измерения удлинения, нм $u_{\Delta L}^2 = (u_d\lambda/2\sqrt{2})^2 + (u_n\lambda/2\sqrt{2})^2 + 2u_{\nu\lambda}^2(N (\Delta\lambda/\lambda) \cdot \lambda/2)^2$	$u_{\Delta L}$	0,5

термоэлектродов, пропорциональная перепаду температур вдоль электродов, носит систематический характер и входит в погрешность градуировки. Неопределенность результата измерения температуры, вызванная неточностью градуировки термопреобразователя, составляет $u_t = 0,2^\circ\text{C}$.

2. *Погрешность, возникающая при измерении т. э. д. с. термпары.* Для измерения температуры на дилатометре используется автоматизированная система поверки термопреобразователей (АСПТ), при этом СКО результата измерения т. э. д. с. медь-константанового термопреобразователя в стационарном температурном режиме составляет $S_{T_k} = 0,005\text{ K}$.

3. *Погрешность, возникающая из-за неравенства температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем.* Неравенство температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем обусловлено относительно слабым тепловым контактом между ними и в общем случае может возникать по причинам:

- недостаточного времени выдержки образца при стационарной температуре;
- колебаний температуры блока около заданного значения при автоматическом поддержании температуры;

– неоднородности стационарного температурного поля в камере.

Вопрос о погрешности, обусловленной неравенством температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем, является весьма сложным из-за большого количества факторов, влияющих на соотношение их температур. Составляющие погрешности несоответствия температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем впервые были оценены в работе [9]. Наибольшую важность корректность оценки погрешности несоответствия температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем имеет при низких температурах, т. к. именно там данная погрешность может быть значительна. Причина этого в том, что при низких температурах существенно уменьшается перенос тепла, обусловленный всеми механизмами переноса: теплопроводностью, конвекцией и, особенно, излучением. Это приводит к слабому тепловому контакту и гигантским временам выравнивания температуры даже при отсутствии направленных тепловых потоков. При наличии тепловых потоков слабый теплоперенос приводит к значительным перепадам температур, которые возрастают также

вследствие малости теплоемкостей всех материалов. Поэтому для данной составляющей погрешности в условиях низких температур был проведен дополнительный цикл расчетов процессов теплопереноса в камере термостата при исследовании характеристик ГЭТ 24–2018. Соответствующий материал изложен в [12] и методике исследования ГПЭ единицы ТКЛР. Погрешность несоответствия температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем составили:

– случайная составляющая погрешности, возникающая из-за неравенства температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем, определится погрешностью, вызванной колебаниями температуры блока около заданного значения при автоматическом поддержании температуры в камере, и характеризуется СКО, равным $S_{T_k} = 0,005 \text{ K}$.

– границы НСП, возникающей из-за неравенства температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем, определяются НСП из-за недостаточного времени выдержки образца на стационарной температурной точке $\vartheta_{T_k} = 0,01 \text{ K}$ и НСП из-за неоднородности стационарного температурного поля в камере $\vartheta_{T_k} = (0,01 - 0,02) \text{ K}$ в зависимости от длины образца.

Таким образом, неопределенность, вызванная неравенством температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем, составит $u_n = 0,014 \text{ }^\circ\text{C}$.

4. *Погрешность, обусловленная отклонением от $0 \text{ }^\circ\text{C}$ температуры свободных концов термопреобразователя.* Для случая термостатирования свободных концов в дюаре с тающим льдом определенной консистенции эта составляющая погрешности может быть охарактеризована СКО, равным $S_{T_0} = 0,02 \text{ K}$.

5. *Погрешность, обусловленная теплоотводом по электродам термопреобразователя.* Погрешность такого типа практически всегда возникает при измерении температуры контактными методами. Подробно этот источник погрешности рассмотрен в [12]. В соответствии с подходом к расчету данной составляющей погрешности, при условии стабилизации температуры в рабочей камере в зоне расположения образца, граница НСП данной составляющей может быть оценена в $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для определения погрешности измерения изменения температуры от T_1 до T_2 необходимо знать погрешность результата измерения каждой из этих температур. Тогда стандартная неопределенность результата измерения разности температур $T_2 - T_1$ рассчитывается по формуле

$$u_{\Delta T} = \sqrt{u_{T_1}^2 + u_{T_2}^2}, \quad (33)$$

где u_{T_1} и u_{T_2} – стандартная неопределенность результатов измерения температур T_1 и T_2 . Так как u_{T_1} и u_{T_2} слабо изменяются в зависимости от температуры, то можно принять, что $u_{T_1} = u_{T_2}$, следовательно $u_{\Delta T} = \sqrt{2}u_{T_1}$.

Таким образом, расширенная неопределенность измерения изменения температуры образца может быть рассчитана по формуле

$$U_{\Delta T} = 2\sqrt{u_{T_0}^2 + u_n^2 + u_{\varepsilon}^2 + u_T^2}. \quad (34)$$

Значения неопределенности изменения температуры образца на дилатометре (табл. 2).

Ожидаемая оценка неопределенности результата измерения ТКЛР по результатам анализа источников погрешностей

Экспериментальное определение ТКЛР материалов сводится к многократным измерениям удлинения исследуемого образца при заданных температурах или температурных интервалах соответственно.

Значение среднего ТКЛР в фиксированном температурном интервале определяется из выражения (1):

$$\alpha_{cp} = \Delta L / (L_{20} \cdot \Delta T), \quad (35)$$

где L – длина образца при $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; ΔL – удлинение образца при изменении его температуры на ΔT . Точность полученного значения ТКЛР определяется точностью определения величин, входящих в (35). Неопределенность определения среднего ТКЛР для фиксированного интервала температур может быть рассчитана следующим образом:

$$u_{\alpha_{cp}}^2 = (\partial \alpha_{cp} / \partial L_{20})^2 u_{L_{20}}^2 + (\partial \alpha_{cp} / \partial \Delta L)^2 u_{\Delta L}^2 + (\partial \alpha_{cp} / \partial \Delta T)^2 u_{\Delta T}^2. \quad (36)$$

Таблица 2. Значения неопределенности изменения температуры на спекл-дилатометре СД

Table 2. Uncertainty values of temperature change on the SD speckle dilatometer

Входная величина	Источник неопределенности	Тип оценки	Значение неопределенности, $u(x)$
ΔT	Отклонение температуры свободных концов термопары от 0 К, u_{T_0}	A	0,028
	Неравенство температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем, К u_n	B	0,014
	Случайная составляющая погрешности, возникающая из-за неравенства температуры образца и термопреобразователя К S_{T_k}		0,005
	Неточность градуировки термопреобразователя, К u_z	B	0,2
	Теплоотвод по термоэлектродам термопреобразователя, °С u_m	B	0,1
	Расширенная неопределенность измерения изменения температуры, К $U_{\Delta T} = 2\sqrt{u_{T_0}^2 + u_n^2 + u_z^2 + u_m^2}$	$U_{\Delta T}$	0,45

Выполнив необходимые вычисления, получим:

$$u_{\text{ср}}^2 = (\alpha_{\text{ср}}/L_{20})^2 u_{L20}^2 + (1/L_{20} \Delta T)^2 u_{\Delta L}^2 + (\alpha_{\text{ср}}/\Delta T)^2 u_{\Delta T}^2. \quad (37)$$

Таким образом, для определения неопределенности измерения среднего ТКЛР в заданном температурном интервале необходимо знать составляющие неопределенности: измерения длины образца при $T = 20$ °С, удлинения образца и приращения температуры образца, соответствующего данному удлинению.

Анализ составляющих неопределенности измерения удлинения и изменения температуры на дилатометре, проведенный в процессе его исследования, позволил оценить их значения. На основании полученных оценок по (37) был проведен расчет ожидаемых значений неопределенности результатов измерения ТКЛР. Поскольку неопределенность измерения среднего ТКЛР зависит не только от неопределенности измерения удлинения образца и его температуры, а также от значения ТКЛР исследуемого материала, то расчет неопределенности результата единичного измерения проводился для материалов с различными ТКЛР (в диапазоне ТКЛР, измеряемых на данном дилатометре, от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $100 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹).

Значения ожидаемых оценок неопределенности результата измерения ТКЛР по результатам анализа составляющих неопределенности (табл. 3).

Методика измерений на спекл-дилатометре СД

Разработана и аттестована методика измерений ТКЛР материалов методом лазерной интерферометрии и цифровой голографии высокого разрешения, регламентированная в документе № 2416-05-2010³. Смысловая организация методики позволяет свести к минимуму погрешности, возникающие при измерении удлинения и изменения температуры исследуемого образца. Благодаря проведенному анализу источников погрешности методика работы на дилатометре обеспечивает получение результатов измерения ТКЛР различных материалов с требуемой точностью.

³ ФР.1.32.2010.07917 Методика (метод) измерения. Неорганические наноструктурированные материалы. Измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) наноматериалов методом лазерной интерферометрии и цифровой голографии высокого разрешения. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/287945> (дата обращения: 26.02.2025).

Таблица 3. Значения ожидаемых оценок неопределенности результата измерения ТКЛР
 Table 3. Values of expected estimates of uncertainty of the TCLE measurement result

Входная величина	Источник неопределенности	Тип оценки	Значение неопределенности, $u(x)$	
			В диапазоне α от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	В диапазоне α свыше $5 \cdot 10^{-6}$ до $30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
α	Стандартное отклонение результатов измерений α , 10^{-8} K^{-1}	$\sigma_r/\sqrt{3}$	0,20	0,49
	Суммарная стандартная неопределенность результата измерения ТКЛР, $u \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$	u	0,2	0,5
	Расширенная неопределенность при коэффициенте охвата, $k=2$, результата измерения ТКЛР, $U \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$	U	0,5	1,0

Для уменьшения погрешности измерения удлинения образца на дилатометре предусматривается измерение длины образца при начальных условиях. Измерение длины образца осуществляется с определением отклонений рельефа поверхности при помощи интерферометра малой когерентности для всех точек рельефа поверхности.

Для исключения погрешности, вызванной конечной апертурой светового пучка лучей в интерферометре из-за конечных размеров диафрагмы, в процессе измерения не допускается переюстировка оптического измерительного устройства. В противном случае результаты измерения удлинения будут содержать значительные систематические погрешности, исключение которых представит большие трудности.

В условиях автоматической регистрации и обработки данных для измерения удлинения исследуемого образца осуществляется определение значений фазы измерительной волны в соответствии с заданным алгоритмом по формуле

$$\varphi = \arctg(s_{s1} / s_{c1}), \quad (38)$$

где S_c и S_s – квадратурные составляющие интерферометрического сигнала.

Для уменьшения погрешности измерения температуры на дилатометре необходимо проводить измерения в стационарном температурном режиме. При измерении в стационарном температурном режиме необходимо обеспечить время выдержки при постоянной

температуре, достаточное для достижения допустимой погрешности несоответствия температуры образца и зарегистрированной термопреобразователем.

При измерении ТКЛР в стационарном температурном режиме образец нагревается до требуемой температуры, после чего включается терморегулирующая система. Когда изменение температуры образца после необходимого времени выдержки не превысит $0,01 \text{ K}$ за 10 мин, выполняются отсчеты разности фаз опорной и измерительной волны. Изменение разности фаз интерферирующих волн вычисляется по формуле

$$\Delta\varphi = \arctg(s_{s2} / s_{c2}) - \arctg(s_{s1} / s_{c1}), \quad (39)$$

где S_c и S_s – квадратурные составляющие интерферометрического сигнала; индексы 1 и 2 – значения, вычисленные соответственно до и после изменения температуры образца.

В процессе измерения проводится определение изменения целых порядков интерференции (ΔN).

Температурное удлинение вычисляется в виде суммы изменений целого порядка интерференции и дробной доли порядка интерференции, полученных в интервалах изменения температуры из заданного ряда значений, по формуле

$$\Delta L = (\lambda / 2)(\Delta N + \Delta\varphi / 2\pi), \quad (40)$$

где λ – длина волны (нм); ΔN – изменение целого порядка интерференции при изменении

температуры $\Delta T(K)$; $\Delta\phi$ – изменение разности фаз интерферирующих волн при изменении температуры $\Delta T(K)$.

Определение температурного удлинения осуществляется для набора участков в плоскости поверхности образца, что обеспечивает возможность реконструкции нормальных смещений поверхности, характеризующих температурное удлинение образца.

Для определения ТКЛР образца выполняются три серии измерений в выбранном температурном диапазоне. Значение ТКЛР вычисляется на основе данных о температурном удлинении образца, полученных для заданного ряда значений температуры в установленном диапазоне температуры по формуле

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T}, \quad (41)$$

где L – длина образца (мм); ΔL – удлинение образца (мкм) при изменении температуры $\Delta T(K)$.

После проведения измерений проводится совместная обработка полученных данных для заданного диапазона температуры с получением оценки значений ТКЛР $\alpha = \alpha(T)$, характеризующих исследуемый образец. Обработка результатов измерений выполняется при помощи вычислительной системы на основе процессора не менее Core 2 Quad и тактовой частотой не менее 3 200 МГц.

Значение ТКЛР вычисляется на основе данных о температурном удлинении образца, полученных для заданного ряда значений температуры в установленном диапазоне температуры, по формуле (41).

Для каждого температурного диапазона вычисляют среднее арифметическое значение ТКЛР $\bar{\alpha}$ из трех единичных значений по формуле

$$\bar{\alpha}_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^3 \alpha_i}{3}. \quad (42)$$

Результаты совместных измерений удлинения и изменения температуры обрабатываются на персональном компьютере по алгоритму, позволяющему рассчитывать параметры аппроксимирующей функции, характеристики теплового расширения, их дисперсии и доверительные интервалы.

Для аппроксимации результатов dilatометрических исследований в программе применяются кубические сплайны пониженной кривизны, минимизирующие взвешенное среднее квадратичное отклонение. При заданных значениях аппроксимируемой функции построение сплайнов осуществляется по этим значениям с добавлением условий непрерывности первой и второй производной в узлах аппроксимации. На краях интервала используется квадратичная аппроксимация.

Применяемая методика обработки результатов совместных измерений позволяет обеспечить определение ТКЛР без внесения значительных погрешностей в результаты измерения на dilatометре. Погрешность за счет обработки результатов измерений составляет в зависимости от ТКЛР и температуры $\Delta = (0,01-0,03) \cdot 10^{-9} K^{-1}$.

Далее проводится проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, и установление окончательного результата и контроль точности результатов измерений, который осуществляется с использованием мер ТКЛР, входящих в состав ГЭТ 24–2018.

Экспериментальное определение неопределенности

С целью экспериментального определения неопределенности измерения ТКЛР материалов на dilatометре были выполнены исследования ТКЛР двух мер, входящих в состав ГЭТ 24–2018: меры ТКЛР № 3 из ситалла марки СО-115М и меры № 26 из лейкоапатита.

Измерения выполнялись в стационарном температурном режиме. Скорость изменения температуры составляла 1 °С/мин. Время выдержки на статической точке – 2 часа. Результаты измерений мер ТКЛР представлены в табл. 4 и 5.

Измерения на dilatометре выполнялись при строгом соблюдении принятой методики измерений.

По результатам измерений рассчитывалось СКО (S) результата единичных измерений в каждой точке температурного диапазона по формуле

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\alpha_i - \alpha_{tm})^2}{(n-1)}}, \quad (43)$$

Таблица 4. Результаты измерений ТКЛР меры № 3 из ситалла марки СО-115М

Table 4. Results of TCLE measurements of measure No. 3 made of glass-ceramic grade СО-115М

Температура t_i, K	ТКЛР, $\alpha_{\text{ср}} 10^{-6} \text{K}^{-1}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
213,15	0,098	0,100	0,100	0,099	0,099	0,099	0,098	0,099	0,098	0,098
223,15	0,079	0,079	0,079	0,075	0,080	0,081	0,082	0,076	0,077	0,079
233,15	0,062	0,063	0,062	0,060	0,062	0,061	0,060	0,061	0,062	0,061

Таблица 5. Результаты измерений ТКЛР меры № 26 из лейкосапфира

Table 5. Results of TCLE measurements of measure No. 26 made of leucosapphire

Температура t_i, K	ТКЛР, $\alpha_{\text{ср}} 10^{-6} \text{K}^{-1}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
213,15	4,380	4,380	4,381	4,381	4,379	4,379	4,381	4,378	4,380	4,381
233,15	4,590	4,590	4,591	4,591	4,589	4,589	4,588	4,589	4,591	4,590
253,15	4,774	4,774	4,773	4,771	4,772	4,772	4,773	4,773	4,774	4,771
273,15	4,938	4,937	4,936	4,938	4,936	4,938	4,935	4,937	4,936	4,937
313,15	5,233	5,233	5,233	5,234	5,232	5,233	5,234	5,231	5,233	5,234
333,15	5,370	5,370	5,368	5,371	5,369	5,371	5,368	5,370	5,371	5,368
353,15	5,499	5,499	5,500	5,498	5,501	5,498	5,500	5,500	5,498	5,500
373,15	5,622	5,620	5,620	5,620	5,620	5,621	5,620	5,622	5,621	5,622

где n – число измерений; α_{ii} – измеренное i -е значение ТКЛР меры ТКЛР, K^{-1} ; $\alpha_{\text{ср}}$ – значение ТКЛР меры, K^{-1} , приведенное в паспорте ГЭТ 24–2018, в состав которого входит мера.

Расширенная неопределенность для уровня доверия 0,95 вычислена по формуле

$$U = k \cdot u_c, \quad (43)$$

где k – коэффициент охвата, равный 2;

$$u_c = \sqrt{\frac{S^2}{n} + u_i^2} \text{ – суммарная стандартная неопределенность результатов измерений; } u_{\text{ср}} \text{ – стандартная неопределенность результата}$$

измерения ТКЛР меры, приведенная в паспорте ГЭТ 24–2018, в состав которого входит мера.

Значения неопределенности результатов измерений ТКЛР на дилатометре для мер ТКЛР в табл. 6.

Результаты и обсуждение

С целью доказательства возможности применения дилатометра при измерениях ТКЛР образцов произвольной формы были выполнены исследования ТКЛР двух образцов нерегулярной формы из материалов лейкосапфира и ситалла марки СО-115, которые

Таблица 6. Значения неопределенности результатов измерений мер ТКЛР на спекл-дилатометре СД

Table 6. Uncertainty values of the measurement results of TCLE measures on the SD speckle dilatometer

ТКЛР мер	Значение неопределенности результата измерений для мер с различными ТКЛР, 10^{-8} K^{-1}			
	u_A	u_M	u_c	U
$\alpha = \text{от } 0,05 \cdot 10^{-6} \text{ до } 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	0,2	2,0	2,0	4,0
$\alpha = \text{от } 4,38 \cdot 10^{-6} \text{ до } 5,62 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	3,0	2,0	2,2	4,4

Таблица 7. Расширенная неопределенность при воспроизведении единицы ТКЛР на ГЭТ 24–2018

Table 7. Expanded uncertainty in the reproduction of the TCLE unit on GET 24–2018

Расширенная неопределенность воспроизведения единицы ТКЛР на ГЭТ 24–2018, 10^{-8} K^{-1}	
от 0,12 до 56	

Таблица 8. Результаты измерений ТКЛР образца из ситалла марки CO-115M

Table 8. Results of TCLE measurements of a sample made of glass-ceramic grade CO-115M

Температура $t_i, \text{ K}$	ТКЛР, $\alpha_{cp} 10^{-6} \text{ K}^{-1}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
213,15	0,098	0,098	0,098	0,098	0,099	0,099	0,099	0,100	0,101	0,101
223,15	0,080	0,080	0,080	0,080	0,081	0,082	0,082	0,083	0,083	0,083
233,15	0,063	0,063	0,063	0,063	0,064	0,065	0,065	0,066	0,066	0,067

Таблица 9. Результаты измерений ТКЛР образца из лейкосапфира

Table 9. Results of TCLE measurements of a leucosapphire sample

Температура $t_i, \text{ K}$	ТКЛР, $\alpha_{cp} 10^{-6} \text{ K}^{-1}$									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
213,15	4,385	4,382	4,386	4,383	4,385	4,381	4,383	4,381	4,385	4,386
233,15	4,599	4,596	4,593	4,598	4,597	4,597	4,595	4,598	4,595	4,596
253,15	4,781	4,780	4,779	4,780	4,779	4,774	4,781	4,782	4,781	4,778
273,15	4,941	4,945	4,944	4,939	4,936	4,944	4,942	4,938	4,939	4,940
313,15	5,234	5,242	5,233	5,241	5,235	5,234	5,242	5,241	5,233	5,243
333,15	5,371	5,371	5,369	5,374	5,377	5,378	5,373	5,373	5,374	5,370
353,15	5,505	5,503	5,504	5,502	5,504	5,504	5,505	5,507	5,500	5,508
373,15	5,622	5,624	5,621	5,629	5,627	5,629	5,625	5,630	5,626	5,623

Таблица 10. Значения неопределенности результатов измерений ТКЛР на спекл-дилатометре СД для образцов произвольной формы с различными значениями ТКЛР
 Table 10. Uncertainty values of the results of TCLE measurements on the SD speckle dilatometer for arbitrary shaped samples with different TCLE values

ТКЛР образцов	Значение неопределенности результата измерений для образцов с различными ТКЛР, 10^{-8} K^{-1}			
	u_A	u_m	u_c	U
$\alpha = \text{от } 0,05 \cdot 10^{-6} \text{ до } 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	0,2	2,1	2,1	4,2
$\alpha = \text{от } 4,38 \cdot 10^{-6} \text{ до } 5,62 \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	3,0	2,1	2,3	4,6

использовались при изготовлении соответствующих мер ТКЛР из состава ГЭТ 24–2018.

Заключение

В ходе исследования был проведен теоретический анализ и экспериментально определены составляющие неопределенностей при измерении ТКЛР на разработанном и созданном интерференционном дилатометре, в котором реализован метод спекл-интерферометрии. Спекл-дилатометр СД позволяет измерять удлинение образцов с нерегулярной поверхностью с нанометровой чувствительностью.

В статье приведены результаты измерений ТКЛР образцов из двух материалов – лейкосапфира и ситалла марки СО-115М и двух мер ТКЛР, входящих в состав ГПЭ единицы ТКЛР (ГЭТ 24–2018) из этих же материалов. Расширенная неопределенность результата измерений составила: $4,2 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ – для образца из ситалла марки СО-115М; $4,6 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ – для образца из лейкосапфира. Разработанный прибор был утвержден и включен в состав ГЭТ 24–2018⁴.

Опубликованные в статье материалы по исследованию теплового расширения материалов при нагревании могут быть учтены при решении самого широкого перечня инженерных задач как в реальном секторе экономики (гражданском строительстве, машиностроении и так

далее), так и в академической науке. Автор не исключает в дальнейшем продолжения разработки этой актуальной фундаментальной задачи.

Благодарности: Автор выражает признательность руководителю лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области теплового расширения и комплексного термического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» Т. А. Компан, а также рецензентам за ценные замечания, касающиеся изложения методологических подходов к оцениванию вкладов в неопределенность измерений.

Acknowledgments: The author expresses gratitude to T. A. Kompan, Head of the Laboratory of State Standards and Scientific Research in the Field of Thermal Expansion and Complex Thermal Analysis, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, as well as to the reviewers for valuable comments regarding the presentation of methodological approaches to assessing contributions to measurement uncertainty.

Конфликт интересов: Работа выполнена в рамках диссертационного исследования «Методы и средства для исследования теплового расширения материалов нерегулярной формы». Научный консультант: Компан Т. А., д-р техн. наук, главный научный сотрудник лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области теплового расширения и комплексного термического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Об иных конфликтах интересов автор не заявлял.

Conflict of interest: The work was carried out within the framework of the dissertation research

⁴ 2.1.ZZB.0240.2017 Государственный вторичный эталон единицы температурного коэффициента линейного расширения твердых тел в диапазоне значений от $0,05 \cdot 10^{-6}$ до $100,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне значений температуры от 90 до 1900 К. Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/11/items/432857> (дата обращения: 26.02.2025).

«Methods and means for studying thermal expansion of irregularly shaped materials.» Scientific advisor: Kompan T. A., Dr. Sci. (Eng.), Chief Researcher of the Laboratory of State Standards and Scientific Research in the Field of Thermal Expansion and Complex Thermal Analysis, D. I. Mendeleev Institute for Metrology. The author did not declare any other conflicts of interest.

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.

Финансирование: Статья выполнена в рамках государственного контракта № 154–6/321 от 24 октября 2008 года по теме: «Создание метрологического комплекса и нормативно-методической базы для обеспечения единства измерений характеристик теплового расширения наноматериалов и продукции наноиндустрии на их основе».

Funding: The article was prepared within the framework of the State Contract No. 154–6/321 dated October 24, 2008 on the issue: «Development of a metrological complex and a normative-methodological base to ensure the uniformity of measurements of the characteristics of thermal expansion of nanomaterials and nanoindustry products based on them».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Оптико-электронная измерительная система высокотемпературного дилатометра / И. Г. Бронштейн [и др.] // Измерительная техника. 2015. № 12. С. 38–42.
2. Topics in applied physics. Vol. 9. Laser Speckle and Related Phenomena. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1975. 295 p.
3. Robertson E. R. The engineering uses of coherent optics : proceedings and edited discussion of a conference held at the university of Strathclyde, Glasgow 8–11 April 19. Cambridge University Press, 1976. 798 p.
4. Компан Т. А. Измерительные возможности и перспективы развития дилатометрии // Мир измерений. 2011. № 7. С. 14–21.
5. Джоунс Р., Уайкс К. Голографическая и спекл-интерферометрия. М. : Мир, 1986. 328 с.
6. Метод спекл-интерферометрии для определения теплового расширения наноматериалов / Т. А. Компан [и др.] // Измерительная техника. 2011. № 4. С. 48–52.
7. Метод регистрации и обработки данных спекл-интерферометра для определения температурного расширения образцов абсолютным методом / М. В. Волков [и др.] // Температура – 2011 : сборник тезисов 5-й Всероссийской и стран-участниц КОOMET конференции по проблемам термометрии, Санкт-Петербург, 19–21 апреля 2011 г. / ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Санкт-Петербург : ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2011. С. 284–286.
8. Лебедев М. В., Мисочко О. В., Дремин А. А. Интерферометр Майкельсона с многоканальной регистрацией интерферограммы // Оптика и спектроскопия. 2009. Т. 107, № 5. С. 870–873.
9. Novak J. Five-step phase-shifting algorithms with unknown values of phase shift // Optik. 2003. Vol. 114, Iss. 2. P. 63–68. <https://doi.org/10.1078/0030-4026-00222>
10. Ennos A. E. Speckle interferometry // Laser speckle and related phenomena / J. C. Dainty ed. Berlin: Springer-Verlag, 1975. P. 203–253. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-43205-1>
11. Васильев В. Н., Гуров И. П. Компьютерная обработка сигналов в приложении к интерферометрическим системам. СПб. : БХВ-Санкт-Петербург, 1998.
12. Компан Т. А. Метрологическое обеспечение измерений теплового расширения материалов. Краткий анализ, разработки последнего десятилетия и перспективы развития тематики во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» // Главный метролог. 2007. № 4. С. 36–45.
13. Интерференционные дилатометры для измерения температурного коэффициента линейного расширения термостабильных оптических материалов / А. А. Шаров [и др.] // Оптический журнал. 2013. Т. 80, № 4. С. 65–69.

REFERENCE

1. Bronstein I. G., Inochkin F. M., Kruglov S. K., Kompan T. A., Kondratiev S. V., Korenev A. S. et al. Optoelectronic measuring system of high-temperature dilatometer. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2015;(12):38–42. (In Russ.).

2. *Topics in applied physics*. Vol. 9. Laser Speckle and Related Phenomena. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1975. 295 p.
3. Robertson E. R. The engineering uses of coherent optics: proceedings and edited discussion of a conference held at the university of strathclyde glasgow 8–11 April 19. Cambridge University Press; 1976. 798 p.
4. Kompan T. A. Measuring capabilities and prospects for the development of dilatometry. *World of measurements*. 2011;7:14–21. (In Russ.).
5. Jones R., Wykes K. Holographic and speckle interferometry. Moscow: Mir; 1986. 327 p. (In Russ.).
6. Kompan T. A., Korenev A. S., Pukhov N. F., Gurov I. P., Dudina T. F., Margaryants N. B. The speckle interferometry method for determining the thermal expansion of nanomaterials nanometrology. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2011;(4):48–52. (In Russ.).
7. Volkov M. V., Margaryants N. B., Vlasova V. V., Pukhov N. F. Method of recording and processing speckle interferometer data for determining the thermal expansion of samples by the absolute method. In: *Temperature – 2011: collection of abstracts of reports of the 4th All-Russian and COOMET member countries conference on thermometry problems*, 19–21 April 2011, St. Petersburg. St. Petersburg: FGUP «VNIIM im. D. I. Mendeleeva». P. 284–286. (In Russ.).
8. Lebedev M. V., Misochko O. V., Driomin A. A. Michelson interferometer with multichannel interferogram recording. *Optics and Spectroscopy*. 2009;107(5):826–829. (In Russ.).
9. Novak J. Five-step phase-shifting algorithms with unknown values of phase shift. *Optik*. 2003;114(2):63–68. (In Russ.). <https://doi.org/10.1078/0030-4026-00222>
10. Ennos A. E. Speckle interferometry. In: Dainty J. C. (ed.). *Laser speckle and related phenomena*. Berlin : Springer-Verlag; 1975. P. 203–253. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-43205-1>
11. Vasilev V. N., Gurov I. P. *Computer processing of signals in application to interferometric systems*. St. Petersburg: BHV-St. Petersburg; 1998. 240 p. (In Russ.).
12. Kompan T. A. Metrological support of measurements of thermal expansion of materials. Brief analysis, developments of the last decade and prospects for development of the subject at the FSUE «VNIIM named after D. I. Mendeleev». *Glavnyi metrolog*. 2007;(4):36–45. (In Russ.).
13. Sharov A. A., Galyavov I. R., Patrikeev A. P., Ponin O. V., Kompan T. A., Kulesh V. P. Interference dilatometers for measuring the thermal coefficient of linear expansion of thermally stable optical materials. *Journal of Optical Technology*. 2013;80(4):250–253. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пухов Николай Федорович – старший научный сотрудник лаборатории государственных эталонов и научных исследований в области теплового расширения и комплексного термического анализа ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: n.f.pukhov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6618-6819>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Nikolay F. Pukhov – Senior Researcher of the Laboratory of State Standards and Scientific Research in the Field of Thermal Expansion and Complex Thermal Analysis, D. I. Mendeleev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: n.f.pukhov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6618-6819>

ЭТАЛОНЫ

Научная статья

УДК 681.269.99

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-23-30>



Перспективы развития системы обеспечения единства измерений массы на основе постоянной Планка в диапазоне малых масс (менее 1 г)

К. В. Чекирда  

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 K.V.Chekirda@vniim.ru

Аннотация: Статья рассматривает перспективы развития систем измерения массы в диапазоне малых масс (менее 1 г) на основе постоянной Планка. Основное внимание уделено новым методам измерений, включая ватт-весы с электромагнитной и электростатической компенсацией силы тяжести. Эти системы основаны на фундаментальных физических принципах и предоставляют возможность избежать накопления погрешностей, характерных для традиционных методов передачи единицы массы через гири. Автор подробно описывает принципы работы ватт-весов, в том числе особенности их конструкции, такие как использование лазерных интерферометров для измерения перемещений и систем управления напряжением.

Статья подчеркивает актуальность разработки отечественных измерительных систем малых масс в Российской Федерации, что обусловлено необходимостью повышения точности измерений в таких областях, как аналитическая химия, биотехнологии и нанотехнологии. Отмечается, что переход на методы, основанные на фундаментальных физических константах, позволит существенно улучшить метрологическое обеспечение, минимизировать погрешности и создать новое поколение весового оборудования.

Работы, проводимые во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», направлены на разработку и исследование систем измерения малых масс на новых принципах, которые не уступают по характеристикам лучшим зарубежным аналогам. Автор выделяет важность калибровки таких систем через эталоны электрических величин, что обеспечивает их надежность и достоверность.

Предлагаемые решения представляют собой значимый вклад в развитие метрологии.

Ключевые слова: килограмм, постоянная Планка, ватт-весы (Киббл-весы), компаратор, электростатическая сила, измерительная система

Ссылка при цитировании: Чекирда К. В. Перспективы развития системы обеспечения единства измерений массы на основе постоянной Планка в диапазоне малых масс (менее 1 г) // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 23–30. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-23-30>

Статья поступила в редакцию 16.04.2025; одобрена после рецензирования 10.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.

MEASUREMENT STANDARDS

Researched Article

Prospects for the Development of a System for Ensuring the Uniformity of Mass Measurements Based on the Planck Constant in the Low Mass Range (Less than 1 g)

Konstantin V. Chekirda  

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

 K. V. Chekirda@vniim.ru

Abstract: The article examines the prospects for the development of mass measurement systems in the low mass range (less than 1 g) based on the Planck constant. The focus is on new measurement methods, including watt balance with electromagnetic and electrostatic gravity compensation. These systems are based on fundamental physical principles and provide an opportunity to avoid the accumulation of errors specific to traditional methods of transferring a unit of mass through weights. The author describes in detail the principles of operation of watt balance, including design features such as the use of laser interferometers to measure displacements and voltage control systems.

The article emphasizes the relevance of developing domestic low mass measuring systems in Russia, which is due to the need to improve the accuracy of measurements in such areas as analytical chemistry, biotechnology and nanotechnology. It is noted that the transition to methods based on fundamental physical constants will significantly improve metrological support, minimize errors and create a new generation of weighing equipment.

The work carried out at VNIIM is aimed at developing and researching small mass measurement systems based on new principles that are not inferior in characteristics to the best foreign analogues. The author highlights the importance of calibrating such systems through standards of electrical quantities, which ensures their reliability and validity.

The proposed solutions represent a significant contribution to the development of metrology.

Keywords: kilogram, Planck's constant, watt balance (Kibble balance), comparator, electrostatic force, measuring system

For citation: Chekirda K. V. Prospects for the development of a system for ensuring the uniformity of mass measurements based on the Planck constant in the low mass range (less than 1 g). *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):23–30. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-23-30>

The article was submitted 16.04.2025; approved after reviewing 10.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

Переопределение основной единицы Международной системы единиц (СИ) – килограмма – через фиксированное значение постоянной Планка позволило создавать и внедрять в метрологическую практику особый класс измерительного

оборудования, реализующий методы измерения массы, которые осуществляют связь с фундаментальной физической константой (ФФК) – постоянной Планка. К таким методам относятся:

1) метод сравнения электрической и механической мощности;

2) метод измерения рентгеновской плотности кристалла.

Измерительные системы, относящиеся к первому методу и функционирующие таким образом, что электрическая и механическая мощности могут быть приравнены друг другу, называются ватт-весами, или Киббл-весами (в честь британского физика и метролога Брайана Питера Киббла, который предложил идею эксперимента).

Совокупность средств измерений, реализующих второй метод, должна обеспечивать измерение объема сферы из монокристаллического кремния и определять количество атомов в измеренном объеме с известной атомарной массой [1].

Соответственно, современные методы воспроизведения массы могут обеспечить калибровку мер массы без сравнения с артефактом, например, национальной копией международного прототипа килограмма.

В документе Консультативного Комитета по Мерам и Весам «*Mise en pratique for the definition of the kilogram (2021)*» [2] закреплены основные методы реализации нового определения килограмма и процедуры его передачи с помощью первичных стандартов массы. Цепь прослеживаемости приведена на рис. 1.

В России ведутся работы по созданию измерительной системы на основе ватт-весов. Основные результаты этих разработок опубликованы в [3–5].

Важно отметить, что актуальность работ по созданию в России отечественной измерительной системы на основе ватт-весов обусловлена несколькими существенными обстоятельствами.

1. Россия, полноправный член Метрической конвенции с 1875 г., сохраняет за собой лидирующие позиции по подтвержденным измерительным возможностям.

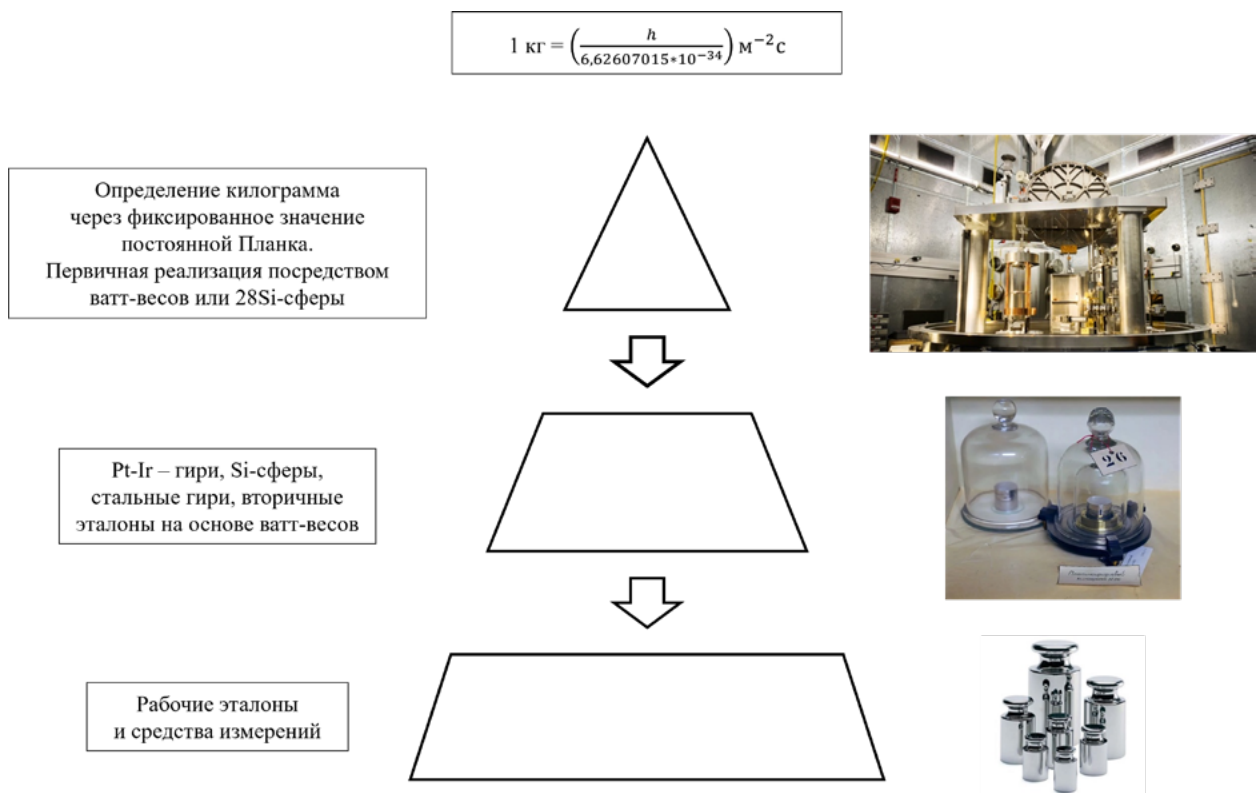


Рис. 1. Основные методы реализации нового определения килограмма и процедуры его передачи с помощью первичных стандартов массы согласно документу Консультативного Комитета по Мерам и Весам «*Mise en pratique for the definition of the kilogram (2021)*»

Fig. 1. Basic methods for implementing the new definition of the kilogram and the procedures for its transmission using primary mass standards according to the document of the Consultative Committee on Weights and Measures „*Mise en pratique for the definition of the kilogram (2021)*“

2. Россия проголосовала за принятие Решения 26-й Конференции по Мерам и Весам в 2018 г. о переходе на обновленную Международную систему единиц (SI), основанную на ФФК.

3. Федеральный закон № 102-ФЗ¹, который содержит гарантии защиты прав и законных интересов граждан, общества и государства от отрицательных последствий недостоверных результатов измерений, направлен на содействие развитию экономики России и научно-техническому прогрессу.

Цель настоящей статьи – рассмотреть перспективы развития систем измерения массы в диапазоне малых масс (менее 1 г) на основе постоянной Планка. Для этого предстоит исследовать и описать новые методы измерений – ватт-весы с электромагнитной и электростатической компенсацией силы тяжести.

Материалы и методы

Мотивация развития новых методов воспроизведения массы в диапазоне масс менее 1 грамм. В Российской Федерации система передачи единицы массы обеспечивается в соответствии с Государственной поверочной схемой² посредством гирь методом сравнения массы гирь на компараторах с прослеживаемостью к Государственному первичному эталону массы ГЭТ 3–2020. Основным документом, который устанавливает технические и метрологические требования к гирям, используемым в качестве эталонов для поверки весов и гирь более низкого класса точности, является ГОСТ OIML 111-1-2009³.

В настоящее время наивысшей относительной точностью обладает эталон-копия международного прототипа килограмма. Отечественная система передачи единицы массы в области малых масс носит «ступенчатый» характер, так что возникает потеря относительной точности измерений малых масс

по причине накапливания относительной погрешности при передаче от гири к гире. Анализ публикаций [6–8], посвященных новым методам взвешивания с прослеживаемостью к постоянной Планка, показывает: уже сегодня можно достичь существенного улучшения значений неопределенности измерений в области малых масс (менее 1 г). На рис. 2 приведены возможности измерений массы в Российской Федерации (по данным Международного бюро мер и весов (МБМВ)) в сравнении с новыми методами измерений.

Рис. 2 иллюстрирует, что создание и внедрение в метрологическую практику измерительных систем массы на новых принципах (ватт-весы с электромагнитной компенсацией силы тяжести и Вольтовы весы с электростатической компенсацией силы тяжести) может уже на первых этапах применения существенно улучшить характеристики при передаче единицы массы первичным стандартам в диапазоне от менее 0,1 мг до 1 г.

Стоит отметить, что проблема повышения точности в области малых масс в последнее время обостряется. Например, в аналитической химии при разработке и исследовании особо чистых веществ необходимо измерять малые массы навесок анализируемого продукта в граммах с относительной точностью не хуже 4-го десятичного знака [9]. В то время как, согласно Постановлению правительства РФ⁴, для некоторых веществ крупным объемом считается масса сухого остатка после высушивания от 0,000 1 г.

Соответственно, используемые в настоящее время методы не могут обеспечивать потребности государства и общества, которые, в свою очередь, требуют разработки и внедрения методов, основанных на новых физических принципах. Кроме того, требуется разработка новых нормативно-технических решений для

¹ Об обеспечении единства измерений : Федеральный закон от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ.

² Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы : Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 04 июля 2022 г. № 1622.

³ ГОСТ OIML 111-1-2009 ГСИ. Гири классов E1, E2, F1, F2, M1, M1–2, M2, M2–3 и M3.

⁴ Об утверждении значительного, крупного и особо крупного размеров наркотических средств и психотропных веществ, а также значительного, крупного и особо крупного размеров для растений, содержащих наркотические средства или психотропные вещества, либо их частей, содержащих наркотические средства или психотропные вещества, для целей статей 228, 228.1, 229 и 229.1 Уголовного кодекса Российской Федерации : Постановление Правительства РФ от 01.10.2012 № 1002.

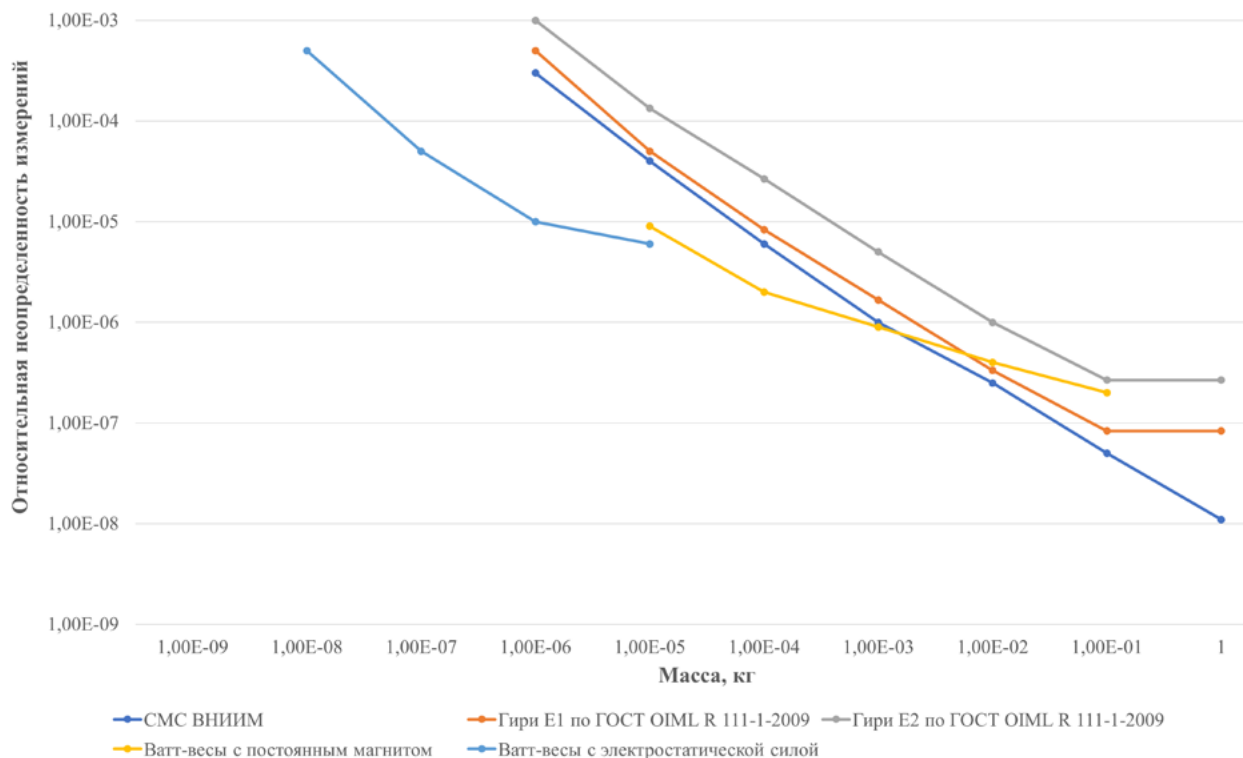


Рис. 2. Возможности измерений массы в Российской Федерации (график составлен по данным Международного бюро мер и весов)

Fig. 2. Mass measurement capabilities in the Russian Federation (the chart is based on data from the International Bureau of Weights and Measures)

метрологического обеспечения средств измерений массы в Российской Федерации.

Общие принципы построения новой системы обеспечения единства измерений массы на основе постоянной Планка в диапазоне малых масс (менее 1 г). Точные измерения малых масс и сил необходимы для различных приложений в таких областях, как разработка и производство биотехнологий, мониторинг частиц в окружающей среде, атомно-силовая микроскопия и других.

Одним из перспективных методов измерений малых масс является метод электростатической компенсации силы тяжести, соответствующий принципу ватт-весов. Этот метод, как и метод компенсации силы тяжести электромагнитной системой, требует измерения напряжения, тока и скорости, а также значения местного ускорения свободного падения. В отличие от электромагнитной системы ватт-весов, метод электростатической компенсации

требует стабильного и настраиваемого источника напряжения, а не источника тока.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим общий принцип построения Вольтовых весов с электростатической компенсацией силы тяжести. Данное рассмотрение носит общий характер и не дает полную оценку всех влияющих факторов, однако дает понимание возможности реализации таких измерительных систем и показывает преимущества метода.

Сила, действующая на пластину плоскопараллельного конденсатора, описывается следующим образом:

$$F = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r S U^2}{2d^2} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \pi R^2 U^2}{2d^2},$$

где $\epsilon_0 = 8,8541878 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; $\epsilon_r = 1$ – диэлектрическая проницаемость воздуха; S – площадь пластины;

R – радиус круглой пластины; U – напряжение на пластинах конденсатора; d – расстояние между пластинами.

Для технологичности сборки узла плоского конденсатора для ватт-весов с электростатической компенсацией силы тяжести предполагается, что зазор между пластинами будет реализован в диапазоне от 10 до 200 мкм. Механизм, обеспечивающий перемещение одной из пластин, должен быть максимально податливым по одной оси, совпадающей с направлением вектора действия силы тяжести, чтобы добиться максимальной чувствительности в режиме взвешивания, и максимально жестким по остальным пяти осям вращения и поступательного движения. Одним из вариантов конструкции могут быть ирисовые пружины, описанные в [10].

Для точного определения скорости перемещения возможно использовать лазерный интерферометр перемещений с неопределенностью измерений перемещения от 1 до 10 нм, а время интегрирования измерительной системы 10 мкс.

По силе вычисляется масса, которую эта сила уравнивает. Для оценки принято нормальное ускорение свободного падения $g_0 = 9,80665 \text{ м/с}^2$.

В табл. 1 приведена масса в граммах для заданных радиусов и напряжений, расстояние между пластинами $d = 150 \text{ мкм}$.

Исходя из этого приближенного уравнения, используемого в виде модели измерений массы при помощи ватт-весов с электростатической компенсацией силы тяжести, можно приблизительно оценить точность метода измерений. Принимая неопределенность измерений расстояния между пластинами не хуже 10 нм, относительную неопределенность измерений

напряжения на пластинах конденсатора 10^{-5} , а неопределенность ускорения свободного падения 10^{-5} (10 мГал) [11] оценка неопределенности измерений массы равной, например, 5 мг получается не хуже $5 \cdot 10^{-4} \text{ мг}$.

Заключение

Прогресс средств измерений электромагнитных величин создал возможность реализовывать новые системы измерения массы через установление связи с фундаментальной физической константой – постоянной Планка. Для области малых масс появилась возможность создавать системы измерений, основанных на новых методах электромагнитной и электростатической компенсации силы тяжести с достаточно высокой точностью.

Очевидно, обе системы измерений массы могут быть калиброваны на месте установки через калибровку каналов измерений величин, входящих в уравнение измерений. Достоверность измерений в этом случае может быть достигнута межлабораторными сравнительными испытаниями, где опорным значением принимается масса, определенная на Государственном первичном эталоне.

Методы измерения малых масс посредством ватт-весов с электромагнитным и электростатическим принципом компенсации силы тяжести явно могут дать существенное преимущество по сравнению с классическим методом через калибровку гирями. Развитие этих методов даст принципиально новое весовое оборудование, работоспособность которого можно контролировать по месту установки посредством калибровки через эталоны электрических величин.

Во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» начаты работы по разработке и исследованию систем измерения малых масс на новых

Таблица 1. Масса для заданных радиусов и напряжений

Table 1. Mass for given radius and stresses

R/U	10 В	50 В	100 В	150 В
30 мм	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-3}$
40 мм	$1,42 \cdot 10^{-5}$	$3,54 \cdot 10^{-4}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-3}$
50 мм	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-3}$
60 мм	$2,13 \cdot 10^{-5}$	$5,31 \cdot 10^{-4}$	$2,13 \cdot 10^{-3}$	$5,31 \cdot 10^{-3}$

принципах. Результатом таких работ будет создание линейки отечественных весов на новых принципах, по своим характеристикам не уступающих лучшим зарубежным аналогам, разрабатываемым в настоящее время.

Благодарности: Автор выражает благодарность Анастасии Викторовне Миргородской за помощь в редактировании настоящей статьи.

Acknowledgments: The author expresses gratitude to Anastasia V. Mirgorodskaya for her assistance in editing this article.

Конфликт интересов: Автор является сотрудником учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи автор руководствовался соображениями научной ценности полученного материала и заявляет о беспристрастности оценки полученных данных.

Conflict of interest: The author is an employee of the journal's founder. However, when writing

the manuscript of the article, the author was guided by considerations of scientific value of the obtained material and declares the impartiality of the evaluation of the obtained data.

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.

Финансирование: Автор не получал финансовую поддержку для проведения исследования, авторства и публикации этой статьи.

Funding: The author received no financial support for the research, authorship, and publication of this article.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Realization of the kilogram by the XRCD method / K. Fujii [et al.] // *Metrologia*. 2016. Vol. 53, № 5. P. A19–A45. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/5/A19>
2. Mise en pratique for the definition of the kilogram in the SI // BIPM [website]. URL: <https://www.bipm.org/utls/en/pdf/si-mep/SI-App2-kilogram.pdf> (accessed: 01.01.2025).
3. Медведевских С. В., Чекирда К. В. Исследование макета ватт-весов с верхним пределом измерений 10 грамм // *Измерительная техника*. 2022. № 2. С. 28–33. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-2-28-33>
4. Чекирда К. В., Янковский А. А. Перспективы создания первичного эталона килограмма на основе ватт-весов // *Законодательная и прикладная метрология*. 2021. № 5 (173). С. 13–17.
5. Кривцов Е. П., Чекирда К. В., Янковский А. А. Современное состояние первичных эталонов в областях измерений геометрических, механических и связанных с ними величин // *Измерительная техника*. 2017. № 12. С. 23–27.
6. Milligram mass metrology using an electrostatic force balance / G. A. Shaw [et al.] // *Metrologia*. 2016. Vol. 53, № 5. P. A86–A94. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/5/A86>
7. Maintaining and disseminating the kilogram following its redefinition / M. Stock [et al.] // *Metrologia*. 2017. Vol. 54, № 6. P. S99–SS107, 2017. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa8d2d>
8. Robinson I., Schlamminger S. The watt or Kibble balance: a technique for implementing the new SI definition of the unit of mass. *Metrologia*. 2016. Vol. 53, № 5. P. A46–A74. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/5/A46>
9. Крылов А. И., Михеева А. Ю., Ткаченко И. Ю. Контроль органических компонентов. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений // *Контроль качества продукции*. 2017. № 11. С. 12–17.
10. Чекирда К. В., Янковский А. А., Лобашев А. А. Макет ватт-весов: математическое моделирование вертикальных направляющих на основе пружин // *Измерительная техника*. 2022. № 11. С. 51–56. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-11-51-56>
11. Витушкин Л. Ф. Абсолютные баллистические гравиметры // *Гироскопия и навигация*. 2015. № 3 (90). С. 3–12. <https://doi.org/10.17285/0869-7035.2015.23.3.003-012>

REFERENCE

1. Fujii K., Bettin H., Becker P., Massa E., Rienitz O., Pramann A. et al. Realization of the kilogram by the XRCD method. *Metrologia*. 2016;53(5):A19–A45. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/5/A19>
2. Mise en pratique for the definition of the kilogram in the SI. Available at: <https://www.bipm.org/utls/en/pdf/si-mep/SI-App2-kilogram.pdf> (accessed: 01.01.2025).

3. Medvedevskiy S. V., Chekirda K. V. Research on a watt-weights layout with an upper measurement limit of 10 grams. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2022;(2):28–33. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-2-28-33>
4. Chekirda K. V., Yankovsky A. A. Prospects for creating a primary kilogram standard based on watt-weights. *Legal and applied metrology*. 2021;5(173):13–17. (In Russ.).
5. Krivtsov E. P., Chekirda K. V., Yankovsky A. A. The modern state of primary measurement standards in the areas of measurement of geometric, mechanical and related quantities. *Measurement Techniques*. 2017;12:23–27. (In Russ.).
6. Shaw G. A., Stirling J., Kramar J. A., Moses A., Abbott P., Steiner R. et al. Milligram mass metrology using an electrostatic force balance. *Metrologia*. 2016;53(5):A86–A94. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/5/A86>
7. Stock M., Davidson S., Fang H., Milton M., de Mirandés E., Richard P. et al. Maintaining and disseminating the kilogram following its redefinition. *Metrologia*. 2017;54(6):S99–SS107. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa8d2d>
8. Robinson I. Schlamminger S. The watt or Kibble balance: a technique for implementing the new SI definition of the unit of mass. *Metrologia*. 2016;53(5):A46–A74. <https://doi.org/10.1088/0026-1394/53/5/A46>
9. Krylov A. I., Mikheeva A. Yu., Tkachenko I. Yu. Control of organic components. Ensuring traceability of measurement results. *Kontrol' kachestva produkcii*. 2017;11:12–17. (In Russ.).
10. Chekirda K. V., Yankovsky A. A., Lobashev A. A. Watt balance layout: mathematical modeling of vertical guides based on iris springs. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2022;(11):51–56. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-11-51-56>
11. Vitushkin L. F. Absolute ballistic gravimeters. *Gyroscopy and Navigation*. 2015;3(90):3–12. (In Russ.). <https://doi.org/10.17285/0869-7035.2015.23.3.003-012>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чекирда Константин Владимирович – канд. техн. наук, заместитель генерального директора ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: K.V.Chekirda@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3462-1027>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Konstantin V. Chekirda – Cand. Sci. (Eng.), Deputy General Director, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: K.V.Chekirda@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-3462-1027>

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.82:543.08:543.51:54.084

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-31-44>



Стандартные образцы состава алкилкарбонатов и многокомпонентного раствора алкилкарбонатов

А. И. Крылов , А. Ю. Михеева , С. В. Спирин , А. Г. Будко 

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 a.i.krylov@vniim.ru

Аннотация: В статье представлена информация о разработке новых типов стандартных образцов состава индивидуальных алкилкарбонатов и стандартного образца состава многокомпонентного раствора алкилкарбонатов в метаноле, обеспеченных метрологической прослеживаемостью к ГЭТ 208-2024 Государственному первичному эталону в области органического анализа. Приведено описание процедуры приготовления и аттестации стандартных образцов, включая исследования однородности и стабильности материала. Описаны особенности аттестации многокомпонентного раствора органических веществ одного гомологического ряда. Аттестованной характеристикой стандартных образцов состава алкилкарбонатов является массовая доля основного компонента в чистом веществе (от 99,54 до 99,97 %) с относительной расширенной неопределенностью, не превышающей 0,25 %. Аттестованная характеристика стандартного образца состава многокомпонентного раствора – массовая концентрация индивидуальных алкилкарбонатов в метаноле (от 1,99 до 2,01 мг/см³) с относительной расширенной неопределенностью аттестованных значений 1,5 %.

Ключевые слова: стандартный образец, алкилкарбонаты, аттестованная характеристика, неопределенность, метрологическая прослеживаемость, метод массового баланса, метрологическое обеспечение, гомологи

Принятые сокращения: ГСО – стандартные образцы утвержденного типа; ГХ–МС – газовая хроматография/масс-спектрометрия; ЛИА – литий-ионные аккумуляторы; ЛОС – летучие органические соединения; МБ – метод массового баланса; МУК – методические указания; НС – нелетучие соединения; ОК – основной компонент; ПЭЧВ – первичное эталонное чистое вещество; РС – родственные соединения; СО – стандартный образец; ЧВ – чистое органическое вещество; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Для цитирования: Стандартные образцы состава алкилкарбонатов и многокомпонентного раствора алкилкарбонатов / А. И. Крылов [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 31–44. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-31-44>

Статья поступила в редакцию 21.02.2025; одобрена после рецензирования 25.04.2025; принята к публикации 25.06.2025.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Certified Reference Materials of Alkyl Carbonates and Multicomponent Solution of Alkyl Carbonates

Anatoliy I. Krylov , Alena Yu. Miheeva , Sergey V. Spirin , Aleksandra G. Budko 

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

 a.i.krylov@vniim.ru

Abstract: The article presents information on the development of new types of certified reference materials (CRMs) for the composition of individual alkyl carbonates and CRM for the composition of a multicomponent solution of alkyl carbonates in methanol, provided with metrological traceability to GET 208-2024. A description of the procedure for preparation and certification of CRMs is provided, including studies of material homogeneity and stability. The features of certification of a multicomponent solution of organic substances of the same homologous series are described. The certified characteristic of CRMs for the composition of alkyl carbonates is the mass fraction of the main component in the pure substance (from 99.54 to 99.97 %) with a relative expanded uncertainty not exceeding 0.25 %. The certified characteristic of CRM for the composition of a multicomponent solution is the mass concentration of individual alkyl carbonates in methanol (from 1.99 to 2.01 mg/cm³) with a relative expanded uncertainty of certified values of 1.5 %.

Keywords: reference materials, alkyl carbonates, certified characteristic, uncertainty, metrological traceability, mass balance method, metrological support, homologues

Abbreviations used: GSO – formal name of certified reference material in Russia; GC–MS – gas chromatography/mass spectrometry; VOC – volatile organic compound; MB – mass balance approach; MI – methodical instructions; NVC – non-volatile compounds; MC – main component; PRPS – primary reference pure substance; RC – related structure compound; RM – Reference Material PS – pure organic substance; FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements.

For citation: Krylov A. I., Miheeva A. Yu., Spirin S. V., Budko A. G. Certified reference materials of alkyl carbonates and multicomponent solution of alkyl carbonates. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):31–44. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-31-44>

The article was submitted 21.02.2025; approved after reviewing 25.04.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

В последнее десятилетие значительно расширилась номенклатура стандартных образцов утвержденного типа состава органических соединений. Например, впервые в РФ разработаны СО состава раствора фталатов¹, олово-

органических соединений² и многокомпонентных растворов ароматических углеводородов³.

² ГСО 11410–2019/ГСО 11411–2019 СО состава растворов оловоорганических соединений в органических растворителях.

³ ГСО 12540–2024 СО состава многокомпонентного раствора ароматических углеводородов (6ЛОС-ВНИИМ). ГСО 12541–2024 СО состава многокомпонентного раствора ароматических углеводородов (9ЛОС-ВНИИМ).

¹ ГСО 11366–2019 СО состава раствора эфиров орто-фталевой кислоты (фталатов) в метаноле.

Однако, вследствие развития новых технологий и современных производств, перечень веществ, измерение содержания которых необходимо в интересах различных отраслей народного хозяйства, постоянно пополняется [1]. Более 20 лет ЛИА активно применяются в самых разных технических устройствах, начиная от портативной электроники и заканчивая электромобилями. По оценкам специалистов, для расширения возможностей, повышения безопасности и снижения себестоимости ЛИА необходимо улучшение их технических характеристик за счет повышения удельной энергии, мощности и ресурса. Решение этой задачи напрямую связано с разработкой электролитных систем, содержащих органические растворители, соли электролита и добавки – химические соединения, улучшающие характеристики

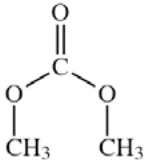
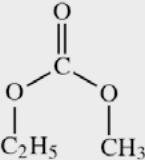
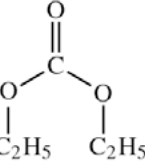
аккумулятора при различных температурах и условиях применения [2].

В качестве органических растворителей для электролитных систем широкое применение нашли смеси алкилкарбонатов. Источник [2] отмечает: в настоящее время выбор растворителей для использования в коммерческих перезаряжаемых ЛИА локализован вокруг этиленкарбоната в сочетании с другими алкилкарбонатами и добавками сорастворителей с низкой вязкостью для повышения проводимости. В этой связи очевидна необходимость контроля качества исходных веществ и готовой продукции на предприятиях-изготовителях ЛИА.

Физико-химические свойства используемых в производстве ЛИА алкилкарбонатов приведены в табл. 1. Диметилкарбонат, метилэтилкарбонат, диэтилкарбонат и пропиленкарбонат представляют собой бесцветные жидкости,

Таблица 1. Физико-химические свойства алкилкарбонатов, используемых в составе органических электролитов^{*,**}

Table 1. Physicochemical properties of alkyl carbonates used in organic electrolytes

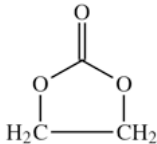
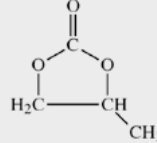
Растворитель	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность d_4^{20}	Коэффициент распределения (н-октанол/вода) pK_{ow}
Диметилкарбонат		+0,5	+90,6	1,070 2	0,354
Метилэтилкарбонат		−55	+107	1,013 2	0,972
Диэтилкарбонат		−43	+126,8	0,975 1	1,21

^{*} Химия [Текст] : Большой энцикл. слов. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц, 2-е (репр.) изд. «Хим. энцикл. словаря» 1983 г. М. : Большая росс. энцикл., 1998. 790 с. : ил., табл.; 26 см. Серия «Большие энциклопедические словари».

^{**} Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Издание 3-е, перераб. и доп. Л. : Химия, Ленинградское отделение, 1991. 432 с.

Окончание табл. 1

End of Table 1

Растворитель	Структурная формула	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Плотность d_4^{20}	Коэффициент распределения (н-октанол/вода) pK_{ow}
Этиленкарбонат		+39	+248	1,354 1	0,11
Пропиленкарбонат		–48,8	+241,7	1,205 7	–0,41

этиленкарбонат – бесцветные и/или белые кристаллы с низкой температурой плавления.

Входящие в состав электролита ЛИА органические карбонаты – жидкости летучие и горючие, что предполагает вероятность их воспламенения, например, при разборке для переработки аккумулятора или в случае нештатного разрушения корпуса. Установить безопасные параметры работы оборудования позволяют целевые испытания готовых ЛИА в различных эксплуатационных режимах (в том числе – экстремальных, с разрушением корпуса аккумулятора). В таких испытаниях ВНИИМ им. Д. И. Менделеева неоднократно принимал участие и определял качественный и количественный состав газовыделений, где основными компонентами являлись алкилкарбонаты.

Алкилкарбонаты отнесены к 4-му классу опасности. СанПиН 1.2.3685–21⁴ устанавливает нормативы содержания органических карбонатов в воздухе рабочей зоны, что (при должном метрологическом обеспечении выполнения измерений) позволяет создать безопасные условия труда для персонала. Измерение массовых концентраций алкилкарбонатов в воздухе

рабочей зоны⁵ регламентируют несколько нормативных документов, где в качестве калибраторов предлагается использовать метрологически не охарактеризованные чистые вещества российского и зарубежного производства.

Важность и актуальность данных измерительных задач обусловили необходимость разработки СО для метрологического обеспечения измерений содержания пяти приоритетных алкилкарбонатов в воздухе рабочей зоны и других вероятных объектах контроля. Наличие таких СО гарантирует точность измерений, сопоставимость получаемых результатов и выполнение требований 102-ФЗ⁶ в целом.

В рамках данного исследования рассмотрены основные аспекты разработки СО состава чистых веществ пяти приоритетных алкилкарбонатов и СО состава многокомпонентного

⁴ СанПиН 1.2.3685–21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: 1.2. Общие вопросы. Гигиена, токсикология, санитария: санитарные правила и нормы.

⁵ МУК 4.1.2530–09 Измерение массовых концентраций диметилкарбоната (ДМК) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии». МУК 4.1.1742–03 «Измерение массовых концентраций диэтилкарбоната (диэтилового эфира угольной кислоты) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии. МУК 4.1.2534–09 Измерение массовых концентраций этиленкарбоната (эк, 1,3-диоксолан-2-она) в воздухе рабочей зоны методом газовой хроматографии.

⁶ Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Государственной Думой 11 июня 2008 г., одобрен Советом Федерации Федерального Собрания Российской Федерации 18 июня 2008 г.

раствора алкилкарбонатов для калибровки (градуировки) аналитического оборудования и контроля качества результатов измерений при определении содержания алкилкарбонатов в различных объектах анализа.

Материалы и методы

Оборудование

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании, входящем в состав ГЭТ 208-2024⁷.

Реактивы

В качестве материалов-кандидатов СО были выбраны ЧВ алкилкарбонаты (диметилкарбонат, метилэтилкарбонат, этиленкарбонат, диэтилкарбонат, пропиленкарбонат) с массовой долей ОК не менее 99,2 %.

Для приготовления СО состава многокомпонентного раствора использовали метанол квалификации «х. ч.» по ГОСТ 6995–77⁸, предварительно проверенный на отсутствие встречаемых примесей – целевых алкилкарбонатов.

Методы исследования

Исследования идентичности ОК и идентификация примесных компонентов были выполнены на ГХ–МС Agilent 7890B/5977B, оснащенном хроматографической колонкой Rtx-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм / 30 m × 25 mm × 0,25 μm).

Чистоту целевых алкилкарбонатов определяли по формуле «100 % минус сумма примесей»^{9, 10}, в соответствии с международно

признанным косвенным методом массового баланса. Для измерений содержания примесных компонентов (РС, воды, ЛОС, НС) в чистых веществах выбирали релевантные аналитические методы.

Поскольку алкилкарбонаты относятся к веществам, пригодным к очистке методом перегонки (возгонки) при атмосферном и/или пониженном давлении, для определения массовой доли примесей РС и ЛОС использовали алгоритм, предложенный в [3] и адаптированный для группы алкилкарбонатов.

Содержание РС и ЛОС измеряли методом ГХ–МС по многоуровневой градуировочной характеристике. В качестве калибраторов использовали близкие по химической структуре к определяемым примесным соединениям вещества для минимизации возможных различий в факторах отклика примеси и калибратора. Условия выполнения измерений приведены в табл. 2.

Измерение массовой доли воды выполняли методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру, титратор Mettler Toledo C30, с использованием базовых настроек прибора. Навеску чистого вещества (масса навески – от 0,9 до 1,1 г) дозировали напрямую в ячейку титратора.

Массовую долю примесей НС определяли гравиметрическим методом на весах специального класса точности Mettler Toledo XP105 DR по разности масс кварцевого бюкса до и после прокаливании. Результат относили к массе навески чистого вещества, которая составляла около 4 г.

СО состава алкилкарбонатов были использованы в качестве исходных веществ для приготовления материала СО состава многокомпонентного раствора алкилкарбонатов в метаноле. Раствор готовили объемно-весовым методом, аттестованное значение (массовую концентрацию индивидуальных алкилкарбонатов в растворе) устанавливали по экспериментально-расчетной процедуре приготовления.

В рамках установления метрологических характеристик СО были исследованы однородность и стабильность материала СО.

www.nist.gov/publications/methods-si-value-assignment-purity-organic-compounds-iupac-technical-report [Accessed 24 December 2024].

⁷ ГЭТ 208-2024 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.

⁸ ГОСТ 6995–77 Реактивы. Метанол-яд. Технические условия.

⁹ Duewer D., Parriss R., White E., May W., Elbaum H. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. Published: September 2004. NIST SP: Special Publication. https://tsapps.nist.gov/publication/get_pdf.cfm?pub_id=901295 [Accessed 24 December 2024].

¹⁰ Duewer D. L., Lippa K., Lang B., Toman B., Nelson M., Pratt K. W. et al. Methods for the SI value assignment of the purity of organic compounds (IUPAC Technical Report). Published: January 18, 2023. <https://www.nist.gov/publications/methods-si-value-assignment-purity-organic-compounds-iupac-technical-report>

Таблица 2. Условия выполнения измерений содержания примесей ЛОС и РС в алкилкарбонатах

Table 2. Conditions for measuring the content of VOC and RC impurities in alkyl carbonates

Хроматограф	
Колонка	Rtx-5MS (30 м × 0,25 мм × 0,25 мкм / 30 m × 25 mm × 25 μm)
Температура инжектора	280 °C
Режим газа-носителя (гелия)	Постоянный поток (Constant Flow)
Расход газа-носителя	1 см ³ /мин
Режим ввода пробы	С делением потока 1/100 (Split)
Температурная программа термостата колонки	40 °C (10 мин) – 10 °C/мин – 290 °C (5 мин)
Объем пробы	1 мм ³
Масс-спектрометр	
Температура ионного источника	230 °C
Температура квадруполя	150 °C
Энергия ионизирующих электронов	70 ЭВ
Режим регистрации	TIC m/z 33–350
Фактор усиления (gain factor)	1–5

Результаты и обсуждение

Основой обеспечения прослеживаемости в органическом анализе являются чистые органические вещества метрологического назначения, представляющие собой образцы высокой чистоты с аттестованным (сертифицированным) значением содержания основного компонента. Таким образом, первый и обязательный этап формирования цепочки метрологической прослеживаемости – детальное исследование чистого вещества с целью его аттестации/сертификации [4].

Определение метрологических характеристик СО состава алкилкарбонатов. Метод ГХ–МС с применением библиотек масс-спектров NIST или Wiley и хроматографических индексов удерживания широко используется для идентификации различных органических веществ¹¹ [5, 6] в силу своей надежности и технологичности. Масс-спектры электронной

ионизации и индексы удерживания целевых алкилкарбонатов зарегистрированы в базе данных NIST 14, поэтому представлялось целесообразным выполнить подтверждение идентичности основного компонента в чистых веществах и идентификацию сопутствующих органических примесей методом ГХ–МС.

В качестве достаточных критериев идентификации принимали совпадение масс-спектров с библиотечными – не менее 75 % и отклонение индексов удерживания – не более 5 единиц. Пример подтверждения идентичности ОК в ЧВ диэтилкарбонате представлен на рис. 1. Типичная масс-хроматограмма ЧВ алкилкарбонатов (на примере диэтилкарбоната) приведена на рис. 2.

Во всех исследованных ЧВ алкилкарбонатах зарегистрированы характерные примеси, наличие которых обусловлено технологией производства (спирты, сложные эфиры кислот, изомерные алкилкарбонаты и их гомологи). На рис. 2 видно: в диэтилкарбонате обнаружены примеси двух алкилкарбонатов, этилбутирата и глицериновой кислоты.

¹¹ Лебедев А. Т. Масс-спектрометрия в органической химии. Издание второе, переработанное и дополненное. М. : Техносфера, 2015. 704 с.

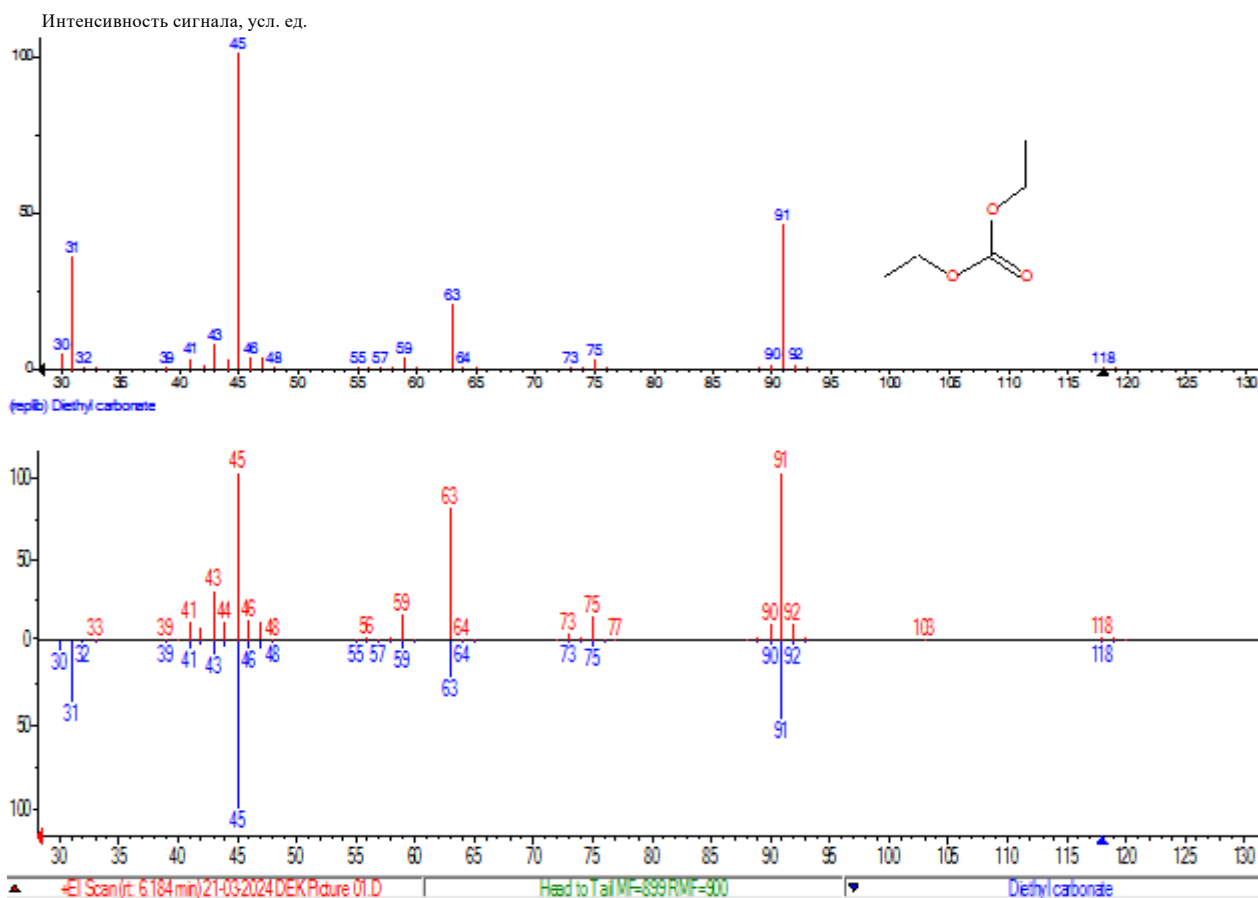


Рис. 1. Масс-спектр исследуемого чистого вещества диэтилкарбоната (а), сравнение рабочего (вверху) и библиотечного (внизу) масс-спектров (б)

Fig. 1. Mass spectrum of the identified substance (a) and comparison of the mass spectra of the identified substance (up) and the library (down) substance (b)

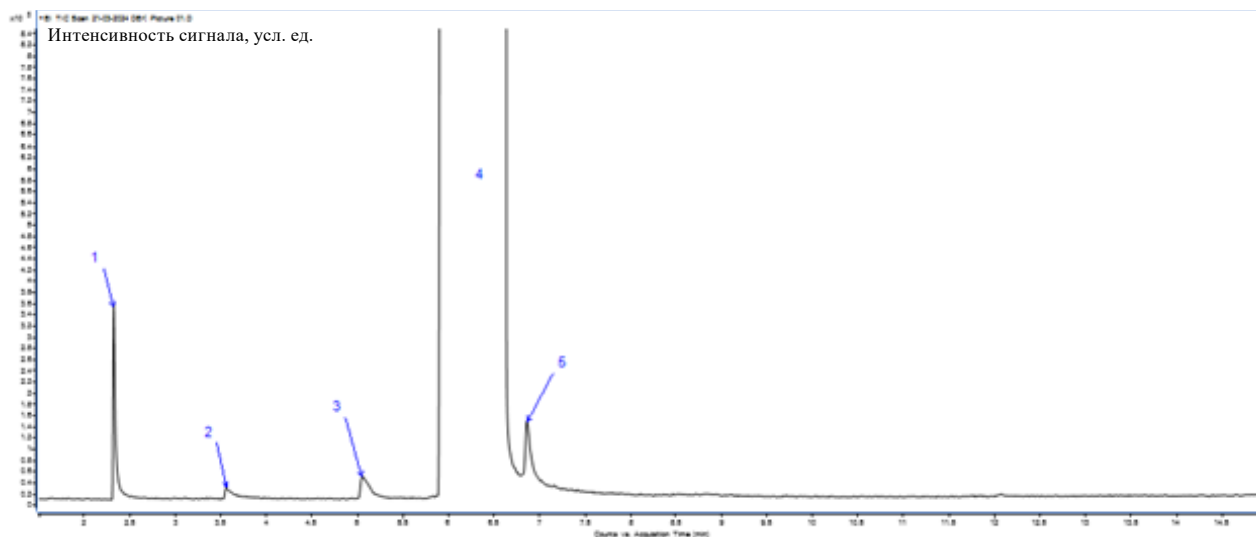


Рис. 2. Масс-хроматограмма чистого вещества диэтилкарбоната: 1 – диметилкарбонат; 2 – этилметилкарбонат; 3 – глицириновая кислота; 4 – диэтилкарбонат; 5 – этилбутират

Fig. 2. Mass chromatogram of a solution of diethyl carbonate in methanol: 1 – dimethyl carbonate; 2 – ethyl methyl carbonate; 3 – glyceric acid; 4 – diethyl carbonate; 5 – ethyl butyrate

На следующем этапе было необходимо выбрать оптимальный способ обработки полученных хроматографических данных: определить перечень калибрантов и алгоритм расчета содержания примесных компонентов. При выборе учитывали уровень содержания примеси и доступность аутентичного вещества¹². Если аутентичный калибрант отсутствовал, подходящий компонент для измерений массовой доли той или иной примеси выбирали, исходя из однотипности химической природы веществ для уменьшения неопределенности, связанной с различием в факторах отклика измеряемой примеси и выбранного калибранта [7]. Учитывали также, что технологический процесс серийного производства СО нецелесообразно дополнять новыми составляющими, если этого можно избежать.

¹² Илларионова Е. А., Сыроватский И. П. Основы метода масс-спектрометрии. Практическое применение метода: учебное пособие. Иркутск : Иркутский государственный медицинский университет, 2021. 49 с.

В этой связи для измерений массовой доли диметилкарбоната, этилметилкарбоната и диэтилкарбоната использовали аутентичные калибранты – соответствующие алкилкарбонаты. Содержание этилбутирата и глицериновой кислоты измеряли по фактору отклика основного компонента – диэтилкарбоната. Такой выбор обусловлен в первом случае химической схожестью соединений (бутират и карбонат – сложные эфиры, производные карбоновых кислот), и в обоих случаях позволяет оптимизировать процесс аттестации СО в режиме серийного производства. При этом, неопределенность, связанная с различием в факторах отклика обнаруженных примесей и калибрантов, была учтена в качестве дополнительного вклада в относительную суммарную стандартную неопределенность измерений массовой доли примесей РС и ЛОС: для этилбутирата такой вклад составил 17,6 %, для глицериновой кислоты – 29,6 %.

В табл. 3 обобщены результаты измерений содержания групп примесей в чистых веществах алкилкарбонатах.

Таблица 3. Массовая доля примесей в алкилкарбонатах

Table 3. Mass fraction of impurities in alkyl carbonates

Алкилкарбонаты	Группы примесей	Массовая доля, %	Суммарная стандартная неопределенность, %
Диметилкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,008 9	0,001 8
	Вода	0,025 0	0,000 5
	НП	менее 0,010	0,006
Диэтилкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,048	0,009 6
	Вода	0,022 9	0,000 4
	НП	менее 0,01	0,006
Этилметилкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,41	0,081
	Вода	0,055	0,001
	НП	менее 0,01	0,006
Этиленкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,028	0,005 6
	Вода	0,040	0,000 8
	НП	менее 0,01	0,006
Пропиленкарбонат	Сумма ЛОС и РС	0,037	0,007 4
	Вода	0,035	0,000 6
	НП	менее 0,01	0,006

Чистые вещества были расфасованы: диметилкарбонат, диэтилкарбонат, этилметилкарбонат, пропиленкарбонат – в ампулы из прозрачного стекла; этиленкарбонат – во флаконы из темного стекла с винтовой крышкой. Исследования однородности и стабильности материала СО были выполнены в соответствии с положениями ГОСТ ISO Guide 35–2015¹³. В качестве индикатора выбрали сумму примесей РС и ЛОС, обнаруженных в материале СО.

Учитывая рекомендованный диапазон температур хранения СО, исследование стабильности проводили при опорной температуре +4 °С и температуре испытаний +64 °С. По результатам исследований установлен срок годности СО – 3 года.

Пример бюджета неопределенности значения аттестованной характеристики СО на примере диэтилкарбоната – табл. 4. Метрологические характеристики опытных партий СО – табл. 5.

Разработка и определение метрологических характеристик СО состава многокомпонентного раствора алкилкарбонатов. Материал СО готовили объемно-весовым методом. В качестве исходных веществ использовали СО состава алкилкарбонатов и метанол. Массовую концентрацию алкилкарбонатов в метаноле устанавливали по расчетно-экспериментальной

¹³ ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

процедуре приготовления с учетом массовой доли ОК в ЧВ.

Специфика приготовления многокомпонентных растворов требует отдельного внимания к номенклатуре и содержанию встречаемых примесей в растворителе и исходных веществах.

Процедура контроля пригодности растворителя как часть рутинной практики не вызывает вопросов. Сложности с исходными веществами возникают, когда ЧВ является одновременно основным и примесным компонентом, что ожидается для соединений одного гомологического ряда. Например, как на рис. 2, в ЧВ диэтилкарбонате содержатся примеси гомологов – диметилкарбоната и этилметилкарбоната. Такая ситуация характерна для большинства алкилкарбонатов и может привести к искажению значения аттестованных характеристик СО.

По этой причине в рамках создания СО разработана методика измерений массовой доли примесей алкилкарбонатов в чистых веществах алкилкарбонатах, в соответствии с которой установлено перекрестное содержание аналитов друг в друге в диапазоне от 0,001 до 1 % с относительной расширенной неопределенностью 20 % (табл. 6).

Результаты измерений (табл. 6) были учтены при расчете массовой концентрации алкилкарбонатов в метаноле. В бюджет неопределенности были включены вклады, связанные с наличием перекрестных примесей в материале СО.

Таблица 4. Бюджет неопределенности измерений аттестованной характеристики СО состава диэтилкарбоната

Table 4. Uncertainty budget of measurements of certified characteristic of the diethyl carbonate CRM

№	Источник неопределенности	Тип оценки	Стандартная неопределенность, (вклад) %
1	Характеризация материала СО	А, В	0,011
2	Неоднородность СО	А	0,005 0
3	Нестабильность СО	А	0,003 7
Суммарная стандартная неопределенность, $u_c(w_B)$			0,012 6
Расширенная неопределенность ($k = 2$), $U(w_B) = 2 \times u_c(w_B)$			0,025
Принято			0,04

Таблица 5. Метрологические характеристики опытной партии СО состава алкилкарбонатов

Table 5. Metrological characteristics of the pilot batch of alkyl carbonate composition CRM

Утвержденные типы СО, сведения о которых содержатся во ФГИС «Аршин»	Аттестованная характеристика – массовая доля ОК, %	Расширенная неопределенность аттестованного значения (при $P = 0,95$, $k = 2$), %
ГСО 12544–2024 СО состава диметилкарбоната (дмКб-ВНИИМ)	99,97	0,02
ГСО 12545–2024 СО состава диэтилкарбоната (дэКб-ВНИИМ)	99,93	0,04
ГСО 12546–2024 СО состава пропиленкарбоната (пнКб-ВНИИМ)	99,93	0,04
ГСО 12547–2024 СО состава этиленкарбоната (энКб-ВНИИМ)	99,93	0,04
ГСО 12548–2024 СО состава этилметилкарбоната (эмКб-ВНИИМ)	99,54	0,23

Таблица 6. Результаты исследований алкилкарбонатов на перекрестные примеси

Table 5. Results of studies of alkyl carbonates for cross-contaminants

Наименование компонента	Массовая доля компонента, %				
	Диметилкарбонат	Диэтилкарбонат	Этилметилкарбонат	Этиленкарбонат	Пропиленкарбонат
Диметилкарбонат	–	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Диэтилкарбонат	0,025	–	0,005 3	< 0,001	< 0,001
Этилметилкарбонат	0,24	0,026	–	0,028	< 0,001
Этиленкарбонат	< 0,001	< 0,001	< 0,001	–	< 0,001
Пропиленкарбонат	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	–

Материал СО многокомпонентного раствора был расфасован в ампулы из прозрачного стекла, исследован на однородность и стабильность в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35–2015 и признан однородным и стабильным в выбранных условиях хранения – от +4 до +6 °С в границах установленного срока годности – 3 года. Стабильность материала СО исследовали изохронным методом при температурах +4 и +54 °С.

Вклады от характеристики, неоднородности и нестабильности алкилкарбонатов в растворе были установлены отдельно для каждого компонента, а затем, в целях унификации процесса серийного производства СО, приняты

одинаковыми и равными максимальным значениям, полученным в ходе исследований: вклад от характеристики СО (u_{har}) – 0,09 %; вклад от неоднородности СО (u_h) – 0,43 %; вклад от нестабильности СО (u_{stab}) – 0,51 %.

В табл. 7 представлен бюджет неопределенности аттестованных характеристик СО состава раствора алкилкарбонатов на примере диэтилкарбоната.

Из табл. 7 видно, что вклады от неоднородности и нестабильности в 4–5 раз превышают вклад от характеристики материала СО. Такая ситуация вполне предсказуема для СО состава растворов, аттестованная характеристика которых определена гравиметрически,

Таблица 7. Бюджет неопределенности аттестованных характеристик СО состава раствора алкилкарбонатов

Table 7. Uncertainty budget of certified characteristics of the alkyl carbonate solution CRM

№	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
1	Характеризация СО, u_{har}	A, B	0,09
2	Неоднородность материала СО, u_h	A	0,43
3	Нестабильность СО, u_{stab}	A	0,51
Относительная суммарная стандартная неопределенность, $u_c(\rho_{комп})$			0,67
Относительная расширенная неопределенность ($k = 2$), $U(\rho_{комп})$			1,34
Принято			1,5

а гомогенность и стабильность исследованы с применением аналитических методов. Фактически представленные данные не указывают на вероятную неоднородность и/или нестабильность материала СО, а демонстрируют метрологические характеристики выбранного метода исследований, в нашем случае – метода ГХ–МС [8]. Более того, следуя положениям ГОСТ ISO Guide 35–2015, мы были вынуждены дважды учесть вклад аналитического метода: как результат исследований однородности и как результат исследований стабильности СО. Таким образом, относительная

неопределенность аттестованной характеристики СО состава раствора определено завышена, по крайней мере, в 1,5 раза.

СО состава раствора алкилкарбонатов зарегистрирован в ФИФ ОЕИ под номером ГСО 12745–2024 (5К6-ВНИИМ). Метрологические характеристики опытной партии СО обобщены в табл. 8.

Заключение

Анализ опыта сотрудничества с компаниями-производителями ЛИА, информации из открытых литературных источников

Таблица 8. Метрологические характеристики опытной партии ГСО 12745–2024

Table 8. Metrological characteristics of the pilot batch of GSO 12745–2024

Наименование аттестованной характеристики, единицы измерений	Аттестованное значение	Границы относительной погрешности аттестованного значения СО, $\pm \delta$, % (при $P = 0,95$)	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО, U , % (при $k = 2$ и $P = 0,95$)
массовая концентрация диметилкарбоната, мг/см ³	2,01	1,5	1,5
массовая концентрация диэтилкарбоната, мг/см ³	2,00	1,5	1,5
массовая концентрация этилметилкарбоната, мг/см ³	1,99	1,5	1,5
массовая концентрация этиленкарбоната, мг/см ³	1,99	1,5	1,5
массовая концентрация пропиленкарбоната, мг/см ³	2,00	1,5	1,5

и российских нормативных документов выявил необходимость разработки референтных материалов для измерений содержания алкилкарбонатов в различных природных и промышленных объектах.

В результате описанных в статье исследований разработаны пять новых типов СО состава чистых веществ алкилкарбонатов, которые необходимы в рамках производственного контроля исходных веществ и готовой продукции внутри технологического процесса изготовления ЛИА и при испытаниях ЛИА в штатных и нештатных режимах эксплуатации. Также создан СО состава многокомпонентного раствора алкилкарбонатов, который представляет практический интерес для гигиенического контроля воздуха рабочей зоны и экологического мониторинга различных объектов окружающей среды.

Представленные в ФИФ ОЕИ разработанные СО утвержденного типа метрологически прослеживаются к эталону соответствующей единицы величины – ГЭТ 208-2024 «Государственный первичный эталон в области органического анализа».

Описанные в статье исследования позволили создать унифицированный алгоритм определения чистоты чистых веществ алкилкарбонатов, который может быть использован в будущем для прочих гомологов и конгенов группы. Разработанная и документированная в форме методики процедура измерений содержания перекрестных примесей в чистых веществах была успешно опробована и реализована при изготовлении других многокомпонентных растворов, например, СО состава растворов ароматических углеводородов.

Благодарности: Авторы выражают благодарность участвовавшим в исследованиях старшим научным сотрудникам научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» Л. О. Метельковой и А. Ю. Ивановой.

Acknowledgments: The authors express their gratitude to the senior researchers of the Research Department of State Standards in the Field of Organic and Inorganic Analysis of

the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology Metelkova L. O. and Ivanova A. Y. who participated in the research.

Вклад авторов: Все авторы внесли вклад в концепцию и дизайн исследования. Крылов А. И. – разработка концепции исследований, общее руководство проведением работ; Михеева А. Ю. – курирование данных, проверка и редактирование текста рукописи, формулировка выводов; Будко А. Г. – работа с источниками литературы, написание и редактирование рукописи; Спирин С. В. – разработка методологии, проведение исследовательских работ, обработка экспериментальных данных, подготовка визуальных материалов.

Contribution of the authors: All authors contributed to the concept and design of the study. Krylov A. I. – development of the research concept, general supervision of the work; Mikheeva A. Yu. – data curation, checking and editing the text, formulating conclusions; Budko A. G. – work with literature sources, writing and editing the article; Spirin S. V. – development of the methodology, research work, processing experimental data, preparing visual materials.

Финансирование: Работа выполнена в рамках ГК № 120–38/2023 от 17.05.2023 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»).

Funding: The work was carried out within the Government Contract No. 120–38/2023 dated 17.05.2023 for the implementation of experimental design work on the 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” code of the Development Work “SUVERENITET”.

Конфликт интересов: Крылов А. И. является членом редакционного совета журнала «Эталон. Стандартные образцы», но не имеет

никакого отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Conflict of interest: Krylov A. I. is a member of the Editorial Board of the journal

„Measurement Standards. Reference Materials”, but this has nothing to do with the decision to publish this article. The article has undergone the peer review procedure adopted by the journal. The authors are employees of the journal founder. However, the authors were guided by reasons of the scientific value of the obtained material and declare the impartiality of the assessment of the obtained data. The authors declare no other conflicts of interest.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Потребность и потенциал импортозамещения стандартных образцов в Российской Федерации: анализ данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений / А. Н. Паньков [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2024. Т. 20, № 1. С. 47–58. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
2. Ярмоленко О. В., Юдина А. В., Игнатова А. А. Современное состояние и перспективы развития жидких электролитных систем для литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, № 4. С. 155–195.
3. Михеева А. Ю., Крылов А. И., Будко А. Г. Алгоритм определения чистоты органических веществ, пригодных к выделению или очистке методом перегонки // Эталоны. Стандартные образцы. 2022. Т. 18, № 2. С. 4–18. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>
4. Крылов А. И., Михеева А. Ю., Ткаченко И. Ю. Контроль органических компонентов. Обеспечение прослеживаемости результатов измерений // Контроль качества продукции. 2017. № 11. С. 12–17.
5. Гладилович В. Д., Подольская Е. П. Возможности применения метода ГХ–МС (обзор) // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 4. С. 36–49.
6. 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://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.3.003>
7. Михеева А. Ю. Измерение чистоты органических веществ: общие подходы и разработка оптимальной процедуры исследований чистого органического вещества // Измерительная техника. 2024. Т. 73, № 8. С. 56–68. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-8-56-68>
8. Будко А. Г. Метрологическое обеспечение измерений содержания приоритетных ксенобиотиков (фталатов) в природных и промышленных объектах : спец. 05.11.15. «Метрология и метрологическое обеспечение» : автореферат дисс. на соискание ученой степени канд. техн. наук / А. Г. Будко; ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Санкт-Петербург, 2024. Место защиты ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». URL: <https://www.vniim.ru/dissert.html> (дата обращения: 15.01.2025).

REFERENCES

1. Pankov A. N., Zyryanova I. N., Kremleva O. N., Volodina E. M., Fokina D. P., Suslova V. V. The need and potential for import substitution of reference materials in the Russian Federation: analysis of data from the federal information fund for ensuring the uniformity of measurements. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(1):47–58. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
2. Yarmolenko O. V., Yudina A. V., Ignatova A. A. The state-of-the-art and prospects for the development of electrolyte systems for lithium power sources. *Electrochemical energy*. 2016;16(4):155–195. (In Russ.). <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-4-155-195>
3. Mikheeva A. Y., Krylov A. I., Budko A. G. An algorithm for determining the purity of organic substances suitable for separation or purification by distillation. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2022;18(2):5–18. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2022-18-2-5-18>
4. Krylov A. I., Mikheeva A. Y., Tkachenko I. Y. Control of organic components. Ensuring traceability of measurement results. *Product quality control*. 2017;11:12–17. (In Russ.).
5. Gladilovich V. D., Podolskaya E. P. Possibilities of using the GC–MS method (review). *Scientific instrumentation*. 2010;20(4):36–49. (In Russ.).
6. 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://doi.org/10.15826/analitika.2020.24.3.003>

7. Mikheeva A. Yu. Measuring the purity of organic chemicals: general approaches and development of an appropriate procedure for research of pure organic chemicals. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2024;73(8):56–68. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-8-56-68>
8. Budko A. G. Metrological support for measurements of the content of priority xenobiotics (phthalates) in natural and industrial objects. PhD (Eng.). sci. diss., VNIIM. Available at: <https://www.vniim.ru/dissert.html> [Accessed 15 January 2025]. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Спирин Сергей Владимирович – и. о. руководителя лаборатории органического анализа научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: s.v.spirin@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4405-4777>

Будко Александра Германовна – научный сотрудник отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
Россия, 190005, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: a.g.budko@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

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. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: may@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1032-5653>

Sergey V. Spirin – Acting Head of the Laboratory of Organic Analysis of the Research Department of State Standards in the field of Organic and Inorganic Analysis, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: s.v.spirin@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-4405-4777>

Alexandra G. Budko – Researcher of the Department of State Measurement Standards in the field of Organic and Inorganic Analysis, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovskiy ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: a.g.budko@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0002-4288-2916>

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.86:543.612

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-45-60>



Разработка стандартных образцов состава растворов олова, селена и сурьмы

Е. В. ВострокнUTOва  , А. С. Ивлева, П. В. Мигаль , Е. П. Собина 

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

 vostroknutovaev@uniim.ru

Аннотация: В статье описана работа по созданию стандартных образцов состава растворов олова, селена и сурьмы, представляющих собой растворы чистых олова, селена и сурьмы в минеральных кислотах, расфасованные в полимерные флаконы. Разработка стандартных образцов проведена в несколько этапов: приготовление растворов из чистых веществ и их фасовка, определение аттестованного значения и оценка однородности, исследование стабильности стандартных образцов. Аттестованные характеристики стандартных образцов «массовая доля» и «массовая концентрация» элемента установлены методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с применением оборудования из состава Государственного вторичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах ГВЭТ 196–1. Разработанные стандартные образцы внесены в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в виде наборов ГСО 12278-2023/ГСО 12281-2023, ГСО 12703-2024/ГСО 12706-2024, ГСО 12707-2024/ГСО 12710-2024, каждый из которых состоит из четырех типов, отличающихся значением аттестованных характеристик.

Ключевые слова: стандартные образцы состава растворов, олово, селен, сурьма, массовая доля, массовая концентрация, прослеживаемость аттестованных значений, метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой

Принятые сокращения: СО – стандартный образец; ЭС – эталон сравнения; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Для цитирования: Разработка стандартных образцов состава растворов олова, селена и сурьмы / Е. В. ВострокнUTOва [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 45–60. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-45-60>

Статья поступила в редакцию 31.03.2025; одобрена после рецензирования 15.05.2025; принята к публикации 25.06.2025.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Development of Reference Materials of Tin, Selenium and Antimony Solutions

Elena V. Vostroknutova  , Anastasiya S. Ivleva, Pavel V. Migal , Egor P. Sobina 

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

 vostroknutovaev@uniim.ru

Abstract: The article describes the work on creating reference materials for the composition of tin, selenium and antimony solutions, which are solutions of pure tin, selenium and antimony in mineral acids packaged in polymer bottles. The development of reference materials was carried out in several stages: preparation of solutions from pure substances and their packaging, determination of the certified value and homogeneity assessment, and stability testing of reference materials. The certified characteristics of the reference materials “mass fraction” and “mass concentration of an element” were established by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma using equipment of the State Secondary Standard for Units of Mass Fraction and Mass (Molar) Concentration of Metals in Liquid and Solid Substances and Materials GVET 196–1. The developed reference materials have been entered into the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements in the form of sets of GSO 12278-2023/GSO 12281-2023, GSO 12703-2024/GSO 12706-2024, GSO 12707-2024/GSO 12710-2024, each of which consists of four types differing in the value of certified characteristics.

Keywords: reference materials of solution composition, tin, selenium, antimony, mass fraction, mass concentration, traceability of certified values, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry method

Abbreviations used: RM – reference material; CS – comparison standard; FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements.

For citation: Vostroknutova E. V., Ivleva A. S., Migal P. V., Sobina E. P. Development of reference materials of tin, selenium and antimony solutions. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):45–60. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-45-60>

The article was submitted 31.03.2025; approved after reviewing 15.05.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

Олово, селен и сурьма служат основой для создания разнообразных материалов, необходимых для наукоемких отраслей промышленности.

Олово входит в число наиболее древних среди используемых человечеством металлов и в настоящее время считается «критическим металлом»¹. Олово применяется в производстве

сверхпроводящих магнитов, жидкокристаллических дисплеев, конструкционных материалов в аэрокосмической и автомобильной промышленности, служит сырьем для изготовления интегральных схем на основе кремния, лазеров на основе кремния, германия и олова [1–3]. Определение содержания и изотопного состава олова в природных материалах является инструментом для реконструкции эволюции флюидов или определения петрологических источников и процессов [4]. Кроме того, олово востребовано в металлургии, производстве полупроводниковых изделий, антикоррозионных

¹ Еремин Н. И. Стратегическое, дефицитное и критическое минеральное сырье: интерактивное учебно-методическое пособие. Издание сетевого распространения. М. : «КДУ», 2020.

покрытий, для обработки оптических стекол, а также во многих других областях [5–7].

Уникальные свойства селена делают его незаменимым в различных областях промышленности. Композиционные материалы на основе селена служат для создания химических источников тока [8]. Сплавы на основе селена – перспективная основа производства термоэлементов и полупроводников [9]. Селен входит в группу биологически важных микроэлементов – участников метаболических, биофизических и энергетических реакций, обеспечивающих жизнеспособность и функции клеток, тканей, органов и организма в целом [10–12]. Многочисленные исследования посвящены изучению биодоступных материалов для восполнения дефицита селена в организме человека и животных, в том числе при борьбе с различными заболеваниями. Однако установлена токсичность высоких концентраций селена [13].

Сурьма является важным и стратегическим металлом благодаря своей превосходной электропроводности и стабильности при комнатной температуре, что делает ее чрезвычайно универсальной как в промышленном, так и в повседневном применении [14]. Сурьма и ее соединения входят в состав катализаторов, солнечных элементов, фотодетекторов, электродов аккумуляторных батарей и устройств памяти [15].

Технологические процессы переработки олова, селена и сурьмы сопровождаются контролем сырья, продуктов и отходов производства, мониторингом объектов окружающей среды. Контроль, заключающийся в измерении содержания элементов в исследуемых объектах, организован с применением соответствующих СО, позволяющих оценить правильность, достоверность полученных результатов и обеспечить их прослеживаемость к государственным первичным эталонам соответствующих единиц величин.

ФИФ ОЕИ содержит сведения о СО состава растворов ионов олова (ГСО 7776-2000, ГСО 7238-96/7240-96), ионов селена (ГСО 7779-2000, ГСО 7340-96/7342-96) и ионов сурьмы (ГСО 8402-2003, ГСО 7203-95/7204-95)²,

предназначенных в качестве основы для сравнения при решении различных аналитических задач в науке и промышленности. Представленные действующие типы СО выпускаются в стеклянных ампулах с аттестованными значениями массовой концентрации и относительной погрешностью аттестованных значений 1 %. Такие технические и метрологические характеристики СО не всегда могут удовлетворить потребности некоторых областей исследований, особенно связанных с анализом высокочистых веществ и применением высокочувствительных методов. Как отмечено в работе [16], существующие СО имеют некоторые ограничения, связанные с невозможностью использования гравиметрического метода приготовления градуировочных растворов без предварительного определения плотности растворов, с накоплением в материале СО примесей из стекла, что особенно оказывает влияние при использовании СО в высокочувствительном методе масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Кроме того, относительная погрешность аттестованного значения СО 1 % не позволяет применять такие СО для высокоточных измерений, погрешность которых менее 1 %.

fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392183 (дата обращения: 28.02.2025).

ГСО 7238-96/7240-96 Стандартный образец состава водных растворов ионов олова (IV). Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392571> (дата обращения: 28.02.2025).

ГСО 7779-2000 Стандартный образец состава раствора ионов селена. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392181> (дата обращения: 28.02.2025).

ГСО 7340-96/7342-96 Стандартный образец состава водных растворов ионов селена (IV). Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392500> (дата обращения: 28.02.2025).

ГСО 8402-2003 Стандартный образец состава раствора ионов сурьмы (III). Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391779> (дата обращения: 28.02.2025).

ГСО 7203-95/7204-95 Стандартный образец состава водных растворов ионов сурьмы (III). Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392585> (дата обращения: 28.02.2025).

² ГСО 7776-2000 Стандартный образец состава раствора ионов олова (IV). Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392183>

Актуальность описанного в статье исследования, результатом которого стало создание альтернативных СО, лишенных перечисленных выше ограничений, объясняется острой потребностью потребителя иметь широкий арсенал СО, оптимальных по своим характеристикам для решения различных аналитических задач.

Цель исследования – разработать СО состава растворов олова, селена и сурьмы с установленными значениями относительной погрешности и относительной расширенной неопределенности аттестованных значений менее 1 % и прослеживаемых к единицам SI.

Задачи исследования:

- приготовление растворов олова, селена и сурьмы;
- характеристика и оценка однородности материала СО;
- исследование стабильности материала СО.

Материалы и методы

Исследуемыми материалами – кандидатами в СО – являлись растворы, приготовленные из чистых олова, селена и сурьмы с массовой долей основного компонента не менее 99,7 % и минеральных кислот.

Для растворения и приготовления растворов применялись соляная кислота квалификации «ос. ч.» ГОСТ 14261–77³, азотная кислота квалификации «ос. ч.» ГОСТ 11125–84⁴. Кислоты перед применением были очищены методом суббойлерной дистилляции с помощью системы очистки кислот Distillacid BSB-939-IR. Для приготовления раствора сурьмы использовалась винная кислота квалификации «ч. д. а.» ГОСТ 5817–77⁵.

Вода для приготовления растворов готовилась с помощью комбинированной мембранной установки ДВС–М/1Н-2 для очистки воды.

Поверхность исходного материала металлического олова подвергалась очистке путем травления в растворе соляной кислоты (1:1), затем промывке в деионизованной воде и сушке в токе аргона. Навески исходных чистых олова,

селена и сурьмы взвешивали на весах лабораторных XP Analytical XP205 (Mettler-Toledo AG, Швейцария). Растворы взвешивали на весах MC-6100 (A&D Company Ltd., Япония).

Растворение навесок олова, селена и сурьмы проводилось во фторопластовых колбах объемом 100 см³. Для приготовления растворов использовались полимерные флаконы объемом 500, 1 000 см³ с закручивающимися крышками.

Измерения массовой доли элементов в исследуемых материалах проводились на установке, реализующей метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, из состава Государственного вторичного эталона ГВЭТ 196-1⁶. Установка представляет собой атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima 7300 DV (Perkin Elmer, США), оснащенный фторопластовой циклонной распылительной камерой объемом 50 см³. Диапазон воспроизводимых значений массовой доли элементов с помощью эталона ГВЭТ 196-1 составляет от $1 \cdot 10^{-4}$ до 6 %, диапазон воспроизводимых значений массовой концентрации – от $1 \cdot 10^{-4}$ до 6 г/дм³. Относительная стандартная неопределенность типа А воспроизведения единиц массовой доли и массовой концентрации элементов в жидких веществах составляет от 0,001 до 1,0 %. Относительная стандартная неопределенность типа В воспроизведения единиц массовой доли и массовой концентрации металлов в жидких веществах составляет

$$\frac{U_a}{k} = (1,001...7) \%, \quad (1)$$

где U_a – относительная расширенная неопределенность эталона сравнения с коэффициентом охвата k , с помощью которого производится передача единиц массовой доли и массовой концентрации, %.

Приведем условия проведения измерений (табл. 1).

При проведении исследований использовались эталоны сравнения высокочистых олова, селена и сурьмы, представляющие собой

³ ГОСТ 14261–77 Кислота соляная особой чистоты. Технические условия.

⁴ ГОСТ 11125–84 Кислота азотная особой чистоты.

⁵ ГОСТ 5817–77 Реактивы. Кислота винная. Технические условия.

⁶ ГВЭТ 176-1-2010 Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в твердых и жидких веществах и материалах на основе объемного титриметрического метода анализа.

Таблица 1. Параметры измерений атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой

Table 1. Measurement parameters of an inductively coupled plasma atomic emission spectrometer

Наименование параметра	Значение параметра
Мощность плазмы, Вт	1 300
Скорость потока аргона через внешнюю трубку горелки, дм ³ /мин	15
Скорость потока аргона через распылитель, дм ³ /мин	0,80
Скорость потока вспомогательного газа, дм ³ /мин	0,20
Скорость потока раствора, см ³ /мин	1,5

чистые вещества с точно известной массовой долей основного компонента, измеренной по схеме «100 минус сумма примесей» [17, 18]:

– эталон сравнения олова высокой чистоты ЭС-1.3-176-058-2023-Sn с массовой долей олова $(99,996\,6 \pm 0,001\,1)\%$;

– эталон сравнения селена высокой чистоты ЭС-1.3-176-060-2024-Se с массовой долей селена $(99,991\,3 \pm 0,002\,9)\%$;

– эталон сравнения сурьмы высокой чистоты ЭС-1.3-176-061-2024-Sb с массовой долей сурьмы $(99,983 \pm 0,011)\%$.

Растворы, приготовленные из эталонов сравнения высокочистых олова, селена и сурьмы, использовались как основа для сравнения и передачи единицы величины «массовая доля» исследуемым растворам материала СО.

Измерения атмосферного давления проводились с помощью датчика давления мембранно-емкостного «Баратрон 690A13TRA» (MKS Instruments, Германия). Температура окружающей среды и относительная влажность измерены с помощью термогигрометра CENTER313 (CENTER Technology Corp., Тайвань).

Измерения плотности полученных растворов проводились с помощью измерителя плотности жидкостей вибрационного ВИП-2МР (ООО «Термекс», Россия).

Результаты и обсуждение

Приготовление растворов олова, селена и сурьмы

Олово растворяли в растворе соляной кислоты (1:1), селен – в азотной кислоте (1:1), сурьму – в азотной кислоте (1:1) с добавлением

винной кислоты в соотношении (1:5) к навеске сурьмы. Полученные растворы количественно переносили в полимерные флаконы и доводили до необходимой массы 2-процентным раствором азотной кислоты. Таким образом были приготовлены исходные растворы олова, селена и сурьмы с массовой долей основного компонента 10 000 мг/дм³, 1 000 мг/дм³. Растворы с массовой долей 100 мг/дм³ и 10 мг/дм³ были приготовлены разбавлением исходных растворов 10 000 мг/дм³ и 1 000 мг/дм³ соответственно гравиметрическим методом.

Для фасовки полученных растворов использовали полимерные (HDPE) флаконы номинальным объемом 30 см³. Таким образом было приготовлено по 4 партии каждого элемента с номинальным значением массовой доли (массовой концентрации) олова, селена и сурьмы 10 000 мг/дм³ (10 000 мг/дм³), 1 000 мг/дм³ (1 000 мг/дм³), 100 мг/дм³ (100 мг/дм³), 10 мг/дм³ (100 мг/дм³), 10 мг/дм³ (10 мг/дм³) в количестве 20 экземпляров каждой партии.

Характеризация и оценка однородности материала СО

Для характеристики материала СО от каждой партии СО было отобрано по 5 экземпляров. В каждом экземпляре проведены измерения массовой доли основного компонента методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на установке из состава Государственного вторичного эталона ГВЭТ 196-1 [19]. Суть метода измерений массовой доли элементов состояла в многократных компаративных измерениях

относительной интенсивности определяемого элемента и внутреннего стандарта в исследуемом растворе и растворе ЭС высокочистых олова, селена и сурьмы [18]. Используемая в данном исследовании концепция применения ЭС для передачи единицы величины «массовая доля компонента» описана в работе [20].

Растворы ЭС олова, селена и сурьмы были приготовлены гравиметрическим методом. Массы навесок ЭС были определены методом точного взвешивания по схеме «АВВА» с учетом поправки на выталкивающую силу. Массовую долю элемента в растворе ЭС ($w_{\text{ЭС}}$) определяли по формуле

$$w_{\text{ЭС}} = K_{\text{stab}} \cdot K_{\text{homo}} \cdot K_{\text{evap}} \cdot \left(w_{\text{blank}} + \frac{m_n \cdot w \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_r} - 1 \right)}{m_r \cdot \left(\frac{\rho_a}{\rho_n} - 1 \right)} \right), \quad (2)$$

где w – массовая доля основного компонента в ЭС, млн⁻¹; ρ_a , ρ_r , ρ_n – плотности воздуха, раствора и эталона сравнения соответственно, кг/м³; m_n – масса навески ЭС, полученная методом точного взвешивания по схеме «АВВА», г; m_r – масса раствора, г; w_{blank} – массовая доля

компонента в холостой пробе, млн⁻¹; K_{stab} , K_{homo} , K_{evap} – коэффициенты, связанные с временной стабильностью, однородностью и возможным испарением раствора эталона сравнения в процессе приготовления соответственно (в расчетах принимаются равными 1; их неопределенности устанавливаются экспериментально).

Приведем типичный бюджет неопределенности массовой доли элемента в растворе ЭС на примере раствора олова (табл. 2).

Растворы для измерений были приготовлены в полимерных пробирках объемом 50 см³ гравиметрическим методом. Приведем соотношение массовых долей измеряемых элементов и внутренних стандартов и соответствующие линии эмиссии (табл. 3).

Для каждого исследуемого раствора элемента была приготовлена холостая проба, содержащая все компоненты раствора, за исключением исходных чистых олова, селена и сурьмы.

Оценка аттестованного значения в каждом отобранном экземпляре СО была получена по формуле (3) [18]:

$$w_{\text{СО}} = w_{\text{ЭС}} \cdot \frac{m_{\text{ЭС}}}{m_{\text{СО}}} \cdot \frac{m_{\text{IntSt.CO}}}{m_{\text{IntSt.ЭС}}} \cdot \frac{I_{\text{Analyte.CO}}}{I_{\text{Analyte.ЭС}}} \cdot \frac{I_{\text{IntSt.ЭС}}}{I_{\text{IntSt.CO}}} \cdot K, \quad (3)$$

Таблица 2. Бюджет неопределенности массовой доли олова в растворе эталона сравнения

Table 2. Uncertainty budget of the mass fraction of tin in the solution of the reference standard

Источник	Значение	u_i	Ед. изм.	c_i	$u_i c_i$	$u_i^2 c_i^2$, %
w	999 966	6	млн ⁻¹	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,056	4,9
m_n	2,493 98	0,000 06	г	$4,0 \cdot 10^3$	0,240	19,1
m_r	248,261	0,017	г	40	0,680	59,9
ρ_a	1,163	0,008	кг/м ³	8,2	0,066	5,8
ρ_n	7 300	250	кг/м ³	$2,1 \cdot 10^{-4}$	0,053	4,6
ρ_r	1 057	4	кг/м ³	$-1,0 \cdot 10^{-2}$	0,040	3,5
w_{blank}	0	0,000 5	млн ⁻¹	1	0,000 5	0,0
K_{homo}	1	0,000 1	млн ⁻¹	1	0,000 1	0,0
K_{stab}	1	0,000 33	млн ⁻¹	1	0,000 3	0,0
K_{evap}	1	0,000 1	млн ⁻¹	1	0,000 1	0,0
$w_{\text{ЭС}}$	10 036,2	—	млн ⁻¹			
Стандартная неопределенность массовой доли олова в растворе ЭС, $u_c(w_{\text{ЭС}})$, млн ⁻¹						0,77

Таблица 3. Параметры измерений массовой доли олова, селена и сурьмы в материалах СО

Table 3. Measurement parameters of the mass fraction of tin, selenium and antimony in RMs

Аналит	Параметры измерений
Sn	Sn 283.998 нм / In 325.609 нм; 20 млн ⁻¹ /10 млн ⁻¹
Se	Se 203.985 нм / Sc 361.383 нм; 50 млн ⁻¹ /0.2 млн ⁻¹
Sb	Sb 217.582 нм / Sc 361.383 нм; 20 млн ⁻¹ /0.2 млн ⁻¹

где w_{CO} – массовая доля элемента в материале СО, млн⁻¹; $w_{ЭС}$ – массовая доля элемента в растворе ЭС, млн⁻¹; $m_{ЭС}$ – масса раствора ЭС, г; m_{CO} – масса раствора СО, г; $m_{IntSt.ЭС}$ – масса внутреннего стандарта в растворе ЭС, г; $m_{IntSt.CO}$ – масса внутреннего стандарта в растворе СО, г; $I_{Analyte.ЭС}$, $I_{Analyte.CO}$ – интенсивности эмиссии элемента в растворе ЭС и СО соответственно, мВ · нм; $I_{IntSt.ЭС}$ – интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе ЭС, мВ · нм; $I_{IntSt.CO}$ – интенсивность эмиссии внутреннего стандарта в растворе СО, мВ · нм; K – эмпирический коэффициент, учитывающий отклонение процедуры компаративных измерений от оптимальных значений.

Оптимальными условиями проведения компаративных измерений является равенство интенсивностей исследуемого элемента и внутреннего стандарта в растворе. Однако на практике этого добиться трудно. Определение коэффициента K и его оценка влияния на результат

измерений проведена в работе [20], где сделан вывод: при отличии в интенсивностях эмиссии $I_{Analyte.ЭС}$ и $I_{Analyte.CO}$ не более чем на 5 % значение коэффициента K принимают равным 1.

Таким образом были получены результаты измерений массовой доли олова, селена, сурьмы в каждом отобранном для исследования экземпляре СО, которые использовались для оценки однородности материала СО.

Приведем типичный бюджет неопределенности характеристики материала СО на примере СО состава раствора олова с номинальным значением массовой доли 10 000 млн⁻¹ (табл. 4).

Исследование однородности проведено согласно ГОСТ ISO Guide 35⁷ методом однофакторного дисперсионного анализа, а также в соответствии с алгоритмами, описанными

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

Таблица 4. Бюджет неопределенности характеристики материала СО состава раствора олова с номинальным значением массовой доли 10 000 млн⁻¹

Table 4. Uncertainty budget for characterization of the RM for the composition of a tin solution with a nominal mass fraction of 10,000 ppm

Источник	Значение	u_i	Ед. изм.	c_i	$u_i^2 c_i^2$	$u_i^2 c_i^2$, %
$w_{ЭС}$	10 036,2	0,74	млн ⁻¹	0,99	0,54	3,4
$m_{ЭС}$	2,502 58	0,00020	г	$4,0 \cdot 10^3$	0,63	4,0
m_{CO}	2,507 71	0,00020	г	$4,0 \cdot 10^3$	0,64	4,0
$m_{IntSt.ЭС}$	20,038 65	0,00020	г	-498	0,01	0,1
$m_{IntSt.CO}$	20,022 06	0,00020	г	498	0,01	0,0
$I_{Analyte.ЭС}$	1 016 680	4058	мВ · нм	$-3,1 \cdot 10^{-4}$	1,58	10,0
$I_{Analyte.CO}$	1 012 576	4261	мВ · нм	$5,5 \cdot 10^{-4}$	5,49	34,7
$I_{IntSt.ЭС}$	1 005 723	3984	мВ · нм	$3,2 \cdot 10^{-4}$	1,63	10,3

Окончание табл. 4

End of Table 4

Источник	Значение	u_i	Ед. изм.	c_i	$u_i^2 c_i^2$	$u_i^2 c_i^2, \%$
$I_{IntSt.CO}$	1 005 373	3984	мВ · нм	$-5,4 \cdot 10^{-4}$	4,63	29,2
w_{CO}	9 970,48	0,56	млн ⁻¹	1	0,31	2,0
K	1	$6 \cdot 10^{-5}$	1	$9,97 \cdot 10^3$	0,36	2,3
Стандартная неопределенность типа А, u_A , млн ⁻¹						3,69
Стандартная неопределенность типа В, u_B , млн ⁻¹						1,48
Суммарная стандартная неопределенность характеристики, u_{char} , млн ⁻¹						3,98
Расширенная неопределенность характеристики при коэффициенте охвата $k = 2$, $U(w_{CO})$, млн ⁻¹						7,96
Относительная расширенная неопределенность характеристики при коэффициенте охвата $k = 2$						0,08

в работе [21]. Приведем типичные экспериментальные данные и результаты расчета стандартной неопределенности от неоднородности на примере СО состава раствора олова с номинальным значением массовой доли 10 000 млн⁻¹ (табл. 5).

Стандартная неопределенность аттестованного значения СО от неоднородности материала СО учитывалась при оценке расширенной неопределенности аттестованных значений СО.

Исследование стабильности материала СО

Исследование стабильности СО проведено в соответствии с ГОСТ ISO Guide 35 методом ускоренного старения. Для расчета стандартной неопределенности от нестабильности использовали алгоритм, описанный в работе [22]. От каждой партии СО были отобраны по 5 экземпляров, которые хранились при температуре $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$. Каждые 9 суток перемещали по одному экземпляру СО в стандартные условия хранения. По истечении 45 суток проводили измерения массовой доли элементов во всех экземплярах СО, как описано выше, — методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Приведем типичные экспериментальные данные и результаты расчета стандартной неопределенности аттестованных значений СО от нестабильности на примере СО состава раствора

сурьмы с номинальным значением массовой доли 10 000 млн⁻¹ (табл. 6).

Стандартная неопределенность аттестованного значения СО от нестабильности материала СО учитывалась при оценке расширенной неопределенности аттестованных значений СО.

Суммарную стандартную неопределенность аттестованного значения СО, u_c , оценивали по формуле

$$u_c = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{st}^2}, \quad (4)$$

где u_{char} — стандартная неопределенность от характеристики СО, млн⁻¹; u_h — стандартная неопределенность от неоднородности СО, млн⁻¹; u_{st} — стандартная неопределенность от нестабильности СО, млн⁻¹.

Расширенную неопределенность аттестованного значения СО, U , и относительную расширенную неопределенность аттестованного значения СО, U_o , рассчитывали по формулам

$$U = k \cdot u_c, \quad (5)$$

$$U_o = \frac{U}{A} \cdot 100, \quad (6)$$

где k — коэффициент охвата, численно равный 2 при $P = 0,95$; A — аттестованное значение СО, млн⁻¹.

Приведем в качестве примера полный бюджет неопределенности аттестованного значения

Таблица 5. Результаты оценки однородности материала СО состава раствора олова с номинальным значением массовой доли 10 000 млн⁻¹

Table 5. Results of the homogeneity assessment of the RM for the composition of the tin solution with a nominal mass fraction of 10,000 ppm

Номер пробы	Результаты измерений, млн ⁻¹					Среднее значение, млн ⁻¹
	1	2	3	4	5	
1	10 006,9	9 988,3	9 987,7	9 991,5	10 001,4	9 995,18
2	10 006,7	9 987,4	9 959,2	9 991,5	9 980,4	9 985,1
3	9 984,7	9 988,1	10 014,5	10 007,1	9 976,5	9 994,2
4	9 988,7	9 969,0	9 963,3	9 998,8	9 994,7	9 982,9
5	9 998,8	9 990,9	10 001,7	9 995,1	10 002,7	9 997,8
Аттестованное значение массовой доли, млн ⁻¹						9 991
Сумма квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы (SS_c), млн ⁻¹						3 614
Сумма квадратов отклонений средних результатов для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов (SS_n), млн ⁻¹						948,9
Средние квадраты отклонений результатов измерений от средних значений: – между пробами ($\overline{SS}_n$), млн ⁻¹ – для каждой пробы ($\overline{SS}_c$), млн ⁻¹						237 181
Стандартная неопределенность аттестованного значения СО от неоднородности, u_h , млн ⁻¹						10,0
Относительная стандартная неопределенность аттестованного значения СО от неоднородности, %						0,10

Таблица 6. Результаты оценки стабильности материала СО состава раствора сурьмы с номинальным значением массовой доли 10 000 млн⁻¹

Table 6. Results of the stability assessment of the RM for the composition of the antimony solution with a nominal mass fraction of 10,000 ppm

Дата	Время изохронного старения, сутки	Моделируемый период, месяц	Результаты измерений массовой доли, млн ⁻¹
11.07.2024	0	0,00	9 991,0
19.07.2024	8	4,27	9 993,2
29.07.2024	18	9,60	9 997,3
07.08.2024	28	14,93	10 002,0
16.08.2024	36	19,20	10 011,3

Окончание табл. 6

End of Table 6

Дата	Время изохронного старения, сутки	Моделируемый период, месяц	Результаты измерений массовой доли, млн ⁻¹
25.08.2024	45	24,00	10 017,5
СКО погрешностей регрессии $S(\epsilon)$, млн ⁻¹			2,599
Число степеней свободы $N-2$			4
Коэффициент Стьюдента t			2,776
Оценка СКО линии регрессии $S(\hat{X}(\tau))$, млн ⁻¹			1,867
Целевое значение срока годности, мес.			24
Стандартная неопределенность аттестованного значения СО от нестабильности, u_{st} , млн ⁻¹			15,8
Относительная стандартная неопределенность аттестованного значения СО от нестабильности, %			0,16

СО состава раствора сурьмы с номинальным значением массовой доли 10 000 млн⁻¹ (табл. 7).

В ходе проведенного исследования были разработаны СО состава растворов олова, селена и сурьмы, представляющие собой наборы из 4 типов с номинальным аттестованным значением массовой доли

и массовой концентрации элементов 10 млн⁻¹ (мг/дм³), 100 млн⁻¹ (мг/дм³), 1 000 млн⁻¹ (мг/дм³), 10 000 млн⁻¹ (мг/дм³). СО утвержденного типа внесены в ФИФ ОЕИ под номерами ГСО 12278-2023/ГСО 12281-2023 (олово), ГСО 12703-2024/ГСО 12706-2024 (селен), ГСО 12707-2024/ГСО 12710-2024 (сурьма).

Таблица 7. Бюджет неопределенности аттестованного значения СО состава раствора сурьмы с номинальным значением массовой 10 000 млн⁻¹

Table 7. Uncertainty budget of the certified value of the RM for the composition of the antimony solution with a nominal mass value of 10,000 ppm

Характеристика	Значение
Стандартная неопределенность характеристики, u_{char} , млн ⁻¹	4,27
Стандартная неопределенность аттестованного значения СО от нестабильности, u_{st} , млн ⁻¹	15,8
Стандартная неопределенность аттестованного значения СО от неоднородности, u_h , млн ⁻¹	10,0
Аттестованное значение массовой доли сурьмы, млн ⁻¹	9 991
Суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения массовой доли сурьмы, u_c , млн ⁻¹	19
Расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли сурьмы, U , ($k = 2$; $P = 0,95$), млн ⁻¹	38
Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения массовой доли сурьмы, U_o , ($k = 2$; $P = 0,95$), %	0,38

Приведем метрологические характеристики разработанных СО (табл. 8).

Закключение

В статье аргументированно доказано, что разработанные СО в два раза

превосходят по точности существующие аналоги. Аттестованные значения массовой доли и массовой концентрации элементов позволяют расширить область применения СО и использовать гравиметрический метод приготовления градуировочных растворов без

Таблица 8. Метрологические характеристики СО утвержденного типа

Table 8. Metrological characteristics of CRMs

Номер ГСО	Аттестуемая характеристика	Ед. изм.	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Границы допускаемых значений относительной погрешности ($P = 0,95$), %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности ($k = 2$; $P = 0,95$), %
ГСО 12278–2023 ГСО 12279–2023 ГСО 12280–2023 ГСО 12281–2023	Массовая доля олова	млн ⁻¹	8–12 80–120 800–1 200 8 000–12 000	$\pm 0,5$	0,5
ГСО 12278–2023 ГСО 12279–2023 ГСО 12280–2023 ГСО 12281–2023	Массовая концентрация олова	мг/дм ³	8–12 80–120 800–1 200 8 000–12 000	$\pm 0,5$	0,5
ГСО 12703–2024 ГСО 12704–2024 ГСО 12705–2024 ГСО 12706–2024	Массовая доля селена	млн ⁻¹	8–12 80–120 800–1 200 8 000–12 000	$\pm 0,5$	0,5
ГСО 12703–2024 ГСО 12704–2024 ГСО 12705–2024 ГСО 12706–2024	Массовая концентрация селена	мг/дм ³	8–12 80–120 800–1 200 8 000–12 000	$\pm 0,5$	0,5
ГСО 12707–2024 ГСО 12708–2024 ГСО 12709–2024 ГСО 12710–2024	Массовая доля сурьмы	млн ⁻¹	8–12 80–120 800–1 200 8 000–12 000	$\pm 0,5$	0,5
ГСО 12707–2024 ГСО 12708–2024 ГСО 12709–2024 ГСО 12710–2024	Массовая концентрация сурьмы	мг/дм ³	8–12 80–120 800–1 200 8 000–12 000	$\pm 0,5$	0,5

предварительного определения плотности растворов. Используемые в качестве упаковки полимерные флаконы не вносят дополнительных примесей в раствор СО, что позволяет их использовать для высокочувствительных методов, например, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Авторы статьи делают акцент на клиентоориентированности описанного исследования. Так, наборы СО с различными аттестованными значениями потребителю удобны для определения олова, селена и сурьмы:

- как примесных элементов, например, в объектах окружающей среды, продуктах питания и сырье для их производства, сельскохозяйственных культурах и других средах;

- как основных компонентов, например, в продуктах металлургических производств, полупроводниковых материалах, антикоррозионных покрытиях, катализаторах и многих других.

Предназначение рассмотренных в статье СО:

- хранение и передача единиц «массовая доля компонента», «массовая концентрация компонента»;

- аттестация методик измерений;

- контроль точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации олова, селена и сурьмы;

- калибровка и поверка средств измерений, аттестации эталонов единиц величин;

- установление и контроль стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений;

- контроль метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа...

...и другие виды метрологического контроля.

Прослеживаемость аттестованных значений СО к единицам «массовая доля компонента», «массовая концентрация компонента», воспроизводимым ГЭТ 176 Государственным первичным эталоном единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии обеспечена проведением прямых измерений

на ГВЭТ 196–1 Государственном вторичном эталоне единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых материалах.

Вклад соавторов: ВострокнUTOва Е. В. – курирование исследования, обработка экспериментальных данных, работа с источниками литературы, написание чернового варианта статьи; Ивлева А. С. – проведение измерений, получение экспериментальных данных; Мигаль П. В. – разработка концепции применения эталонов сравнения высокочистых веществ для передачи единицы величины «массовая доля компонента» стандартным образцам растворов и обеспечения прослеживаемости аттестованных значений к первичному эталону; Собина Е. П. – руководство исследованием.

Contribution of the authors: Vostroknutova E. V. – supervision of the study, processing of experimental data, work with literature sources, writing a draft version of the article. Ivleva A. S. – conducting measurements, obtaining experimental data. Migal P. V. – development of the concept of using comparison standards of high-purity substances to transfer the measurement unit “mass fraction of a component” to reference materials of solutions and ensuring traceability of certified values to the primary standard. Sobina E. P. – research management.

Конфликт интересов: Автор Собина Е. П. является членом редакционной коллегии журнала «Эталон. Стандартные образцы», но не имеет никакого отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования. Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Conflict of interest: Egor P. Sobina is a member of the Editorial Board of the journal “Measurement Standards. Reference Materials”, but this has nothing to do with the decision to publish this article. The article has undergone the peer review procedure adopted by the journal.

The authors are employees of the journal founder. However, the authors were guided by reasons of the scientific value of the obtained material and declare the impartiality of the assessment of the obtained data. The authors declare no other conflicts of interest.

Финансирование: Работа выполнена в рамках ГК № 120–38/2023 от 17.05.2023 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»).

Funding: The work was carried out within the Government Contract No. 120–38/2023 dated 17.05.2023 for the implementation of experimental design work on the 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” code of the Development Work “SUVERENITET”.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. High-precision double-spike Sn isotope analysis of geological materials by MC–ICP–MS / J.-X. She [et al.] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2023. Vol. 38. P. 142–155. <https://doi.org/10.1039/D2JA00339B>
2. Effect of Sn addition on microstructure and mechanical properties of sintered Ti2AlNb-based alloys / Z. Li [et al.] // Materials. 2025. Vol. 8, Iss. 3. P. 715. <https://doi.org/10.3390/ma18030715>
3. Light emission of Sn/Ge MQW pin diodes on Si / M. Oehme [et al.] // ECS Transactions. 2024. Vol. 114, Iss. 2. P. 155–163. <https://doi.org/10.1149/11402.0155ecst>
4. A high-temperature sintered cassiterite reference material for in situ determination of Sn isotope ratios / D. Zhang [et al.] // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2023. Vol. 38. P. 204–211. <https://doi.org/10.1039/D2JA00362G>
5. Кузьмар И. И., Гульва Д. Ю., Кушнер Л. К. Начальные стадии электрокристаллизации покрытий оловом и сплавами олово-медь и олово-медь-ультрадисперсный алмаз // Доклады Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники. 2024. Т. 22, № 5. С. 26–32. <https://doi.org/10.35596/1729-7648-2024-22-5-26-32>
6. Пожидаева С. Д., Агеева Л. С., Иванов А. М. Металлическое олово как реагент в получении основных и средних солей олова (II) и олова (IV) // Пром-Инжиниринг : Труды III Международной научно-технической конференции, С.-Петербург – Челябинск – Новочеркасск – Владивосток, 16–19 мая 2017 года. С.-Петербург – Челябинск – Новочеркасск – Владивосток : Издательский центр ЮУрГУ, 2017. С. 106–111.
7. Никулкина В. П., Бокштейн Б. С. Исследование объемной и зернограничной диффузии олова в сплавах медь-олово // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2020. Т. 84, № 7. С. 1040–1043. <https://doi.org/10.31857/S0367676520070224>
8. Морачевский А. Г. Системы литий-селен и натрий-селен: термодинамические свойства и перспективы применения в химических источниках тока (обзор) // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, № 7. С. 846–856.
9. Арсланов Д. Э., Махмудов М. А. Возможности использования жидких полупроводниковых систем германий-селен, сурьма-селен и германий-селен, висмут-селен в качестве высокотемпературных термосопротивлений // Неделя науки – 2015 : Сборник тезисов докладов XXXVI Итоговой научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет», Махачкала, 21–25 апреля 2015 года / Под ред. Т. А. Исмаилова. Махачкала : Издательство КИТ, 2015. С. 280–281.
10. Варламова Е. Г. Микроэлемент селен: уникальные свойства, встречаемость в природе, ключевые функции селен-содержащих соединений, роль в здоровье: монография. Москва : РУСАЙНС, 2018. 88 с.
11. Полубояринов П. А., Елистратов Д. Г., Швец В. И. Метаболизм и механизм токсичности селенсодержащих препаратов, используемых для коррекции дефицита микроэлемента селена // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14, № 1. С. 5–24. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-5-24>
12. Kaniowska L. V. Selenium, a trace element, and possibilities of its application in pathology of internal organs // Colloquium-journal. 2024. Iss. 12–1(171). P. 9–12. <https://doi.org/10.24412/2520-6990-2023-12171-9-12>
13. The relationship between selenium and viral / J. Li [et al.] // Interdisciplinary Medicine. 2025. Vol. 3, Iss. 2. P. 1–15. <https://doi.org/10.1002/INMD.20240074>
14. A summary of smelting and secondary recovery process of antimony / K. Liang [et al.] // JOM. 2025. Vol. 77. P. 2666–2683. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-07115-y>
15. Wu L., Tan C.-H., Ye X. Applications of antimony in catalysis // ACS Organic & Inorganic Au. 2025. Vol. 5, Iss. 1. P. 13–25. <https://doi.org/10.1021/acsorginorgau.4c00072>

16. Разработка и испытания стандартного образца массовой доли никеля (II) в растворе / П. В. Мигаль [и др.] // Стандартные образцы. 2013. № 3. С. 39–44.
17. К вопросу о применении чистых неорганических веществ в метрологии аналитических измерений / С. В. Медведевских [и др.] // Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 58–67.
18. Конопелько Л. А., Мигаль П. В., Собина Е. П. Разработка эталонов сравнения в виде металлов высокой чистоты // Стандартные образцы. 2019. Т. 15, № 2. С. 15–24. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24>
19. Государственный вторичный эталон единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации металлов в жидких и твердых веществах и материалах / Е. М. Горбунова [и др.] // Измерительная техника. 2013. № 7. С. 11–13.
20. Мигаль П. В. Разработка и исследования эталонов сравнения в виде чистых металлов (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) для повышения точности характеристики стандартных образцов растворов химических элементов : специальность 05.11.15 «Метрология и метрологическое обеспечение» : дисс. ... канд. техн. наук / Мигаль П. В.; УНИИМ. Екатеринбург, 2019. 133 с. Место защиты: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева. URL: <https://www.vniim.ru/files/diss-migal-1.pdf> (дата обращения: 15.01.2025).
21. Алгоритмы оценивания однородности стандартных образцов состава и свойств дисперсных и монокристаллических материалов / Е. П. Собина [и др.] // Эталон. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 3. С. 77–91. <https://doi.org/10.20915/2077.1177.2023.19.3-77-91>
22. Об оценке стабильности стандартных образцов / П. В. Мигаль [и др.] // Эталон. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 3. С. 65–75. <https://doi.org/10.20915/2077.1177.2023.19.3-65-75>

REFERENCES

1. She J.-X., Li W., An S., Cai Y. High-precision double-spike Sn isotope analysis of geological materials by MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2023;38:42–155. <https://doi.org/10.1039/D2JA00339B>
2. Li Z., Zhang Y., Yan X., Xia G., Yu Q., Li X. et al. Effect of Sn addition on microstructure and mechanical properties of sintered Ti2AlNb-Based alloys. *Materials*. 2025;8(3):715. <https://doi.org/10.3390/ma18030715>
3. Oehme M., Hack M., Starz L., Darwish H., Spieth C., Schaefer S. C. et al. Light emission of Sn/Ge MQW pin diodes on Si. *ECS Transactions*. 2024;114(2):155–163. <https://doi.org/10.1149/11402.0155ecst>
4. Zhang D., Bao Z., Liu P., Brüggemann G., Yang W., Chen K. et al. A high-temperature sintered cassiterite reference material for in situ determination of Sn isotope ratios. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 2023;38:204–211. <https://doi.org/10.1039/D2JA00362G>
5. Kuzmar I. I., Gulpa D. Y., Kushner L. K. Initial stages of electrocrystallization of coatings with tin and tin-copper and tin-copper-ultradisperse diamond alloys. *Doklady BGUIR*. 2024;22(5):26–32. (In Russ.). <https://doi.org/10.35596/1729-7648-2024-22-5-26-32>
6. Pozhidaeva S. D., Ageeva L. S., Ivanov A. M. The metallic tin as a reagent in the preparation of normal and basic salts of tin (II) and tin (IV). In: *Prom-Engineering: Proceedings of the III international scientific and technical conference*, 16–19 May 2017, St. Petersburg-Chelyabinsk-Novocherkassk-Vladivostok. St. Petersburg-Chelyabinsk-Novocherkassk-Vladivostok: Izdatel'skii tsentr IuUrGU, 2017. pp. 106–111. (In Russ.).
7. Nikulkina V. P., Bokshstein B. S. Investigating bulk and grain boundary diffusion of tin in copper–tin alloys. *Izvestiya Rossiiskoi Akademii Nauk. Seriya Fizicheskaya*. 2020;84(7):1040–1043. (In Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0367676520070224>
8. Morachevskii A. G. Lithium–selenium and sodium–selenium systems: thermodynamic properties and prospects for use in chemical current sources. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 2016;89(7):846–856. (In Russ.).
9. Arslanov D. E., Makhmudov M. A. Possibilities of using liquid semiconductor systems germanium–selenium, antimony–selenium and germanium–selenium, bismuth–selenium as high-temperature thermal resistors. In: *Science Week – 2015: Collection of abstracts of reports of the XXXVI final scientific and technical conference of teachers, staff, graduate students and students of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Dagestan State Technical University”*, 21–25 April 2015, Makhachkala. Makhachkala: Izdatelstvo KIT; 2015. P. 280–281. (In Russ.).
10. Varlamova E. G. Microelement selenium: unique properties, occurrence in nature, key functions of selenium-containing compounds, role in health: monograph. Moscow: RUSAINS; 2018. 88 p. (In Russ.).
11. Poluboyarinov P. A., Elistratov D. G., Shvets V. I. Metabolism and mechanism of toxicity of selenium-containing supplements used for optimizing human selenium status. *Fine Chemical Technologies*. 2019;14(1):5–24. (In Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-1-5-24>
12. Kaniovskaya L. V. Selenium, a trace element, and possibilities of its application in pathology of internal organs. *Colloquium-Journal*. 2024;(12–1(171)):9–12. <https://doi.org/10.24412/2520-6990-2023-12171-9-12>
13. Li J., Lai J., Zeng Y., Zhu B., Li Y. The relationship between selenium and viral. *Interdisciplinary Medicine*. 2025;3(2):1–15. <https://doi.org/10.1002/INMD.20240074>

14. Liang K., Ma B., An Y., Zhang Y., Chen Y., Wang C. A summary of smelting and secondary recovery process of antimony. *JOM*. 2025;77:2666–2683. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-07115-y>
15. Wu L., Tan C.-H., Ye X. Applications of antimony in catalysis. *ACS Organic & Inorganic Au*. 2025;5(1):13–25. <https://doi.org/10.1021/acsorginorgau.4c00072>
16. Migal P. V., Gorbunova E. M., Sobina E. P., Tabatchikova T. N. Development and testing of a reference material of nickel (II) mass fraction in solution. *Reference Materials*. 2013;(3):39–44. (In Russ.).
17. Medvedevskikh S. V., Sobina E. P., Migal P. V., Goryaeva L. I., Gorbunova E. M., Tabatchikova T. N. et al. On the use of pure inorganic substances in metrology of analytical measurements. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2014;(3):58–67. (In Russ.).
18. Konopelko L. A., Migal P. V., Sobina E. P. Development of transfer measurement standards in the form of high-purity metals. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2019;15(2):15–24. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-15-24>
19. Gorbunova E. M., Goryaeva L. I., Medvedevskikh S. V., Migal P. V., Paneva V. I., Sobina E. P. et al. National secondary standard for the units of mass fraction and mass (molar) concentration of metals in liquids and solid substances and materials. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2013;56(7):743–746. (In Russ.).
20. Migal P. V. Development and research of comparison standards in the form of pure metals (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) to improve the accuracy of characterization of standard samples of solutions of chemical elements Cand. Sci. (Eng.) sci. diss., VNIIM. Available at: <https://www.vniim.ru/files/diss-migal-1.pdf>. [Accessed: 15 January 2025]. (In Russ.).
21. Sobina E. P., Aronov P. M., Migal P. V., Kremleva O. N., Studenok V. V., Firsanov V. A. et al. Algorithms for homogeneity testing of reference materials of dispersed and solid materials. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(3):77–91. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-77-91>
22. Migal P. V., Sobina E. P., Aronov P. M., Kremleva O. N., Studenok V. V., Firsanov V. A. et al. On the stability testing of reference materials. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(3):65–75. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-65-75>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Вострокнутова Елена Владимировна – заместитель заведующего лабораторией метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: VostroknutovaEV@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4336-4800>

Ивлева Анастасия Сергеевна – инженер лаборатории метрологического обеспечения наноиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: IvlevaAS@uniim.ru

Мигаль Павел Вячеславович – канд. техн. наук, заместитель директора филиала по науке УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», заведующий лабораторией математического моделирования измерительных процессов и систем
620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: mig@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1951-9868>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Elena V. Vostroknutova – Deputy Head of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: VostroknutovaEV@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4336-4800>

Anastasiya S. Ivleva – Engineer of the Laboratory for Metrological Assurance of Nano Industry, Spectral Methods of Analysis and Reference Materials, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: IvlevaAS@uniim.ru

Pavel V. Migal – Cand. Sci. (Eng.), Deputy Director of the Branch for Science, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Head of the Laboratory for Mathematical Modeling of Measuring Processes and Systems
4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: mig@uniim.ru
<https://orcid.org/0000-0003-1951-9868>

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

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

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

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 90.29.25

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-61-76>



Исследования баллонов отечественных производителей в целях разработки и выпуска эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида

А. В. Колобова  , О. В. Фатина, А. В. Мальгинов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 akol@b10.vniim.ru

Аннотация: Эталоны сравнения – стандартные образцы состава газовых смесей в баллонах под давлением, изготовленные на эталонных комплексах аппаратуры Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019, являются стандартными образцами наивысшей точности в Российской Федерации. Предназначение эталонов сравнения – передача единицы молярной доли компонентов от ГЭТ 154–2019 вторичным и разрядным рабочим эталонам, высокоточным средствам измерений; обеспечение проведения и участия в международных сличениях; реализация калибровочных и измерительных возможностей Российской Федерации.

Не будет преувеличением утверждать, что эталоны сравнения играют ключевую роль в реализации прослеживаемости и метрологического обеспечения всех газоаналитических измерений. До настоящего времени эталоны сравнения изготавливали в специализированных алюминиевых баллонах зарубежного производства, ввоз которых оказался затруднен в последнее время. С целью замещения зарубежных баллонов на баллоны отечественных производителей для изготовления высокоточных газовых смесей проведено описанное в статье исследование.

Опубликованы итоги разработки и выпуска трех типов стандартных образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида в газе-разбавителе азоте с нормированными точностными характеристиками, соответствующими статусу эталонов сравнения: ГСО 12364-2023, ГСО 12365-2023, ГСО 12366-2023.

Практическая значимость работы заключается в сохранении и усилении технологического суверенитета страны путем разработки эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей в баллонах отечественных производителей и поддержания функционирования системы метрологического обеспечения газоаналитических измерений в условиях отсутствия баллонов зарубежного производства.

Результаты исследований также могут иметь практическую ценность для производителей баллонов, заинтересованных в совершенствовании технологий производства.

Ключевые слова: газоаналитические измерения, прослеживаемость, эталон сравнения, стандартный образец, газовая смесь, баллон под давлением, алюминиевый баллон, металлокомпозитный баллон, диоксид серы, сероводород, карбонилсульфид

Принятые сокращения: ГПС – Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в газовых средах; СО – стандартный образец; ЭГС – эталонные газовые смеси.

Для цитирования: Колобова А. В., Фатина О. В., Мальгинов А. В. Исследования баллонов отечественных производителей в целях разработки и выпуска эталонов сравнения – стандартных образцов состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида // Эталон. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 61–76. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-61-76>

Статья поступила в редакцию 14.04.2025; одобрена после рецензирования 12.05.2025; принята к публикации 25.06.2025.

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Research of Cylinders of Domestic Producers for the Purpose of Development and Production of Primary Reference Materials for the Composition of Gas Mixtures Based on Sulfur Dioxide, Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide

Anna V. Kolobova  , Olga V. Fatina, Andrei V. Malginov

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

 akol@b10.vniim.ru

Abstract: Primary reference materials are reference materials for the composition of gas mixtures composition in cylinders under pressure produced on the reference equipment complexes of the State Primary Standard of Units of Mole Fraction, Mass Fraction and Mass Concentration of Components in Gas and Gas Condensate Media GET 154–2019. These primary reference materials (otherwise called transfer standards) are the highest accuracy standards in the Russian Federation. The primary reference materials are designed to transfer the unit of mole fraction of components from GET 154–2019 to secondary and other working standards, high-precision measuring instruments; to ensure the conduct of and participation in international comparisons; to implement the calibration and measurement capabilities of the Russian Federation. It would not be an exaggeration to say that primary reference materials play a key role in the implementation of traceability and metrological support for all gas analytical measurements. To date, primary reference materials were prepared in specialized aluminum cylinders of foreign production, the import of which turned out to be difficult. In order to replace foreign cylinders with cylinders of domestic producers for the production of high-precision gas mixtures, the study described in the article was conducted. The results of the development and production of three types of reference materials for the composition of gas mixtures based on sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbonyl sulfide in nitrogen diluents gas with standardized accuracy characteristics corresponding to the status of primary standards were published: GSO 12364-2023, GSO 12365-2023, GSO 12366-2023.

The practical significance of the work is to preserve and strengthen the technological sovereignty of the country by developing primary reference materials for the composition of gas mixtures in cylinders of domestic producers and maintaining the functioning of the metrological support system for gas analytical measurements in the absence of cylinders of foreign production.

The research results can be of practical value for cylinder producers interested in improving production technologies.

Keywords: gas analytical measurements, traceability, primary reference material, reference material, gas mixture, cylinder under pressure, aluminum cylinder, metal composite cylinder, sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbonyl sulfide

Abbreviations used: SVS – State Verification Schedule for Instruments Measuring the Content of Components in Gaseous Media; RM – reference material; RGM – reference gas mixtures.

For citation: Kolobova A. V., Fatina O. V., Malginov A. V. Research of cylinders of domestic producers for the purpose of development and production of primary reference materials for the composition of gas mixtures based on sulfur dioxide, hydrogen sulfide, carbonyl sulfide. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):61–76. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-61-76>

The article was submitted 14.04.2025; approved after reviewing 12.05.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

В Российской Федерации более 2 млн газо-аналитических средств измерений широко применяются в различных отраслях промышленности, включая газовую, химическую, нефтеперерабатывающую, приборостроительную, топливно-энергетическую, машиностроительную и металлургическую. Также они используются для экологического мониторинга, в сфере обеспечения безопасности и здравоохранения.

В целях метрологического обеспечения газоаналитических средств измерений Приказом Росстандарта № 2315¹ утверждена ГПС для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах, возглавляемая ГЭТ 154–2019² [1, 2].

Указанные цели реализуются при помощи нескольких тысяч рабочих эталонов, в основном – генераторов газовых смесей разных типов и более 120 000 ежегодно выпускаемых СО

состава газовых смесей в баллонах под давлением [3]. Около 20 российских компаний серийно выпускают СО состава газовых смесей в баллонах под давлением. Выпуск этих СО осуществляется на аттестованных вторичных и рабочих эталонах с установленной прослеживаемостью к ГЭТ 154–2019. Для функционирования работы вторичных и рабочих эталонов и обеспечения метрологической прослеживаемости к ГЭТ 154–2019 ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» производит порядка 350 эталонов сравнения³ в год.

До настоящего времени все эталоны сравнения изготавливались в специализированных алюминиевых баллонах, выпускаемых зарубежными производителями – мировыми лидерами по производству баллонов для эталонных газовых смесей высокой точности. Сведения о баллонах, применяемых для изготовления эталонов сравнения на ГЭТ 154–2019, приведены в табл. 1.

¹ Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания компонентов в газовых и газоконденсатных средах : Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 31 декабря 2020 года № 2315.

² ГЭТ 154–2019 Государственный первичный эталон единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах.

³ Эталоны сравнения – СО состава газовых смесей в баллонах под давлением обладают наивысшей точностью в России. Они используются для передачи единицы молярной доли компонентов от ГЭТ 154–2019 к вторичным и разрядным рабочим эталонам, высокоточным средствам измерений. Они также применяются в международных сличениях, для реализации калибровочных и измерительных возможностей России.

Таблица 1. Сведения о баллонах, применяемых для изготовления эталонов сравнения на ГЭТ 154–2019

Table 1. Information on cylinders used for the production of primary reference materials on GET 154–2019

Материал баллона	Тип покрытия внутренней поверхности баллона	Производитель	Страна-производитель
Алюминий*	без покрытия	Luxfer Gas Cylinders Ltd.	Великобритания
Алюминий*	Acilife IV**	American Air Liquide Holdings, Inc.	США
Алюминий*	Acilife IV+III**	American Air Liquide Holdings, Inc.	США
Алюминий*	Quantum**	American Air Liquide Holdings, Inc.	США
Алюминий*	Experis**	Air Products and Chemicals, Inc.	Бельгия

* Сплав на основе алюминия AA6061.

** Покрытия наносятся на баллоны Luxfer Gas Cylinders Ltd. Являются ноу-хау производителей.

Большинство типов СО состава газовых смесей в статусе эталонов сравнения изготавливаются в алюминиевых баллонах фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. (Великобритания). Указанные баллоны широко применяются в мировой практике для создания высокоточных газовых смесей. Кроме того, ведущие научные метрологические институты применяют алюминиевые баллоны фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. для изготовления СО наивысшей точности и при проведении международных сличений.

ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» имеет многолетний опыт применения и исследования таких баллонов для изготовления эталонов сравнения – СО газовых смесей различной номенклатуры и компонентного состава. Высокие точностные характеристики и стабильность газовых смесей, изготавливаемых в баллонах фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd., подтверждены результатами участия ГЭТ 154–2019 более чем в 90 международных ключевых и пилотных сличениях в области газового анализа [3] и наличием более 370 строк в международной базе данных калибровочных и измерительных возможностей Международного бюро мер и весов в категории «Газы» (по состоянию на март 2025 г.).

Для некоторых газовых смесей в зависимости от компонентного состава применяются алюминиевые баллоны с различными типами покрытий внутренней поверхности (табл. 1), что позволяет обеспечить требуемый срок годности газовой смеси.

В связи с ограничениями, которые существуют в отношении закупок алюминиевых баллонов фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd., возникла необходимость применения альтернативных баллонов для выпуска СО газовых смесей в статусе эталонов сравнения.

Цели описанного в статье исследования:

- 1) комплексный анализ алюминиевых и металлокомпозитных баллонов, которые могут быть использованы для изготовления эталонов сравнения – СО состава газовых смесей;
- 2) разработка трех типов СО состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида в газе-разбавителе азоте с нормированными точностными характеристиками, соответствующими статусу эталонов сравнения согласно ГПС.

Для достижения поставленной цели потребуется решить следующие задачи: провести анализ рынка баллонов отечественного производства; изучить физико-химические характеристики баллонов, их конструктивные особенности и эксплуатационные параметры, а также оценить их пригодность для обеспечения метрологических требований, предъявляемых к СО; провести предварительные исследования и разработать новые технологические решения по подготовке баллонов перед заполнением газовой смесью в зависимости от определяемого компонента и его содержания; провести экспериментальные исследования сорбции компонентов на внутренней поверхности баллонов

в целях оценки пригодности конкретных видов баллонов к изготовлению опытной партии СО; изготовить опытную партию СО; провести исследования стабильности СО; провести испытания в целях утверждения типа СО.

Материалы и методы

Эффекты, влияющие на стабильность газовых смесей в баллонах под давлением

Одна из основных задач при изготовлении газовых смесей – обеспечение стабильности смеси, т. е. гарантированного соответствия состава газовой смеси метрологическим характеристикам, указанным в паспорте на газовую смесь, в течение всего срока его действия. Как правило, срок годности эталонов сравнения – СО состава газовых смесей в баллонах под давлением составляет 12 месяцев. На стабильность состава газовой смеси влияют следующие эффекты, происходящие внутри баллона:

- химические реакции между компонентами газовой смеси;
- химические реакции между компонентами газовой смеси и внутренней поверхностью баллона;
- адсорбция/десорбция компонентов газовой смеси на внутренней поверхности баллона.

Перечисленные выше процессы особенно выражены в случае приготовления газовых смесей с химически активными компонентами, легко сорбируемыми компонентами, а также в случае приготовления многокомпонентных газовых смесей и смесей в диапазоне микроконцентраций.

Рассмотрим каждый из этих эффектов и возможные способы их минимизации за счет оптимального выбора материала и конструкции баллона, в котором изготавливается и хранится газовая смесь.

Компонентный состав газовой смеси должен исключать вероятность протекания химических реакций между отдельными компонентами. Данное требование обусловлено тем, что химические взаимодействия неизбежно приводят к изменению состава смеси, и этот процесс не поддается корректировке посредством внешних факторов. При определении состава газовой смеси необходимо руководствоваться

положениями ГОСТ Р 8.776–2011⁴, а также учитывать химические свойства каждого компонента.

Другим важным фактором, влияющим на стабильность состава газовой смеси, является химическое взаимодействие ее компонентов с внутренней поверхностью баллона. Для минимизации этого эффекта следует тщательно подбирать материал баллона и вентиля в зависимости от компонентного состава смеси. Выбор материала баллона должен основываться на его совместимости с компонентами смеси, при этом необходимо учитывать требования ГОСТ ISO 11114–1–2017⁵ и ГОСТ Р 8.776–2011. Аналогичные требования предъявляются и к материалу вентиля баллона.

Следует отметить, что наличие некоторых примесей, не являющихся целевыми компонентами смеси, но присутствующих в ее составе, может значительно ускорить химические реакции внутри баллона. Поэтому при производстве газовых смесей необходимо строго контролировать содержание примесей, в частности – воды и кислорода, в исходных газах, особенно в газе-разбавителе.

Кроме того следует учитывать, что активность химических реакций между компонентами смеси и внутренней поверхностью баллона зависит не только от материала баллона и вентиля, но и от качества обработки внутренней поверхности баллона, поскольку оно определяет площадь поверхности контакта компонентов с материалом баллона, и в зависимости от шероховатости эффективная площадь поверхности контакта может изменяться на порядок.

Следующим фактором, влияющим на стабильность состава газовой смеси, является адсорбция/десорбция компонентов газовой смеси на внутренней поверхности баллона. Эти процессы наиболее выражены для компонентов, имеющих сложную структуру молекулы, полярных молекул (например, воды), а также

⁴ ГОСТ Р 8.776–2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования.

⁵ ГОСТ ISO 11114–1–2017 Баллоны газовые. Совместимость материалов, из которых изготовлены баллоны и клапаны, с содержащим газом. Часть 1. Металлические материалы.

компонентов, имеющих низкое давление насыщенных паров. Адсорбция на внутренней поверхности баллона происходит за счет двух процессов:

- химической сорбции, которая приводит к формированию мономолекулярного слоя;
- физической адсорбции, способной к образованию многослойной адсорбции.

Важно, что эффекты адсорбции протекают достаточно быстро (по сравнению с химическими реакциями) и могут иметь частично обратимый характер в зависимости от давления в баллоне и температуры. Эффекты адсорбции, также как эффекты химической реакции на внутренней поверхности баллона, напрямую зависят от площади поверхности и, соответственно, от качества обработки внутренней поверхности баллона. Адсорбция компонентов газовой смеси на внутренней поверхности баллонов исследована в [4], где продемонстрировано существенно меньшее (примерно в 10 раз) влияние адсорбции/десорбции на стабильность состава газовой смеси в алюминиевых баллонах по сравнению со стальными баллонами.

Обзор материалов, конструкций и технологий изготовления баллонов

Баллоны из нержавеющей стали бывают двух видов – цельнометаллические и металлокомпозитные.

Цельнометаллические нержавеющие баллоны в зависимости от технологии изготовления бывают бесшовные (изготавливаемые из трубы методом закатки) и сварные (средняя часть, днище и горловина). В настоящее время цельнометаллические баллоны редко используются для производства и хранения газовых смесей, особенно содержащих химически активные компоненты. Причины следующие: а) низкое качество обработки внутренней поверхности бесшовных баллонов, приводящее к коррозии при контакте с агрессивными средами; б) изменение структуры материала в зонах сварных швов сварных баллонов, также способствующее развитию коррозии. Кроме того, цельнометаллические баллоны обладают значительной массой и высокой стоимостью производства.

Металлокомпозитные нержавеющие баллоны получили широкое распространение. Они

представляют собой тонкостенный внутренний лайнер из нержавеющей стали, упрочненный снаружи стекло- или углеволокном. Лайнер выполняет функцию герметизирующей оболочки, контактирующей с газовой смесью и воспринимающей часть внутреннего избыточного давления. Использование высококачественной нержавеющей стали для изготовления лайнера позволяет обеспечить высокую коррозионную стойкость баллона. Однако слабым местом металлокомпозитных баллонов являются сварные швы лайнера, которые могут быть подвержены коррозии при длительном воздействии агрессивных сред. Пример металлокомпозитного баллона с лайнером из нержавеющей стали приведен на рис. 1.

Алюминиевые баллоны (баллоны из сплавов на основе алюминия) получили наибольшее распространение для изготовления высокоточных газовых смесей, что объясняется (а) их высокой химической стойкостью, обусловленной образованием на поверхности алюминия прочной инертной оксидной пленки, и (б) удобством эксплуатации в виду относительно низкой массы баллона. Пригодность алюминиевых баллонов для производства и хранения газовых смесей во многом зависит от технологии их изготовления. Алюминиевые баллоны могут изготавливаться различными методами:

- из трубы путем приварки днища и горловины;
- из трубы путем горячей закатки горловины;
- методом экструзии из цельной заготовки (бесшовный метод).

Баллоны, произведенные из труб, характеризуются низким качеством обработки внутренней поверхности. Наличие сварных швов может привести к изменению структуры материала, что, в свою очередь, создает риск возникновения коррозии, адсорбции и десорбции компонентов, а также химических реакций между компонентами газовой смеси и внутренней поверхностью баллона.

Оптимальное качество для обеспечения стабильности газовых смесей имеют алюминиевые баллоны, изготовленные методом экструзии. В процессе холодной экструзии цельная заготовка выдавливается под высоким давлением, что приводит к упрочнению структуры внутренней поверхности баллона, обеспечивает

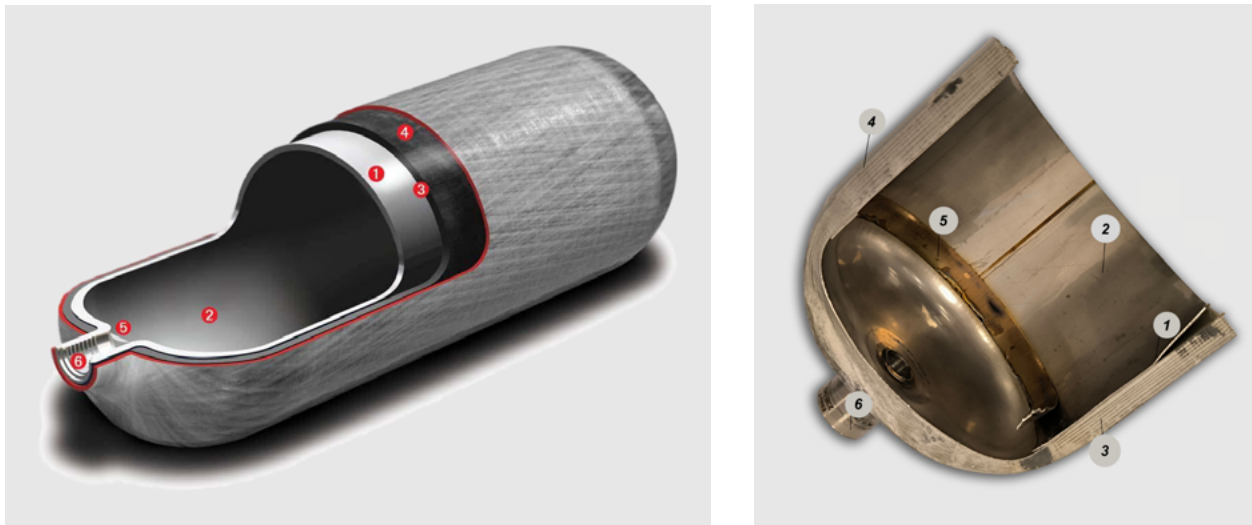


Рис. 1. Пример металлокомпозитного баллона с лайнером из нержавеющей стали (слева – схематично; справа – фото в разрезе): 1 – лайнер из нержавеющей стали; 2 – внутренняя поверхность баллона; 3 – силовая оболочка из стекло- или углеволокна; 4 – защитный слой; 5 – сварной шов; 6 – горловина баллона с резьбой

Fig. 1. An example of a metal-composite cylinder with a stainless steel liner (left – schematic; right – sectional photo): 1 – stainless steel liner; 2 – inner surface of the cylinder; 3 – fiberglass or carbon fiber power shell; 4 – protective layer; 5 – welded seam; 6 – threaded cylinder neck

высокую степень гладкости и минимальное значение шероховатости. Баллоны такого типа из алюминиевого сплава AA6061, произведенные фирмой Luxfer Gas Cylinders Ltd., используются ведущими метрологическими институтами для создания высокоточных газовых смесей. По информации фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd., объем производства таких баллонов составляет около 70 млн штук. На рис. 2 изображен в разрезе алюминиевый баллон, изготовленный методом холодной экструзии.

Ряд компаний с целью гарантировать максимальную стабильность газовых смесей проводят особую, адаптированную под определенные типы компонентов, обработку внутренней поверхности баллона. Технология этой обработки является коммерческой тайной



Рис. 2. Алюминиевый баллон, изготовленный методом холодной экструзии, в разрезе

Fig. 2. A section of a cold extruded aluminum cylinder

и представляет собой уникальное изобретение разработчика. В табл. 1 представлены примеры покрытий, которые используются для алюминиевых баллонов, производимых фирмой Luxfer Gas Cylinders Ltd.

Выбор отечественных баллонов для исследований

В рамках данной исследовательской работы была сформулирована комплексная задача, включающая разработку, исследования метрологических характеристик и последующее утверждение трех новых типов СО состава газовых смесей в баллонах отечественного производства. Эти СО должны обладать метрологическими характеристиками, соответствующими требованиям (табл. 2).

Планируемое значение относительной расширенной неопределенности при $k=2$ и $P=0,95$ согласно техническому заданию не должно превышать 1 %, что соответствует статусу эталона сравнения согласно ГПС.

В настоящее время ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» осуществляет производство эталонов сравнения – СО состава газовых смесей с метрологическими характеристиками, соответствующими табл. 2, исключительно

Таблица 2. Планируемые метрологические характеристики СО

Table 2. Planned metrological characteristics of the RM

Наименование аттестуемой характеристики	Интервал аттестованных значений, %	Относительная расширенная неопределенность при $k=2$ и $P=0,95$, %*
Молярная доля диоксида серы (SO ₂)	от 0,000 10 до 0,10	1
Молярная доля сероводорода (H ₂ S)	от 0,000 10 до 0,10	1
Молярная доля карбонилсульфида (COS)	от 0,000 10 до 0,010	1

* Расширенная неопределенность получена путем умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата $k=2$, соответствующего уровню доверия, приблизительно равному 95 % при допущении нормального распределения.

в алюминиевых баллонах зарубежной фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd.

С целью продолжения производства газовых смесей, соответствующих статусу эталонов сравнения, авторы описанного в настоящей статье исследования поставили задачу подобрать баллоны отечественных производителей, обеспечивающие метрологические характеристики (табл. 2). Технологический процесс изготовления газовых смесей, включающий процедуры гравиметрического изготовления и верификации, успешно отработан. Поэтому основной акцент был на исследовании баллонов российских производителей с целью оценки эффектов взаимодействия компонентов газовой смеси с внутренней поверхностью баллона.

Предметом анализа баллонов отечественного производства в русле решаемой задачи изготовления высокоточных газовых смесей, в том числе – содержащих химически активные компоненты, были только металлокомпозитные баллоны с лайнером из нержавеющей стали и алюминиевые баллоны, изготовленные различными методами. Исследованию подверглись пять видов баллонов отечественных производителей с техническими характеристиками, приведенными в табл. 3.

Исходные чистые газы и вещества

В рамках настоящей работы для изготовления газовых смесей использовались исходные чистые газы и вещества: диоксид серы, сероводород, карбонилсульфид и азот (газ-разбавитель), аттестованные на степень чистоты по результатам измерений молярной доли примесей на эталонных комплексах установок

ГЭТ 154–2019 согласно методикам измерений, входящим в состав комплекта документов ГЭТ 154–2019.

Аттестованные исходные чистые газы и вещества применялись для изготовления ЭГС и опытных партий СО, подлежащих исследованиям в рамках настоящей работы. ЭГС изготавливались в алюминиевых баллонах фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. на эталонном комплексе установок ГЭТ 154–2019 гравиметрическим методом; аттестованное значение молярной доли определяемого компонента и расширенная неопределенность были установлены на основе результатов аттестации чистых газов и веществ, измерения массы компонентов, оценки стабильности и верификации согласно ISO 6142-1-2015, ISO 6143-2001, ISO 19229-2015⁶.

Исследования сорбции

Одной из ключевых задач в рамках настоящего исследования являлась оценка пригодности нового вида баллона для производства СО газовых смесей заданного компонентного состава с метрологическими характеристиками из табл. 2. Для анализа эффектов взаимодействия газовой смеси определенного состава с внутренней поверхностью баллонов конкретного вида были проведены экспериментальные исследования сорбции компонентов.

⁶ ISO 6142-1-2015. Gas analysis. Preparation of calibration gas mixtures. Part 1: Gravimetric method for class I mixtures. ISO 6143-2001 Gas Analysis. Comparison methods for determining and checking the composition of calibration gas mixtures. ISO 19229-2019 Gas analysis – Purity analysis and the treatment of purity data.

Таблица 3. Технические характеристики принятых на исследование баллонов отечественных производителей

Table 3. Technical characteristics of cylinders of domestic producers subject to research

Порядковый номер вида баллона, присвоенный при исследовании	Материал баллона	Технология изготовления баллона	Вместимость баллона, дм ³	Резьба горловины	Рабочее давление газовой смеси в баллоне, МПа, не менее	Тип вентиля, материал вентиля
Б-1	Алюминиевый сплав	Метод сварки	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь
Б-2	Алюминиевый сплав	Метод сварки	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь
Б-3	Алюминиевый сплав	Метод экструзии из цельной заготовки (бесшовный метод)	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь
Б-4	Металлокомпозитный с лайнером из нержавеющей стали	Метод сварки (лейнер)	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь
Б-5	Металлокомпозитный с лайнером из нержавеющей стали	Метод сварки (лейнер)	4	W19,2	9,8	BC-16, нержавеющая сталь

Эти исследования позволили оценить потери содержания определяемого компонента, вызванные двумя основными факторами:

- прохождением химических реакций между компонентами газовой смеси и внутренней поверхностью баллона;
- адсорбцией/десорбцией компонентов газовой смеси на внутренней поверхности баллона.

Исследования сорбции проведены методом перепуска ЭГС, изготовленной в алюминиевом баллоне фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. («материнский» баллон), в исследуемый «дочерний» баллон (табл. 3) [4]. Через заданный период времени выполнялись измерения молярной доли определяемого компонента в «материнском» и «дочернем» баллонах на эталонной аппаратуре ГЭТ 154–2019 и оценивались потери

содержания определяемого компонента в газовой смеси в «дочернем» баллоне.

В рамках проведенной работы исследованиям сорбции подвергались 60 баллонов: по 20 баллонов для исследований газовых смесей состава SO₂/N₂, H₂S/N₂, COS/N₂, каждый из которых заполнялся эталонной газовой смесью из «материнского» баллона. Возможные потери, обусловленные процессом перепуска ЭГС, были минимизированы путем применения отработанных технических решений, в том числе – специальной арматуры, и соблюдением термодинамического уравнивания ЭГС в «материнском» и «дочернем» баллонах. После заполнения исследуемые баллоны выдерживались в лабораторных условиях при температуре окружающего воздуха от 15 до 25 °C

и анализировались на эталонном комплексе аппаратуры ГЭТ 154–2019 через 24 ч после заполнения и повторно через 10–14 дней.

Для каждого исследуемого баллона рассчитывалось относительное отклонение R , %, по формуле

$$R = \left| \frac{X_2 - X_1}{X_2} \right| \cdot 100, \quad (1)$$

где X_1 – измеренное значение молярной доли определяемого компонента в исследуемом «дочернем» баллоне, %; X_2 – значение молярной доли определяемого компонента в ЭГС в «материнском» баллоне, %.

Результаты исследований сорбции принимались положительными при выполнении критерия

$$R \leq \frac{U}{3}, \quad (2)$$

где U – значение относительной расширенной неопределенности при $k=2$ и $P=0,95$ из табл. 2, %.

При положительных результатах исследований сорбции конкретный вид баллонов допускался к выпуску опытных партий СО. При отрицательных результатах вид баллонов не допускался к дальнейшим работам по разработке и выпуску опытных партий СО с данным компонентным составом.

Результаты и обсуждения

Результаты предварительных исследований баллонов

Ввиду отсутствия практики использования отечественных баллонов для изготовления высокоточных газовых смесей провели предварительную проверку закупленных баллонов. В рамках предварительных исследований проведены испытания сорбции для газовых смесей состава SO_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, COS/N_2 путем заполнения двух баллонов каждого вида и измерения молярной доли определяемого компонента на эталонном комплексе аппаратуры ГЭТ 154–2019 через 24 часа после заполнения. Полученные результаты предварительных исследований показали, что все заполненные «дочерние» баллоны не выдержали критерий (2), т. е. потери содержания определяемого компонента в газовой смеси при взаимодействии

с внутренней поверхностью баллона оказались существенными.

Для решения данной проблемы были разработаны и опробованы новые технологические приемы подготовки баллонов перед заполнением газовой смесью в зависимости от определяемого компонента и его содержания. Основным приемом такой подготовки баллонов стала процедура пассивации, которая в общем случае заключается в дополнительном заполнении баллона газовой смесью определенного состава и содержания компонентов. Следует отметить, что для каждой газовой смеси состава SO_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, COS/N_2 были отработаны особые оптимальные параметры пассивации, а именно – характеристики газовой смеси и времени ее выдерживания в баллоне.

Отработка и внедрение новых технологических решений по подготовке баллонов перед заполнением газовой смесью позволили снизить показатели по потерям, обусловленные взаимодействием определяемого компонента газовой смеси с внутренней поверхностью баллона, и провести полномасштабные исследования сорбции по всем баллонам, закупленным для исследований.

Результаты исследований сорбции

Исследования сорбции проведены для газовых смесей состава SO_2/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, COS/N_2 с номинальным значением молярной доли определяемого компонента 0,000 10 %, поскольку потери содержания определяемого компонента, обусловленные влиянием внутренней поверхности баллона и происходящими реакциями, наиболее сильно проявляются для низких значений молярной доли компонента.

Результаты исследований сорбции приведены в табл. 4. Для газовых смесей одного компонентного состава было изготовлено по две ЭГС в алюминиевых баллонах фирмы Luxfer Gas Cylinders Ltd. вместимостью 10 дм³ («материнские» баллоны). Указанные ЭГС перепускались в исследуемые баллоны («дочерние» баллоны) и анализировались на эталонной аппаратуре ГЭТ 154–2019 через 24 часа и повторно через 10–14 дней. По полученным результатам измерений для каждого исследуемого баллона рассчитывалось отклонение R по формуле (1). Выполнение критерия (2) проверялось

Таблица 4. Результаты исследований сорбции

Table 4. Results of sorption studies

Компонентный состав ЭГС	Аттестованное значение молярной доли определяемого компонента в ЭГС, %	Порядковый номер вида баллона (количество баллонов одного вида)	Максимальное отклонение, полученное при исследовании баллонов одного вида, R , %	Выполнение критерия (2)	Вывод о допуске к выпуску опытной партии СО заданного компонентного состава
SO_2/N_2	0,000 106 45	Б-1 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 108 34	Б-1 (2 шт.)			
	0,000 106 45	Б-2 (2 шт.)	0,28	+	допущены
	0,000 108 34	Б-2 (2 шт.)			
	0,000 106 45	Б-3 (2 шт.)	0,22	+	допущены
	0,000 108 34	Б-3 (2 шт.)			
	0,000 106 45	Б-4 (2 шт.)	0,25	+	допущены
	0,000 108 34	Б-4 (2 шт.)			
	0,000 106 45	Б-5 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 108 34	Б-5 (2 шт.)			
$\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$	0,000 105 87	Б-1 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 107 21	Б-1 (2 шт.)			
	0,000 105 87	Б-2 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 107 21	Б-2 (2 шт.)			
	0,000 105 87	Б-3 (2 шт.)	0,22	+	допущены
	0,000 107 21	Б-3 (2 шт.)			
	0,000 105 87	Б-4 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 107 21	Б-4 (2 шт.)			
	0,000 105 87	Б-5 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 107 21	Б-5 (2 шт.)			
COS/N_2	0,000 106 82	Б-1 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 104 89	Б-1 (2 шт.)			
	0,000 106 82	Б-2 (2 шт.)	более 0,33	—	не допущены
	0,000 104 89	Б-2 (2 шт.)			
	0,000 106 82	Б-3 (2 шт.)	0,30	+	допущены
	0,000 104 89	Б-3 (2 шт.)			
	0,000 106 82	Б-4 (2 шт.)	0,30	+	допущены
	0,000 104 89	Б-4 (2 шт.)			
	0,000 106 82	Б-5 (2 шт.)	0,32	+	допущены
	0,000 104 89	Б-5 (2 шт.)			

для максимального отклонения, полученного при исследовании баллонов одного вида. Результаты исследований сорбции принимались положительными, если все баллоны одного вида выдерживали критерий (2).

По результатам исследований сорбции были определены конкретные виды баллонов, пригодные для изготовления опытных экземпляров СО, допускаемых к испытаниям в целях утверждения типа: для изготовления СО состава SO_2/N_2 пригодны три вида баллонов, для COS/N_2 – три вида баллонов, для $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ – один вид баллонов.

Следует отметить, что вид баллонов под номером Б-1, изготовленный из алюминиевого сплава методом сварки, не выдержал критерий (2) для всех газовых смесей состава SO_2/N_2 , COS/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$. В то время как вид баллонов под номером Б-3, изготовленный из алюминиевого сплава методом экструзии из цельной заготовки (бесшовный метод), выдержал критерий (2) для всех газовых смесей состава SO_2/N_2 , COS/N_2 , $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$.

Испытания в целях утверждения типа СО

К испытаниям в целях утверждения типа СО были допущены только виды баллонов с положительным результатом исследования сорбции. Аттестованные значения молярной доли определяемого компонента в изготовленных опытных образцах приведены в табл. 5.

Таблица 5. Аттестованные значения молярной доли определяемого компонента в изготовленных опытных образцах

Table 5. Certified values of the molar fraction of the component determined in the produced test samples

Компонентный состав СО (номер вида баллона)	Аттестованное значение молярной доли определяемого компонента в изготовленном СО, %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
SO_2/N_2 (Б-2)	0,000 102 6	0,000 105 5	0,099 5	0,099 2
SO_2/N_2 (Б-3)	0,000 105 2	0,000 103 4	0,099 6	0,099 0
SO_2/N_2 (Б-4)	0,000 104 1	0,000 105 8	0,099 8	0,099 6
$\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ (Б-3)	0,000 106 7	0,000 105 3	0,099 7	0,099 5
COS/N_2 (Б-3)	0,000 106 9	0,000 108 1	0,009 95	0,009 98
COS/N_2 (Б-4)	0,000 104 4	0,000 105 5	0,009 97	0,009 95
COS/N_2 (Б-5)	0,000 105 0	0,000 107 3	0,009 94	0,009 96

Изготовленные опытные экземпляры СО прошли исследования метрологических характеристик в рамках испытаний в целях утверждения типа СО на эталонных комплексах аппаратуры ГЭТ 154–2019.

Все опытные экземпляры СО, изготовленные для испытаний в целях утверждения типа СО (табл. 5), подвергались исследованию стабильности в соответствии с РМГ 93-2015 и ГОСТ ISO Guide 35-2015⁷. Полученные результаты исследований стабильности позволили принять гипотезу об отсутствии тренда по каждому экземпляру СО, статистически значимого изменения за период исследования стабильности не обнаружено, таким образом, подтвержден срок годности СО 12 месяцев.

По результатам испытаний утверждены три новых типа СО состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида в баллонах отечественных производителей с нормированными метрологическими характеристиками (табл. 6).

Назначение эталонов сравнения:

1) обеспечение проведения и участия в международных сличениях ГЭТ 154–2019

⁷ РМГ 93–2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

Таблица 6. Метрологические характеристики СО, установленные при утверждении типа СО

Table 6. Metrological characteristics of the RM established during approval of the RM type

Регистрационный номер в ФИФ ОЕИ	Наименование аттестуемой характеристики	Интервал допускаемых (номинальных) аттестованных значений, %	Допускаемые значения относительной расширенной неопределенности (U)* при $k=2$ и $P=0,95$, %**	Порядковый номер вида баллона, присвоенный при исследовании
ГСО 12364–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси диоксида серы в азоте	Молярная доля диоксида серы (SO_2)	от 0,000 10 до 0,10	1	Б-2 Б-3 Б-4
ГСО 12366–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси сероводорода в азоте	Молярная доля сероводорода (H_2S)	от 0,000 10 до 0,10	1	Б-3
ГСО 12365–2023 Стандартный образец состава искусственной газовой смеси карбонилсульфида в азоте	Молярная доля карбонилсульфида (COS)	от 0,000 10 до 0,010	1	Б-3 Б-4 Б-5

* Численно равны границам относительной погрешности при доверительной вероятности $P=0,95$.

** Расширенная неопределенность получена путем умножения стандартной неопределенности на коэффициент охвата $k=2$, соответствующего уровню доверия, приблизительно равному 95 % при допущении нормального распределения.

с эталонами единиц величин МБМВ и национальными эталонами единиц величин иностранных государств (в рамках Соглашения МРА), а также реализация калибровочных и измерительных возможностей РФ, зарегистрированных в международной базе данных МБМВ;

2) передача единицы молярной доли компонентов от ГЭТ 154–2019 вторичным и разрядным рабочим эталонам;

3) поверка, калибровка, установление и контроль стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, а также контроль метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа;

4) испытания СО в целях утверждения типа, обеспечение выпуска и качества серийно выпускаемых СО состава газовых смесей на вторичных и рабочих эталонах, функционирующих на предприятиях – изготовителях СО;

5) аттестация методик (методов) измерений, контроль точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами;

6) проведение межлабораторных сравнительных испытаний;

7) высокоточные измерения в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Заключение

Эталоны сравнения – СО состава газовых смесей в баллонах под давлением являются СО наивысшей точности в Российской Федерации и применяются для передачи единицы молярной доли компонентов от ГЭТ 154–2019 вторичным и разрядным рабочим эталонам, высокоточным средствам измерений, обеспечения проведения и участия в международных сличениях, реализации калибровочных

и измерительных возможностей страны. В рамках данной работы решалась проблема замещения специализированных алюминиевых баллонов зарубежного производства, в которых до настоящего времени изготавливались эталоны сравнения, на баллоны отечественных производителей.

Исследовано пять теоретически подходящих для изготовления высокоточных газовых смесей видов баллонов: три вида алюминиевых баллонов и два вида металлокомпозитных баллонов с лейнером из нержавеющей стали.

Предварительные исследования баллонов показали, что при заполнении баллонов газовой смесью потери содержания определяемого компонента при взаимодействии с внутренней поверхностью баллона существенны. Для решения данной проблемы были разработаны и опробованы новые технологические решения по подготовке баллонов перед заполнением газовой смесью в зависимости от определяемого компонента и его содержания. Основным приемом такой подготовки баллонов стала процедура пассивации, технологические параметры которой разработаны и исследованы для каждого вида баллонов в зависимости от компонентного состава смеси.

После проведения мероприятий по подготовке баллонов проведены комплексные исследования сорбции в целях оценки пригодности конкретного вида баллона, впервые применяемого для изготовления СО заданного компонентного состава с метрологическими характеристиками, соответствующими статусу эталона сравнения. По результатам исследований быстрой сорбции были определены конкретные виды баллонов, пригодных для изготовления опытных экземпляров СО, допускаемых к испытаниям в целях утверждения типа. Изготовленные опытные экземпляры СО прошли исследования метрологических характеристик в рамках испытаний в целях утверждения типа СО на эталонных комплексах аппаратуры ГЭТ 154–2019. По результатам исследования стабильности опытных экземпляров СО подтвержден срок годности СО 12 месяцев.

Результатом настоящей работы стала разработка трех новых типов СО состава газовых смесей на основе диоксида серы, сероводорода, карбонилсульфида в баллонах

отечественных производителей в статусе эталонов сравнения: ГСО 12364-2023, ГСО 12365-2023, ГСО 12366-2023.

Практическая значимость проведенной работы заключается в сохранении и усилении технологического суверенитета страны путем разработки эталонов сравнения – СО состава газовых смесей в баллонах отечественных производителей и поддержании функционирования системы метрологического обеспечения газоаналитических измерений в условиях отсутствия баллонов зарубежного производства. Результаты исследований могут иметь практическую ценность также для производителей баллонов, заинтересованных в совершенствовании технологий производства.

Изложенные в статье данные показали необходимость дальнейших исследований, направленных на решение проблемы замещения специализированных алюминиевых баллонов зарубежного производства баллонами отечественного производства в целях выпуска высокоточных газовых смесей различного компонентного состава.

Вклад соавторов: Колобова А. В. – разработка концепции исследований, анализ результатов исследований, окончательная редакция статьи; Мальгинов А. В. – разработка методологии, контроль проведения исследований, подготовка статьи; Фатина О. В. – обработка результатов исследований, подготовка статьи.

Acknowledgments: Kolobova A. V. – development of research concepts, analysis of research results, final revision of the article; Malginov A. V. – development of methodology, supervision of research, preparation of the article; Fatina O. V. – processing of research results, preparation of the article.

Конфликт интересов: Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли.

Conflict of interests: The authors are employees of the journal founder. The authors were guided by reasons of the scientific value of

the obtained material and declare the impartiality of the assessment of the obtained data. The authors declare no other conflicts of interest.

Финансирование: Работа выполнена в рамках ГК № 120–38/2023 от 17.05.2023 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»).

Funding: The work was carried out within the Government Contract No. 120–38/2023 dated 17.05.2023 for the implementation of experimental design work on the 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» code of the Development Work “SUVERENITET”.

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. Колобова А. В. Развитие эталонной базы и средств метрологического обеспечения газоаналитических измерений в Российской Федерации // Измерительная техника. 2022. № 7. С. 36–42. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-36-42>
3. Колобова А. В. Обеспечение метрологической прослеживаемости стандартных образцов состава газовых смесей // Измерительная техника. 2024. № 1. С. 61–66. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-1-61-66>
4. Leuenberger M. C., Schibig M. F., Nyfeler P. Gas adsorption and desorption effects on cylinders and their importance for long-term gas records // Atmospheric Measurement Techniques. 2015. Vol. 8, Iss. 12. P. 5289–5299. <https://doi.org/10.5194/amt-8-5289-2015>
5. Determination of physical adsorption loss of primary standard gas mixtures in cylinders using cylinder-to-cylinder division / S. Lee [et al.] // Metrologia. 2017. Vol. 54, № 6. P. L26–L33. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa87b8>
6. Stability of gaseous volatile organic compounds contained in gas cylinders with different internal wall treatments / G. C. Rhoderick [et al.] // Elementa: Science of the Anthropocene. 2019. Vol. 7. P. 2–28. <https://doi.org/10.1525/elementa.366>

REFERENCE

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. Kolobova A. V. Development of the reference base and means of metrological assurance of gas analytical measurements in the Russian federation. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2022;7:36–42. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2022-7-36-42>
3. Kolobova A. V. Ensuring metrological traceability of reference materials of gas mixtures composition. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2024;1:61–66. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-1-61-66>
4. Leuenberger M. C., Schibig M. F., Nyfeler P. Gas adsorption and desorption effects on cylinders and their importance for long-term gas records. *Atmospheric Measurement Techniques*. 2015;8(12):5289–5299. <https://doi.org/10.5194/amt-8-5289-2015>
5. Lee S., Kim M. E., Oh S. H., Kim J. S. Determination of physical adsorption loss of primary standard gas mixtures in cylinders using cylinder-to-cylinder division. *Metrologia*. 2017;54(6): L26–L33. <https://doi.org/10.1088/1681-7575/aa87b8>
6. Rhoderick G. C., Cecelski Ch. E., Miller W. R., Worton D. R., Moreno S., Brewer P. J. et al. Stability of gaseous volatile organic compounds contained in gas cylinders with different internal wall treatments. *Elementa: Science of the Anthropocene*. 2019;7:2–28. <https://doi.org/10.1525/elementa.366>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Колобова Анна Викторовна – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: akol@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6042-6933>

Фатина Ольга Владимировна – ведущий инженер научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: fatina@b10.vniim.ru

Мальгинов Андрей Вениаминович – руководитель сектора гравиметрических и динамических методов получения эталонных газовых смесей научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области физико-химических измерений ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: amal@b10.vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Anna V. Kolobova – Cand. Sci. (Eng.), Head of the Research Department of State Standards in the Field of Physicochemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: akol@b10.vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-6042-6933>

Olga V. Fatina – Leading Engineer of the Research Department of State Standards in the Field of Physicochemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: fatina@b10.vniim.ru

Andrei V. Malginov – Head of the Sector of Gravimetric and Dynamic Methods for Preparation of Standard Gas Mixtures of the Research Department of State Standards in the Field of Physicochemical Measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: amal@b10.vniim.ru

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Научная статья

УДК 006.91:628.336.1:574.58

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-77-113>



Комплексное изучение стабильности вещества и метрологических характеристик стандартных образцов состава донного ила и донных отложений озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2)

И. Е. Васильева  , Е. В. Шабанова 

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

Аннотация: Требования установленных Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт) нормативных документов регламентируют применение стандартных образцов утвержденных типов в соответствии с их сроками годности и действия, а после их изготовления предусматривают процедуры подтверждения их аттестованных метрологических характеристик. В 1989–1995 гг. в Институте геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук были разработаны единичные партии двух многоэлементных стандартных образцов утвержденных типов: донный ил озера Байкал (СО БИЛ-1 – ГСО 7126-94) и донные отложения озера Байкал (СО БИЛ-2 – ГСО 7176-95). Вещество этих образцов характеризуют аттестованные метрологические характеристики 49 и 30 элементов и компонентов соответственно. Более 30 лет эти образцы находят применение в качестве материальных моделей донного вещества в процедурах химического анализа и аналитического контроля.

Описанное в статье исследование включало обобщение ранее полученных и новых данных о минеральном и гранулометрическом составе, однородности порошков каждого стандартного образца как основы стабильности их аттестованных метрологических характеристик. Новые данные о минеральном и гранулометрическом составе этих стандартных образцов хорошо согласуются с полученными ранее. Кроме того, в порошках стандартных образцов экспериментально оценены однородность распределения и представительные пробы для определения 33 элементов, а при использовании элементов-индикаторов – для других элементов и компонентов. Стабильность аттестованных метрологических характеристик элементного состава этих стандартных образцов в условиях естественного старения также продемонстрирована результатами статистической обработки многолетних измерений, выполненных разными аналитическими методами и методиками.

Продлены сроки годности и сроки действия по целевому назначению стандартных образцов БИЛ-1 и БИЛ-2, уникальных по информативности, не имеющих аналогов в России и востребованных в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений при химическом анализе осадочных материалов.

Ключевые слова: стандартные образцы утвержденных типов, стандартный образец состава донного ила оз. Байкал (БИЛ-1), стандартный образец состава донных отложений оз. Байкал (БИЛ-2), минеральный состав, гранулометрический состав, однородность распределения элементов, минимальная

представительная проба, стабильность аттестованных метрологических характеристик, срок годности стандартного образца, срок действия стандартного образца утвержденного типа

Ссылка при цитировании: Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Комплексное изучение стабильности вещества и метрологических характеристик стандартных образцов состава донного ила и донных отложений озера Байкал (БИЛ-1 и БИЛ-2) // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 77–113. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-77-113>

Статья поступила в редакцию 17.02.2025; одобрена после рецензирования 06.05.2025; принята к публикации 25.06.2025

REFERENCE MATERIALS

Research Article

Comprehensive Stability Study of the Substances and Metrological Characteristics of Certified Reference Materials of Lake Baikal Bottom Silt and Sediments (BIL-1 and BIL-2)

Irina E. Vasil'eva  , Elena V. Shabanova 

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

Abstract: The requirements of regulatory acts, issued by the Federal Agency on Technical Regulation and Metrology (Rosstandart) regulate the using the certified reference materials (CRMs) in accordance with their expiration dates and validity and envisage the procedures to confirm the certified metrological characteristics after the their production. In the period from 1989 to 1995, the A. P. Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, developed as single batches two multielement CRMs: Lake Baikal bottom silt (BIL-1 – GSO 7126-94) and Lake Baikal bottom sediments (BIL-2 – GSO 7176-95). For these CRMs, the metrological characteristics of 49 and 30 elements and components, respectively, have been certified, so for more than 30 years they have used as material patterns of bottom substance in chemical analysis and analytical control procedures. The present study focuses on summarizing the previously obtained and new data about the mineral and granulometric compositions, homogeneity of powders of each CRM as the basis for the stability of their certified metrological characteristics. New data on the mineral and granulometric compositions of these CRMs are in good agreement with the previously obtained data. Besides, the distribution homogeneity of 33 elements in the powders of CRMs, and the smallest representative probes for the same elements were evaluated experimentally; for remaining elements/components these parameters were assessed by the indicator elements. The stability of the certified metrological characteristics of the elemental composition of these CRMs, under conditions of natural aging, has also been demonstrated through statistical processing of measurements obtained by various analytical methods and techniques over the long-times. The shelf lives and validities for the targeted use of BIL-1 and BIL-2 CRMs, being unique in terms of their information content, having no analogues in Russia and

being in demand in the field of state regulation to ensure uniformity of measurements in chemical analysis of sedimentary substance, have been extended.

Keywords: certified reference materials, certified reference materials of Lake Baikal bottom silt (BIL-1), certified reference material of Lake Baikal bottom sediments (BIL-2), mineral composition, granulometric composition, distribution homogeneity of elements, minimum representative probe, stability of certified metrological characteristics, expiration date of certified reference material, shelf life and validity of certified reference material

For citation: Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Comprehensive stability study of the substances and metrological characteristics of certified reference materials of Lake Baikal bottom silt and sediments (BIL-1 and BIL-2). *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):77–113 (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-77-113>

The article was submitted 17.02.2025; approved after reviewing 06.05.2025; accepted for publication 25.06.2025

Введение

Анализ референтных геологических материалов, например, стандартных образцов утвержденных типов (СО) или сертифицированных (аттестованных) стандартных образцов (ССО (АСО)) (в терминологии ФЗ-102¹ и ГОСТ ISO Guide 35–2015²), зарекомендовал себя как наиболее оптимальный способ проверки надежности химических процедур и аналитических измерений при эколого-геохимических исследованиях.

В идеале референтные материалы должны быть проанализированы с использованием той же процедуры, что и «слепые образцы», и их состав должен быть таким же, как у исследуемых образцов [1–3]. Например, для изучения горных пород типа базальтов не составляет проблемы подобрать подходящий референтный материал, потому что количество СО с опубликованными точными данными по основному и редким элементам велико. Другое дело – изучение осадочных материалов, для которых мало высококачественных данных [4]. Отложения имеют разнообразный химический состав, содержат тугоплавкие и труднорастворимые минералы, такие как циркон, монацит, рутил и гранат, которые контролируют баланс большого числа микроэлементов в образце. Потому точное определение содержаний

микроэлементов в отложениях является сложной аналитической задачей, если их используют в качестве косвенных показателей состава континентальной коры, индикаторов изменения климата или для оценки экологического состояния окружающей среды.

В 1989–1995 гг. в Институте геохимии им. А. П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН) были созданы два многоэлементных стандартных образца: СО состава донного ила оз. Байкал (СО БИЛ-1) и СО состава донных отложений оз. Байкал (СО БИЛ-2). Эти образцы утвержденных типов и единичного производства в Госреестре РФ имеют номера ГСО 7126-94 и ГСО 7176-95 соответственно. В СО БИЛ-1 аттестованы метрологические характеристики (МХ) 49 элементов и компонентов; массовые доли 16 элементов указаны как рекомендуемые в дополнительных сведениях. В СО БИЛ-2 число аттестованных МХ – 30, рекомендуемых – 18. Вещество образцов значительно отличается по генезису, образуя контрастную пару донных отложений, которые служат реперами при оценке техногенного загрязнения экосистемы оз. Байкал и других водоемов. Эти образцы обогатили коллекцию стандартных образцов ИГХ СО РАН [5], так как уникальны по информативности: в их паспортах описаны минеральный и гранулометрический составы, охарактеризованы массовые доли до 60–70 химических элементов и компонентов.

В геоанализе такие матричные СО являются удобными и необходимыми

¹ Об обеспечении единства измерений : Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ.

² ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

материальными моделями осадочного вещества при использовании и совершенствовании современных многоэлементных инструментальных аналитических методов [2, 3]. СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 применяют в аналитическом контроле при разработке и верификации методик количественного химического анализа (КХА) донных отложений различных водных бассейнов (водоемов и водотоков), градуировке средств измерений, оценке точности результатов определения массовой доли элементов и компонентов с помощью химических, физических и физико-химических методик. Аналоги этих двух СО отсутствуют в России и мире, что делает их незаменимыми в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (ГР ОЕИ) [6]. Законодательство РФ регулирует применение СО утвержденных типов в соответствии со сроками их годности и сроками действия, так как они являются эффективными, мобильными и доступными средствами воспроизведения, хранения и передачи единицы величины при определении характеристик состава или свойств веществ (материалов). Однако если производитель СО не представил своевременно заявку в Росстандарт о внесении изменений в части срока годности утвержденного типа СО, то этот СО переходит в категорию недействующих типов. Отсутствие своевременно продления срока действия утвержденного типа СО состава исключает его применение в сфере ГР ОЕИ. Процедура продления срока годности СО утвержденных типов регламентирована Приказом Минпромторга России № 2905³. Основанием для продления срока годности конкретного СО служит отчет об изучении стабильности

его аттестованных МХ в соответствии с Р 50.2.031-2003⁴ и ГОСТ ISO Guide 35-2015. После метрологической экспертизы в технические документы этого СО (описание типа и паспорт) в срок его годности вносят изменение, подтверждающее отсутствие влияния срока хранения на аттестованные значения величин массовых долей элементов (компонентов) и их погрешности (неопределенности).

В настоящей статье описано исследование стабильности вещества и аттестованных МХ многоэлементных матричных СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, проведенное с целью оценки возможности продления установленных ранее для них сроков годности и их применения в аналитическом контроле в дальнейшем.

Материал статьи содержит сравнение и обобщение ранее полученных и новых данных о минеральном и гранулометрическом составе порошков каждого СО, новое экспериментальное оценивание однородности распределения элементов и величин наименьших представительных проб (навесок) вещества. Последнее позволяет обосновать возможность применения СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, в первую очередь, в современных многоэлементных методах (методиках) КХА илов, донных отложений разных водоемов и водотоков, которые оперируют навесками 0,1–0,3 г и в настоящее время широко распространены в лабораторной службе [2].

Материалы и современные методы их исследования

Многоэлементные стандартные образцы состава глубоководного донного ила оз. Байкал (СО БИЛ-1)⁵ и донных отложений акватории Малого моря оз. Байкал (СО БИЛ-2)⁶ были разработаны в рамках комплексной

³ 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 : Приказ Минпромторга России от 28.08.2020 г. № 2905.

⁴ Р.50.2.031-2003 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности.

⁵ Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка стандартных образцов состава золы бурого угля КАТЭКа (ЗУК-1) и донного ила оз. Байкал (БИЛ-1)» / Отв. исп. Л. Л. Петров, Ю. Н. Корнаков, Л. А. Персикова. Иркутск : ИГХ СО РАН, 1994. 250 с.

⁶ Отчет о научно-исследовательской работе «Разработка стандартного образца донных озерных отложений (БИЛ-2)» / Отв. исп. Л. Л. Петров, Ю. Н. Корнаков, Л. А. Персикова. Иркутск : ИГХ СО РАН, 1994. 97 с.

программы «Палеолимнология Байкала» (1989–1995 гг.) для формирования общей модели водно-осадочной системы озера и выявления антропогенных факторов его загрязнения.

Материал СО БИЛ-1 был поднят с глубин 1 630 и 1 540 м из средней котловины оз. Байкал к востоку от о. Ольхон. Его химический и минеральный составы соответствуют усредненным составам горных пород из области терригенного сноса самого озера и его главных водотоков – рек Селенга, Турка и Баргузин [5, 7].

Материал СО БИЛ-2 является композицией проб донных отложений, поднятых с глубины 5–15 м по периферии внутренней котловины Малого моря между устьями рек Курма и Сарма – основных притоков оз. Байкал вдоль материкового склона. Вещество, в основном, представлено мелко- и среднезернистыми песками с небольшим количеством гравийного, пелитового и алевролитового компонентов, а также органических примесей, характерных для акватории Малого моря [5, 8, 9].

После просушивания перед измельчением до аналитической крупности минеральные составы осадков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 были изучены классическими приемами минералогического анализа. Используя индивидуальные схемы, вещество каждого СО измельчали в шаровой мельнице, усредняли на гомогенизаторе «вращающийся стол» и затем расфасовывали.

Повторное исследование минеральных составов порошков СО выполнено с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, Германия), оснащенного сцинтилляционным детектором, при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3 до 70 градусов, используя $\text{CuK}\alpha$ источник излучения. Измерения проведены при комнатной температуре в геометрии Брэгг-Брентано с плоским образцом. Экспериментальные условия были следующими: 40 кВ 40 мА, время экспозиции – 1 с, размер шага – $0,02^\circ 2\theta$. Минеральные фазы идентифицированы с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2⁷ с применением программы EVA из программного

обеспечения DIFFRACplus⁸. В программе TOPAS4⁹ определено процентное соотношение кристаллических фаз.

Гранулометрические составы двух СО повторно изучены с помощью лазерного дифракционного анализатора и пакета программных средств HELOS/BR (Sympatec GmbH, Германия)¹⁰ в лаборатории ООО «Симпатека» (Екатеринбург, Россия). Для анализа размера частиц порошков использовали модуль сухого диспергирования RODOS/M и вибрационный модуль подачи VIBRI/R.

Новое оценивание однородности распределения элементов выполнено, согласно ГОСТ 8.531-2002¹¹, по данным, полученным на комплексе оборудования для атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом. Комплекс включает дифракционный спектрометр ДФС-458С с фотодиодными линейками МАЭС и автоматизированную приставку «Поток» (ВМК-Оптоэлектроника, Россия)¹². Интенсивности спектральных линий рассчитаны для серий аналитических навесок разной массы в коммерческом программном обеспечении «АТОМ».

Обсуждение результатов

Минеральный состав материала СО БИЛ-1

по данным ранее выполненных исследований представлен продуктами глубоководных условий осадконакопления и минералообразования, в основном, пелитовым и алевролитовым илом [7]. Диатомовая компонента составляет до 14–16 % массы образца. Тонкая фракция представлена главным образом аллотигенными гидрослюдами, монтмориллонитом и каолинитом. Грубая фракция ила содержит кварц,

⁸ Bruker AXS (2007) DIFFRAC Plus Evaluation package EVA. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.

⁹ Bruker AXS (2008) Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.

¹⁰ Sympatec GmbH. [сайт]. URL: www.sympatec.com (дата обращения: 08.06.2024).

¹¹ ГОСТ 8.531-2002 Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

¹² ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Оборудование для атомно-эмиссионного анализа. [сайт]. URL: <https://www.vmk.ru/> (дата обращения: 24.01.2025).

⁷ ICDD PDF-2, Release 2007. Available at: <https://www.icdd.com/who-we-are/>.

амфибол, пироксены, полевой шпат, хлориты, гранат, сфен и циркон в аксессуарных количествах. Помимо диатомовой компоненты, среди аутигенных минералов в материале СО идентифицированы гидрогетит, вернадит, псиломелан, бераунит, гидротроилит, мельниковит, пирит и вивианит.

Первичные исследования *минерального состава материала СО БИЛ-2* показали, что он более чем на половину представлен кварцем, плагиоклазом, калиевым полевым шпатом, а также их метаморфогенными продуктами (скаполитом, эпидотом, циюзитом, ставролитом, дистеном и др.), в небольшом количестве присутствуют карбонаты (в основном кальцит). Темноцветные минералы составляют более трети от массы донных отложений. Рудные минералы (~5 % от общей массы) включают ильменит, магнетит и в аксессуарных количествах мартит-гематит, лимонит, лейкоксен и пирит. Отмечены апатит, сфен и единичные зерна других минералов.

В 2023 г. исследования минерального состава порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 были проведены в ИГХ СО РАН методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометром D8 ADVANCE). Установлено процентное соотношение кристаллических фаз (табл. 1 и 2). Стандартное отклонение полуколичественных результатов порошковой рентгеновской дифракции и предел обнаружения фаз составили $\leq 10\%$ отн. и $\leq 1\%$ об. соответственно. Минералы, установленные рентгенофазовым анализом ранее и повторно, выделены жирным шрифтом (табл. 1 и 2). Ранее полученные и новые данные о минеральном составе СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 друг другу не противоречат и согласуются с литературными данными [5, 7–9].

Гранулометрический состав порошков при разработке СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 в 1991 г. оценивали ситовым анализом и при помощи лазерного дифракционного анализатора Analysette 22 в водной среде (Fritsch, Германия). Новые измерения крупности порошков были

Таблица 1. Минеральный состав СО БИЛ-1 по данным порошковой рентгеновской дифракции

Table 1. Mineral composition of BIL-1 CRM according to powder X-ray diffraction data

Кристаллическая фаза		База данных ICDD PDF-2	Отношение кристаллических фаз, %*
Кварц		PDF 01-070-3755 «Quartz (SiO ₂)»	~ 49
Полевые шпаты	альбит	PDF 01-076-0927 «Albite ((Na _{0.84} Ca _{0.16})Al _{1.16} Si _{2.84} O ₈)»	~ 21
	анортит	PDF 00-020-0528 «Anorthite ((Ca, Na)(Al, Si) ₂ Si ₂ O ₈)»	~ 9
	микроклин	PDF 00-022-0687 «Microcline (KAlSi ₃ O ₈)»	< 1
Слюды	флогопит	PDF 01-073-1658 «Phlogopite (KMg ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH)F)»	~ 8
Хлорит	клинохлор	PDF 01-089-2972 «Clinochlore (Mg _{2.5} Fe _{1.65} Al _{1.5} Si _{2.2} Al _{1.8} O ₁₀ (OH) ₈)»	~ 9
Амфибол	актинолит	PDF 01-080-0521 «Actinolite (Ca _{1.68} Mg _{4.59} Fe _{0.48} Na _{0.1} Al _{0.23} Si _{7.92} O ₂₂ (OH) ₂)»	~ 4
Карбонаты	кальцит	PDF 00-003-0569 «Calcite (CaCO ₃)»	< 1
Скаполит	мариалит	PDF 01-086-1376 «Marialite (Na _{3.88} Ca _{0.12})(Al _{3.12} Si _{8.88} O ₂₄ Cl)»	< 1

* Процентное отношение кристаллических фаз (объемная доля) рассчитано приблизительно из-за неоднозначной идентификации химической разновидности той или иной фазы (полевой шпат, слюда, хлорит, амфибол, карбонаты) и не учитывает содержание биогенного кремнезема.

* The percentage of crystalline phases was calculated approximately due to the ambiguous identification of the chemical variety of a particular phase (feldspar, mica, chlorite, amphibole, carbonates) and did not take into account the content of biogenic silica.

Таблица 2. Минеральный состав СО БИЛ-2

Table 2. Mineral composition of BIL-2 CRM

Оптико-минералогический анализ: 1991–1993 гг.		Рентгенофазовый анализ: новые данные, 2023 г.	
Минерал	%, об.	Кристаллическая фаза	%, об.
Кварц	24,9	Кварц	33
Плагиоклаз	20,7	Анортит	28
Калиевый полевой шпат	8,5	Альбит	9
Слюды (биотит)	8,1	Микроклин	9
Хлорит	*	Слюды (флогопит)	4
Амфибол (роговая обманка)	18,5	Клинохлор	3
Клинопироксен (диопсид)	10,1	Амфибол (роговая обманка)	8
Ортопироксен	0,4		
Ильменит	3,4	Ильменит	2
Магнетит	0,9		
Скаполит	1,0	Скаполит (мариалит)	2
Карбонаты (кальцит)	0,9	Карбонаты (кальцит)	2
Эпидот	0,7		
Гранат	0,4		
Цоизит	0,5		
Сфен	0,2		
Апатит	0,2		
Акцессорные минералы: мартит-гематит, лимонит, лейкоксен, пирит, рутил, циркон, ставролит, дистен, корунд, монацит, ксенотим	единичные зерна		
Сумма	99,4		~ 100

* Пустые клетки – нет данных.

* Empty cells – no data.

выполнены в воздушной среде на лазерном дифракционном анализаторе HELOS/BR в лаборатории ООО «СимпатеК». Измерения подтвердили, что более 90 % частиц порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 имеют размеры менее 25 мкм (рис. 1, табл. 3) [10]. При сопоставимом макроэлементном составе изучаемых образцов наблюдаются значительные различия

распределений их частиц по размерам (рис. 1), отражая отличия минеральных составов.

Таким образом, за более чем 25 лет изменения размеров частиц и в целом гранулометрического состава материалов СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 не выявлено. Это свидетельствует об отсутствии процессов изменения крупности вещества стандартных образцов, то есть

Таблица 3. Гранулометрический состав СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, оцененный разными способами

Table 3. Granulometric compositions of BIL-1 and BIL-2 CRMs, evaluated by different methods

ГСО	Способ измерения	Год	Фракция (мкм), %							
			< 25	25–36	36–40	40–45	45–50	50–63	63–71	71–80
БИЛ-1	Ситовой	1991	88,1	4,90	1,7	0,2	1,6	2,2	0,8	0,5
	Analysette 22	1993	97,0	1,20	0,8	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2
	Паспорт	1994	92,3	3,00	1,3	0,2	0,8	1,5	0,5	0,4
	HELOS/BR	2014	94,18	3,91	0,68	0,65	0,36	0,21	0,01	нет
БИЛ-2	Ситовой	1992	73,55	16,81	3,89	0,90	1,97	2,20	0,35	0,29
	Analysette 22	1993	94,02	2,22	0,48	0,58	0,56	1,10	0,58	0,46
	Паспорт	1995	83,78	9,52	2,19	0,74	1,27	1,65	0,47	0,38
	HELOS/BR	2014	79,55	11,17	2,53	2,62	1,81	1,93	0,33	0,10

стабильности их агрегатного состояния при длительном хранении.

Экспериментальное изучение однородности распределения всех аттестуемых элементов в порошках многоэлементных матричных стандартных образцов состава горных пород – весьма трудоемкая и недешевая процедура. Поэтому в ГОСТ 8.531-2002 и его более ранней версии – ГОСТ 8.531-85¹³ – допускается оценивание однородности дисперсных материалов по элементам-индикаторам. Этот способ предполагает, что для элементов-индикаторов погрешность от неоднородности (σ_n) оценивается экспериментально и приписывается некоторой группе химических элементов (ХЭ), которые по теоретическим представлениям в дисперсном веществе СО распределены аналогично. В ГОСТ ISO Guide 35 этот вариант оценивания однородности также разрешен. Однако для полиминеральных веществ не регламентированы выбор процедуры разделения ХЭ на некоторое число групп, также как и выбор индивидуальных элементов-индикаторов неоднородности для каждой группы элементов или единственного элемента-индикатора для всех элементов и компонентов,

¹³ ГОСТ 8.531-85 Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности.

аттестуемых в СО. К решению этой проблемы при разработке многоэлементных СО для геоанализа Л. Л. Петров предложил оригинальный подход [5, 7, 11, 12]. Его суть в том, что для каждого многоэлементного типа СО все ХЭ делят на группы, для которых величины потенциальной неоднородности близки. Оценкой потенциальной неоднородности служат величины относительного стандартного отклонения (S_r), вычисленного по размахам (R) содержаний каждого элемента в выборках геохимических проб, отобранных по латерали (площади), вертикальному разрезу или по выборке проб, представляющих разные минеральные фракции СО. Для этого строят диаграмму относительной вариабельности ХЭ в веществе разрабатываемого типа СО по опубликованным данным о содержаниях этих элементов в аналогичных материалах, учитывая геохимические закономерности распределения элементов в типичных природных условиях минералообразования.

При разработке стандартных образцов донных осадков оз. Байкал однородность распределения элементов в порошках оценивали, согласно ГОСТ 8.531-85, для варианта с применением элементов-индикаторов. Подробное описание процедур составления групп элементов по степени потенциальной неоднородности

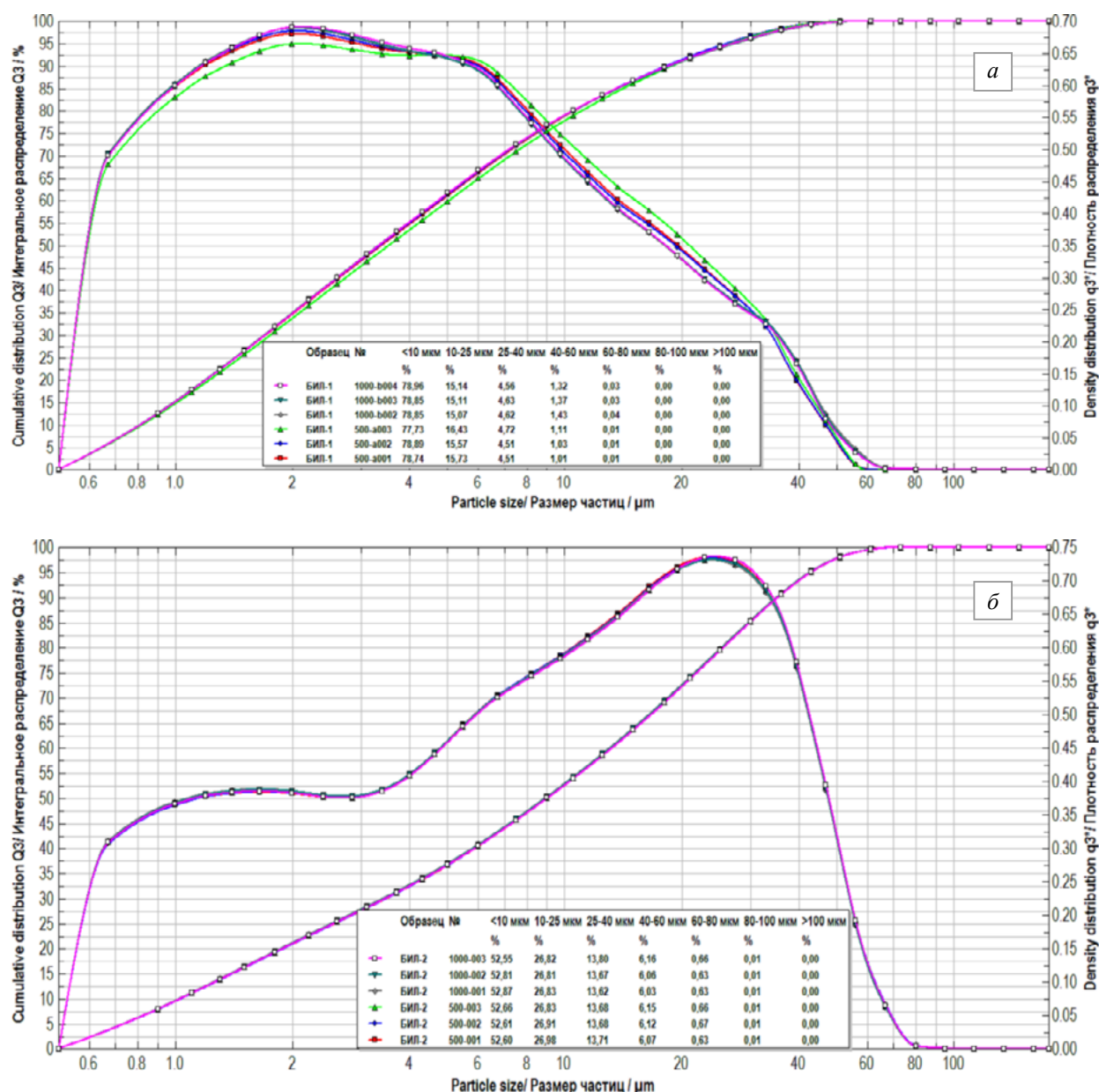


Рис. 1. Гранулометрический состав порошков СО, установленный по результатам измерений на лазерном дифракционном анализаторе HELOS/BR: а – БИЛ-1, б – БИЛ-2

Fig. 1. The powder granulometric compositions estimated by the measurements on the HELOS/BR laser diffraction analyzer: а – BIL-1, б – BIL-2

в материале СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 и выбора для каждой из них элемента-индикатора дано в работах Л. Л. Петрова [5, 7, 12]. Для построения диаграмм относительной вариабельности элементов в материале осадков были собраны литературные данные о содержаниях элементов по латерали всего оз. Байкал, хотя они были выполнены в разные годы разными

методами. Например, для СО БИЛ-2 была построена диаграмма в координатах

$$\lg S_r^M \sim S_r^{\text{лат}},$$

где S_r^M – значения относительного стандартного отклонения (ОСО) по результатам определения планируемых к аттестации элементов в некоторых минеральных фракциях из табл. 2 [7];

$S_r^{\text{лат}}$ – значения ОСО по латерали для этих элементов.

Далее все элементы делили на группы по величине потенциальной неоднородности, интервальным значениям которой соответствовали экспериментальные оценки однородности распределения элементов-индикаторов.

При разработке СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 для оценивания однородности распределения использовали экспериментальные оценки (σ_n) назначенных элементов-индикаторов (табл. 4). Согласно ГОСТ 8.531–85 применили схему однократного дисперсионного анализа

$$P \times J = 5 \times 20,$$

где P – количество параллельных измерений;
 J – количество банок-фасовок.

Для СО БИЛ-1 были измерены интенсивности линий шести элементов-индикаторов:

– Ca, Mn, Ti, Fe, Zr – методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФС);

– Rb – методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии (ПАЭС).

Для СО БИЛ-2 методом РФС были измерены интенсивности восьми элементов-индикаторов: Sr, Fe, K, Ca, Ti, Zr, Mn и P. Для каждого образца все другие ХЭ были разделены на 3–4 группы по величине потенциальной неоднородности и приписаны к элементам-индикаторам (табл. 4). Так, для СО БИЛ-2 в группу с наименьшей вариабильностью ($S_r^{\text{лат}} < 0,7$; $S_r^{\text{м}} < 2,0$) попали 15 элементов и компонентов (Si, Al, FeO, Ba, Co, Cr, Cu, La, Li, Pb, Sc, Sr, V и Zn и элементы-индикаторы Sr, Fe_{общ}, K). Во вторую группу с более высокой степенью неоднородности ($S_r^{\text{лат}} < 0,9$; $S_r^{\text{м}} < 2,0$) вошли Mg, Na, Ni, Rb, Sn, Y, Yb и элементы-индикаторы Ca, Ti, Zr. В третью группу ($S_r^{\text{лат}} < 1,0$; $S_r^{\text{м}} < 10$) – элементы Mn, Nb и компонент потери после прокаливании (ППП); фосфор был приписан только апатиту и выделен в отдельную группу, исключая его присутствие в слюдах (флогопит) и минералах с редкоземельными элементами (РЗЭ). По мнению разработчиков, литературные и экспериментальные данные, оказались хорошо согласованными с информацией об осадконакоплении в оз. Байкал и других бассейнах мира, несмотря на то, что были получены разными методами и методиками анализа в разных лабораториях, то есть отличались точностью [5, 7–9, 11, 12].

По ГОСТ 8.531–85, если для элементов-индикаторов экспериментально полученные оценки погрешности от неоднородности (σ_n) удовлетворяют условию, что $\sigma_n/\Delta_{\text{доп}} \leq 1/8$ ($\leq 0,125$) при $\Delta_{\text{СО}} \leq \Delta_{\text{доп}}$, где $\Delta_{\text{СО}}$ – погрешность аттестуемого значения массовой доли элемента и $\Delta_{\text{доп}}$ – допускаемое максимальное значение погрешности аттестации, то погрешность от неоднородности (σ_n) не учитывают в погрешности аттестуемого значения массовой доли элементов ($\Delta_{\text{СО}}$) элементов-индикаторов и групп ХЭ, которые к ним приписаны. Экспериментально полученные оценки для всех элементов-индикаторов в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, кроме фосфора в СО БИЛ-2, показали выполнение этого условия, что позволило пренебречь погрешностью неоднородности при аттестации массовых долей всех элементов и компонентов без дополнительных экспериментов (табл. 4). При расчете аттестованной массовой доли фосфора в СО БИЛ-2 была учтена его экспериментально установленная погрешность от неоднородности.

Минимальные представительные пробы для определения элементов в СО БИЛ-1 были приравнены навеске, использованной в методике РФС (0,6 г) для оценки погрешности однородности элементов-индикаторов. Это допущение привело к тому, что указанные в паспорте СО БИЛ-1 представительные пробы оказались достаточно большими – от 0,22 до 0,60 г. Известно, что вхождение одного и того же элемента в разные минеральные фазы (табл. 1 и 2) обычно увеличивает погрешность от неоднородности их распределения в объеме порошка, особенно при использовании небольших навесок. Следствием этого может оказаться увеличение представительной пробы для прямых методов анализа, которые не предусматривают изменение агрегатного состояния проб [2, 13, 16], таких как инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА), рентгенофлуоресцентная спектроскопия с синхротронным излучением (РФС–СИ) или анализ суспензий с использованием рентгенофлуоресцентной спектроскопии с полным внешним отражением (РФС–ПВО), варианты дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС–ДР), атомно-эмиссионная спектроскопия индуцированная лазером (ЛИЭС – LIBS) и др. Однако для методов анализа, использующих переводение

Таблица 4. Результаты расчета погрешности от неоднородности (σ_n , %) для назначенных элементов/компонентов-индикаторов по данным РФС [12]Table 4. Values of heterogeneity error (σ_n , %) calculated via the assigned indicator elements/components by to the X-ray spectrometry data [12]

ГСО	Элемент / компонент-индикатор	Массовая доля, %	σ_n , %	$\Delta_{\text{доп}}$	$\sigma_n/\Delta_{\text{доп}}$	Группы элементов / компонентов, которые приписаны к индикатору	Критерий учета σ_n в значении аттестованной массовой доли
БИЛ-1	Ca (CaO)	1,85	0,003 6	0,108	0,033	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O, Ba, Ce, Cs, Ga, Ge, Hf, La, Lu, Nd, Pb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, U, Y, Yb, Zn	< 0,125 можно не учитывать для навески 0,6 г
	Fe (Fe ₂ O _{3 общ})	7,02	0,008 1	0,196	0,041		
	Rb*	0,009 3	0,000 048	0,001 8	0,026 8		
	Ti (TiO ₂)	0,69	0,003 57	0,04	0,089	P ₂ O ₅ , ППП, As, B, Be, Co, Cr, Cu, Eu, F, Li, Mo, Nb, Ni, Собщ, Sn, Sr, V	
	Zr	0,015 6	0,000 13	0,001 83	0,071		
	Mn (MnO)	0,40	0,002 2	0,020 8	0,105	Ag, Sb	
БИЛ-2	Sr	0,054	0,000 147	0,008 1	0,018	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , FeO, Ba, Co, Cr, Cu, La, Li, Pb, Sc, V, Zn	< 0,125 можно не учитывать для навески 0,6 г
	Fe (Fe ₂ O _{3 общ})	5,395	0,003 2	0,15	0,021		
	K (K ₂ O)	1,515	0,003 2	0,098	0,032 5		
	Ca (CaO)	7,09	0,001 1	0,23	0,047	MgO, Na ₂ O, Ni, Rb, Sn, Y, Yb	
	Ti (TiO ₂)	0,76	0,003 6	0,044	0,082		
	Zr	0,020 4	0,000 22	0,002 4	0,091		
	Mn (MnO)	0,12	0,001 3	0,013	0,10	ППП, Nb	
	P (P ₂ O ₅)	0,139	0,001 14	0,008 4	0,135	P ₂ O ₅	> 0,125 необходимо учитывать

* Для определения Rb использован метод ПАЭС.

* The rubidium was determined by the method FAES.

порошковой пробы в раствор при кислотной минерализации или сплавление с флюсом, представительная навеска может быть уменьшена, т. к. растворение является дополнительной операцией гомогенизации [13]. К сожалению, при расчете представительных проб для порошка СО БИЛ-1 не были учтены результаты прямого определения 30 элементов, в том числе Ca, Zr, Sr, As, Br, Se, Hf, Ta, Na, U, Th и других элементов, методом ИНАА из навесок менее 0,075 г при относительном стандартном отклонении результатов <2%. Для СО

БИЛ-2 по аналогии с СО БИЛ-1 значения представительных проб для значений аттестованных массовых долей 30 элементов/компонентов составили от 0,20 до 0,56 г, что существенно ограничило список аналитических методов, которые были использованы или могли быть использованы в будущем для анализа природных и техногенных осадков. Также при выборе элементов-индикаторов значения неоднородности распределения элементов в порошках СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 [12] не были учтены закономерности дифференциации элементов

при образовании минералов, которыми охарактеризованы осадки (табл. 1 и 2). Так, для СО БИЛ-2 щелочные элементы не были приписаны к показателям однородности распределения калия – макроэлемента в полевых шпатах и слюдах (табл. 4). Например, Li приписан к Fe; Na и Rb – к Ca. Группы элементов-спутников железа (Ni, Co, V, Cr) и цветных металлов (Cu, Pb, Sn, Zn) были разбиты между щелочноземельными элементами Sr и Ca. К элементу-индикатору Fe приписали только четыре элемента из этих групп – Cu, Pb, V и Zn. Кроме этого, указанные при разработке СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 представительные пробы не позволяют использовать ставшие рутинными на рубеже XX–XXI веков методы химического анализа, такие как атомно-эмиссионная и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП, МС-ИСП), атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), ИНАА и др., для которых типичные навески составляют 0,05–0,25 г.

Для устранения противоречия между ранее установленными представительными пробами и реальными аналитическими навесками современных методов КХА, а также для демонстрации возможности применения СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 по их целевому назначению для разных аналитических методов были выполнены новые эксперименты. Оценки однородности порошков и допустимых минимальных представительных проб рассчитаны с привлечением прямого метода АЭС-ДР, который не требует изменения агрегатного состояния материала СО, позволяет вводить в плазму дуги навески разной массы и измерять одновременно интенсивности нескольких сотен спектральных линий ХЭ. Такая возможность была продемонстрирована французскими разработчиками СО [14] при использовании квантометров для регистрации спектров, что обеспечило условия для экспериментальной оценки однородности порошков одновременно для макро- и микроэлементов. В настоящее время замена фотоумножителей фотодиодными линейками, применение высокоточных спектроаналитических генераторов постоянного и переменного тока в методе АЭС-ДР существенно упростили экспериментальное изучение распределения большого числа элементов в порошках СО [15].

Для исследования однородности дисперсных материалов СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 был выполнен эксперимент с применением аттестованной методики ФР.1.31.2020.36185¹⁴, описывающей метод АЭС-ДР. Использовали в соответствии с ГОСТ 8.531–2002 схему однофакторного дисперсионного анализа

$$P \times J = 5 \times 20,$$

где P – количество параллельных измерений; J – количество банок-фасовок.

Методику КХА применили для измерения интенсивностей спектральных линий 33 элементов. Анализ выполнен для пяти вариантов навесок СО БИЛ-1 (150, 120, 100, 75 и 50 мг) и для трех вариантов навесок СО БИЛ-2 (150, 100 и 50 мг). Характеристики погрешностей от неоднородности распределения элементов в порошках были рассчитаны для разных аналитических навесок. Также с использованием критерия «ничтожной» погрешности [16] оценена связь погрешности от неоднородности с массой разных аналитических навесок и фасовок, установлены допустимые минимальные представительные пробы (навески) [10]. В образце БИЛ-1 минимальные представительные пробы установлены для определения 23 аттестованных и 10 рекомендованных массовых долей элементов. Погрешности распределения в порошке остальных аттестованных элементов не были оценены экспериментально из-за ограниченной разрешающей способности спектрального оборудования. Сравнение рекомендованных ранее по данным РФС и новых значений допустимых представительных проб, полученных методом АЭС-ДР (табл. 5), показало, что для СО БИЛ-1 одинаковыми оказались только представительные пробы для определения шести элементов – Si, Ca, Mg, Ti, P и Ni. Для образца БИЛ-2 оценки представительных проб совпали только для двух макроэлементов (Si и Ca), для других 20 элементов

¹⁴ ФР.1.31.2020.36185 Методика измерений массовых долей элементов в порошках органоминеральных проб методом атомно-эмиссионной спектрометрии с непрерывным введением вещества в плазму дугового разряда и интегральной регистрацией спектров фотодиодными линейками (СТП ИГХ-020–2019) / отв. исп. Е. В. Шабанова, И. Е. Васильева. Иркутск : ИГХ СО РАН, 2019. 42 с.

новые значения представительных проб, рассчитанные по данным АЭС-ДР, оказались меньше (табл. 5).

Установлено, что для большинства элементов представительные пробы порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, рассчитанные по экспериментальным данным АЭС-ДР, реально значительно меньше вычисленных по способу, предложенному на основе потенциальной неоднородности распределения элементов. Экспериментальные оценки представительных проб для определения элементов, указанных первоначально в отчетах о разработке СО БИЛ-1 и БИЛ-2, оказались в 1,5–10 раз меньше. Они соответствуют аналитическим навескам, типичным для современных методов и методик КХА. Кроме того, опубликованные в открытой печати результаты анализа СО БИЛ-1, полученные методами МС-ИСП [17–21], АЭС с разными источниками возбуждения атомов [15, 22–25], ААС [25–27], ИНАА [28], РФА-СИ [29],

убедительно подтверждают возможность использования небольших аналитических навесок. Также следует отметить, что несмотря на близкие по величине массовые доли одного и того же элемента в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, величины их представительных проб нередко значительно отличаются вследствие разного минерального и гранулометрического составов этих образцов.

Новые эксперименты по оценке однородности материала осадков оз. Байкал и расчету представительных проб показали: если разработчик СО не имеет возможности экспериментальным путем оценить массу представительной пробы для какого-либо элемента – следует указывать в качестве представительной пробы массу минимальной аналитической навески такого метода (методики), результаты которого были включены в выборку данных для установления массовой доли этого элемента при аттестации. На основании выполненных

Таблица 5. Новые допустимые представительные пробы для определения элементов/компонентов в сертифицированных стандартных образцах БИЛ-1 и БИЛ-2

Table 5. New representative probes for determining the element/component compositions of BIL-1 and BIL-2 CRMs

Элемент	Единица измерения	СО БИЛ-1			СО БИЛ-2		
		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки	
			данные 1994 г.	новые данные		данные 1995 г.	новые данные
Si	%	28,52	0,35**	0,32	29,17	0,21	0,20
Al		7,18	0,22	0,12	7,52	0,24	0,10
Ti		4140	0,07	0,075	0,456	0,21	0,10
Fe		4,91	0,13	0,10	3,77	0,21	0,10
Mn		0,31	0,13	0,10	0,092 9	0,09	0,075
Mg		1,2	0,22	0,21	1,87	0,27	0,15
Ca		1,32	0,13	0,13	5,06	0,38	0,38
Na		1,45	0,13	0,10	2,31	0,27	0,15
K		1,83	0,13	0,075	1,25	0,27	0,10
P		0,15	0,07	0,075	0,060 6	0,59	0,075

Окончание табл. 5

End of Table 5

Элемент	Единица измерения	СО БИЛ-1			СО БИЛ-2		
		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки		Значение массовой доли	Допустимая представительная масса (г), при которой не наблюдается влияние фасовки	
			данные 1994 г.	новые данные		данные 1995 г.	новые данные
Ag	млн ⁻¹ (10 ⁻⁴ %)	<i>0,17*</i>	***	0,075	<i>0,04</i>		0,075
As		18	0,26	0,075	<i>3,7</i>		0,10
B		34	0,35	0,075	<i>11,5</i>		0,075
Ba		710	0,22	0,12	530	0,38	0,10
Bi		< 1		0,075	<i>0,5</i>		0,15
Cd		< 1		0,120	<i>0,4</i>		0,075
Co		18	0,26	0,075	17	0,4	0,10
Cr		66	0,60	0,050	158	0,56	0,075
Cu		52	0,15	0,075	18	0,4	0,10
Ga		16	0,22	0,10	13,2		0,10
Ge		1,4	0,49	0,075	1,36		0,075
Li		37	0,15	0,15	8,5	0,38	0,075
Mo		2,9	0,4	0,075	<i>1,6</i>		0,075
Nb		12	0,35	0,075	10	0,51	0,10
Ni		54	0,07	0,075	31	0,24	0,075
Pb		21	0,49	0,075	14	0,4	0,075
Sb		<i>0,95</i>		0,075	<i>1,2</i>		0,075
Sn		3,2	0,35	0,075	3,7	0,46	0,075
Tl		0,6		0,10	< 2		0,15
V		110	0,40	0,075	105	0,56	0,075
W		<i>4,3</i>		0,075	<i>0,8</i>		0,15
Zn		96	0,13	0,05	64	0,38	0,075
Zr		156	0,40	0,12	204	0,38	0,10

*Курсивом отмечены рекомендованные /информационные массовые доли элементов.

**Ранее установленные представительные навески элементов, которые оценены по новым экспериментальным данным значительно меньшими величинами, выделены жирным шрифтом.

***Пустые клетки – нет данных.

*The recommended/informational mass fractions of the elements are marked in italics.

**Previously established representative element weights, which are estimated by significantly lower values according to new experimental data, are highlighted in bold.

***No data.

экспериментов и учета этого условия в обновленных паспортах СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 указаны новые допустимые представительные пробы для определения элементов и компонентов, массовые доли которых установлены как аттестованные или рекомендованные (табл. 6).

Таким образом, повторно выполненное изучение минерального и гранулометрического составов СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 свидетельствует о стабильности вещества стандартных образцов, а следовательно – и его элементных составов, которые охарактеризованы установленными при аттестации значениями МХ элементов и компонентов. Новые данные о неоднородности распределения элементов, полученные экспериментально для 33 элементов,

убедительно показали, что представительные пробы для определения большого списка элементов имеют массу 0,05–0,2 г и обеспечивают получение надежных результатов с использованием аналитических навесок, типичных для современных аналитических методов (АЭС-ИСП, МС-ИСП, ИНАА, РФС-ПВО, ААС и др.). Новые аналитические данные, полученные этими методами, позволяют расширить список элементов и уточнить их содержания, характеризующие уникальные референтные материалы осадков оз. Байкал. Описанные в статье исследования демонстрируют, что новые данные могут быть применены для анализа стабильности аттестованных массовых долей элементов в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2. При

Таблица 6. Наименьшие представительные пробы

Table 6. The smallest representative probes

СО	Элемент/компонент	Масса наименьшей представительной пробы, г
БИЛ-1	Cr, Zn, Y	0,050
	Ce, Cs, Eu, Hf, Lu, Nd, Ni, P, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Ti, U, Yb	0,070
	Ag, As, B, Bi, Co, Cu, F, Ge, Mo, Nb, Pb, Sb, Sn, V, W	0,075
	Be, Fe _{общ} , Mn, Na, Dy, Er, Gd, Hg, Ho, La, Lu, Pr, Se, Sr, Tm, Tl	0,10
	Al, Ba, Cd, Ga, Zr	0,12
	Ca, Cs, La, Li	0,15
	C _{орг} , CO ₂ , FeO	0,20
	Mg	0,22
	Si	0,32
	S _{общ}	0,49
	ППП, H ₂ O ⁺ , H ₂ O ⁻	1,0
БИЛ-2	Ag, B, Cd, Ge, Li, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Sn, V, Zn	0,075
	Al, As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Dy, Er, Eu, Fe _{общ} , Ga, Gd, Ho, K, La, Lu, Nb, Nd, Pr, Sc, Sm, Sr, Tb, Ti, Tm, Y, Yb, Zr	0,10
	Bi, Cs, Mg, Na, Rb, Tl, W	0,15
	Si, C _{орг} , CO ₂ , FeO	0,20
	Ca	0,38
	ППП, S _{общ} , H ₂ O ⁺ , H ₂ O ⁻	0,5–1,0

этом следует отметить, что современный перечень методов и методик существенно отличается от того, который использовался ранее при аттестации.

Оценивание стабильности аттестованных метрологических характеристик СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2. СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 были аттестованы способом межлабораторного эксперимента (МЛЭ). МХ – аттестованные значения и погрешности аттестованных значений массовых долей элементов/компонентов – в БИЛ-1 установлены по результатам 75 лабораторий (в том числе 24 зарубежных) с использованием 16 методов (методик) измерений; в БИЛ-2 – по результатам 43 лабораторий и 11 методов (методик) измерений, основанных на разных физических и химических принципах.

Оценивание стабильности МХ с целью продления срока годности экземпляров СО

утвержденных типов БИЛ-1 и БИЛ-2 выполнено в условиях естественного старения (п. 4.3–4.5 Р 50.2.031-2003) способом, который предусматривает установление зависимости погрешности аттестованного значения СО от времени (п. 6.4.1 Р 50.2.031-2003). Статистическая обработка результатов выполнена согласно п. 5 Р 50.2.031-2003. Используемые при расчетах обозначения и формулы приведены в табл. 7. Гипотезы о равенстве нулю коэффициента a в предполагаемой линейной модели зависимости сглаженных оценок погрешности определения аттестованных значений массовой доли каждого элемента от временной нестабильности $U_n = at_n + \varepsilon_n$ были проверены для каждого из аттестованных значений массовой доли элемента/компонента СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2. Для этого были обработаны реальные аналитические данные КХА, накопленные за 30 лет.

Таблица 7. Обозначения, определения и формулы расчета промежуточных и окончательных результатов статистической обработки аналитических данных согласно Р 50.2.031-2003

Table 7. Designations, definitions and formulas for calculating intermediate and final results of statistical processing of analytical data according Р 50.2.031-2003

Обозначение	Определение	Формула
α	Коэффициент для экспоненциального сглаживания, зависящий от отношения стандартного отклонения случайной погрешности к допускаемой величине погрешности аттестованного значения элемента в СО	Выбирается в зависимости от S/Δ_A
a	Коэффициент линейной зависимости сглаженных оценок погрешности от нестабильности	$a = \frac{6 \cdot \sum_{n=1}^{N-1} n \cdot U_{n+1}}{\tau \cdot (N-1) \cdot (2N-3)}$
$\hat{A}$	Возможное изменение аттестованного значения массовой доли элемента в СО в течение срока годности СО	
A	Аттестованное значение МХ каждого элемента (компонента)	Паспортные данные СО
C_n	Результат измерения аттестованного значения характеристики в n -й момент времени	Вычисления выполнены в соответствии с методикой анализа
Δ_T	Допускаемое значение погрешности от нестабильности	$\Delta_T = \frac{2}{3} \Delta_A$
Δ_A	Допускаемое значение погрешности аттестованного значения СО	Паспортные данные СО

Окончание табл. 7

End of Table 7

Обозначение	Определение	Формула
d_n	Отклонение аттестованного значения от нестабильности в n -й момент времени	$d_n = C_n - A$
ε_n	Значение случайной погрешности результатов измерений в момент времени t_n	
N	Минимальное число результатов измерений аттестуемой характеристики C_n ($n = 1, 2, \dots, N$) через равные промежутки времени τ/N в момент времени t_n	Устанавливается из отношения $S/\Delta_A \leq 2$
R_n	Скользящий размах	$R_n = C_n - C_{n-1} $
$\bar{R}$	Средний размах	$\bar{R} = \frac{1}{N-1} \sum_{n=2}^N R_n$
S_a	Стандартное отклонение коэффициента a	$S_a = \frac{S_U}{\tau} \sqrt{\frac{6N}{2N-3}}$
S_U	Стандартное отклонение сглаженных оценок	$S_U = 0.89\bar{R}$
τ	Временной период контроля срока стабильности МХ	30 лет
T	Срок годности материала СО	$T \leq \frac{\Delta_r}{t_{(N-1), 0.95} \cdot S_a}$
$\hat{t}$	Статистика Стьюдента	$\hat{t} = \frac{ a }{S_a}$
$t_{(N-1), 0.95}$	Квантиль распределения Стьюдента со степенью свободы $(N-1)$ и доверительной вероятности 0,95	Табличное значение
t_n	Равные промежутки времени (момент времени, равный одному году)	$t_n = (n-1) \frac{\tau}{N}$
U_n	Сглаженное значение погрешности от нестабильности в n -й момент времени	$U_n = \alpha \cdot d_n + (1-\alpha) \cdot U_{n-1}$

Сбор аналитических данных и их статистическая обработка. Собранные для статистической обработки аналитические данные получены в лабораториях аналитического отдела ИГХ СО РАН при проведении внутреннего лабораторного контроля (ВЛК) качества результатов КХА^{15,16} методами и методиками изме-

¹⁵ ОСТ 41-08-265-04. УКАР. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М.: Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2004.

¹⁶ РМГ 61–2014. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного

рений (МИ), которые основаны на разных физических и химических принципах (АЭС-ДР, ПАЭС, АЭС-ИСП, ААС, МС-ИСП, ИНАА, РФС, потенциометрия (П), гравиметрия (Г), титриметрия (Т) и спектрофотометрия (СФ)), а также опубликованы в открытой печати. Таким образом, был сохранен принцип проведения МЛЭ, примененный при аттестации этих СО. Для СО БИЛ-1 было собрано 2935 измерений для 45 элементов из 49 элементов и компонентов,

химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК издательство стандартов, 2010.

массовые доли которых аттестованы. Для СО БИЛ-2 – более 1 500 измерений для 29 из 30 элементов и компонентов. За последние 20 лет наибольшее число данных было получено методом АЭС с разными источниками возбуждения атомов (дуговой разряд, индуктивно связанная плазма и пламя) и МС-ИСП. Большинство методик измерения, использованных для анализа СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, аттестованы и соответствуют III категории ОСТ 41-08-212-2004¹⁷. Прослеживаемость результатов анализа к единице величины «массовая доля компонента», использованных для оценивания стабильности МХ, была обеспечена применением компетентными испытательными лабораториями, в том числе аккредитованными на соответствие ГОСТ ISO / IEC17025, поверенных СИ и СО утвержденных типов, имеющих установленную метрологическую прослеживаемость.

Для оценивания стабильности МХ собранные за 30 лет результаты измерений массовых долей каждого аттестованного элемента/компонента СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, полученные разными методами и методиками, объединяли в общие выборки. Минимальный объем такой выборки по каждому элементу (минимальное требуемое число измерений – N) согласно п. 4.4 Р 50.2.031-2003 рассчитывали по отношению

$$S/\Delta_{\text{доп}} \leq 2,$$

где S – стандартное отклонение случайной погрешности использованной методики измерения; $\Delta_{\text{доп}}$ – допускаемое значение погрешности аттестованного значения МХ, заданное в техническом задании на разработку СО.

При аттестации СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 для каждого значения погрешности аттестованной МХ было выполнено условие $\Delta_A \leq \Delta_{\text{доп}}$, поэтому для расчета использовали отношение $S/\Delta_A \leq 2$. Для всех элементов, массовые доли которых были аттестованы, допустимая характеристика $\Delta_{\text{доп}}$ превышает Δ_A , поэтому значение отношения S/Δ_A растет, а минимальное число измерений (N) увеличивается. Несмотря на более жесткие условия расчета N , объединение результатов разных методик в общие пометодные

выборки не привело к увеличению случайной погрешности S , и величина S/Δ_A оказалась ≤ 2 . За годы после аттестации и введения в действие Р 50.2.031-2003 при временном интервале в один год вычисленное для разных элементов минимальное требуемое число измерений N для построения линейной зависимости $U_n = at_n + \varepsilon_n$ составило от 4 до 25 значений для разных ХЭ. Например, если в рамках ВЛК результаты определения элементов Eu, La, Li, Lu, Nd, Sm, Sr, Ta, Tb и Th в СО БИЛ-1 и элементов Ba, Nb, Ni и Y в СО БИЛ-2 были получены с использованием одних и тех же методик, то требовалось только четыре измерения за 30 лет. Для элементов Al, P, Cr и Ge в СО БИЛ-1 необходимое минимальное число измерений N составило 44; для Cr и La в СО БИЛ-2 – 44 и 34 соответственно. Однако фактически для каждого ХЭ число накопленных за 30 лет измерений было как минимум в два раза больше $N=28$. Поэтому если измерение массовой доли (A) конкретного ХЭ в течение одного года было выполнено по одной и той же методике несколько раз, то для включения в выборку данных измерение C_n рассчитывали как среднее значение. Таким образом, для каждого ХЭ в исследуемых СО число данных в выборках превышало расчетное требуемое значение N .

Далее статистическая обработка данных включала расчет промежуточных характеристик стабильности: разности текущих измерений d_n , промежуточных результатов сглаживания, сглаженных значений U_n и текущих размахов R_n . Окончательные результаты статистической обработки экспериментальных аналитических данных для каждого из 47 элементов и компонентов, аттестованных в СО БИЛ-1, и 28 элементов/компонентов, аттестованных в СО БИЛ-2, представлены в табл. 8 и 9: величина среднего размаха результатов, коэффициент a линейной зависимости, расчетное и табличное значения критерия Стьюдента, максимально возможное значение МХ ($\hat{A}$) и вывод о зависимости погрешности $\hat{A}$ от времени хранения. Экспериментальных данных для расчета стабильности МХ для компонентов FeO, ППП в СО БИЛ-1 и Yb в СО БИЛ-2 оказалось недостаточно.

Проблемы экспериментального изучения стабильности во времени компонентов FeO и ППП были в свое время выявлены

¹⁷ ОСТ 41-08-212-2004. УКАР. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М.: Изд-во ФНМЦ ВИС, 2004.

в работе [32] при продлении сроков годности СО утвержденных типов горных пород состава щелочного агпаитового гранита СГ-3 (ГСО 3333-85), метаморфического сланца ССЛ-1 (ГСО 3131-85), доломитизированного известняка СИ-2 (ГСО 3193-85) и полевошпат-содержащего доломита СИ-3 (ГСО 3192-85). Однако разрешить их не удалось при использовании существующих методик анализа, поэтому МХ этих и других соединений и элементов, для которых экспериментальные измерения отсутствовали или имелось их недостаточное количество, были приписаны сроки годности элементов-индикаторов, входящих вместе с ними в устойчивые природные ассоциации. Для СО БИЛ-1 вариации времени годности (T) разных элементов составили от 50 лет до 91 года (табл. 8). Минимальные значения времени годности материала – 50 лет – получены для Ge, Rb и Th. Этот же минимальный срок годности приписан аттестованным значениям массовых долей элементов, для которых индивидуальные измерения не выполняли, но которые входят в устойчивые природные ассоциации с компонентами/элементами-индикаторами: FeO – MnO; $S_{\text{общ}}$ – $Fe_2O_{3\text{общ}}$ и Yb – Y.

Для разных элементов в СО БИЛ-2 вариации времени годности (T) составили от 46 до 140 лет (табл. 9). Минимальные значения – 46 лет – получены для Cr и La. Этот же минимальный срок годности приписан МХ соединения FeO, для которого индивидуальные измерения не выполняли, но вероятность изменения его массовой доли связана с процессами одновременного окисления железа и марганца. Кроме того, для компонентов $Fe_2O_{3\text{общ}}$ и MnO экспериментально показано, что окислительные процессы не прогнозируются в течение 48 лет, что позволяет предположить отсутствие влияния времени хранения на стабильность МХ всех элементов и компонентов СО БИЛ-2 за более короткий период времени в 45 лет.

Необходимо отметить, что для одних и тех же элементов в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 разброс времени годности (T) оказался разным, несмотря на то, что число обработанных данных во всех выборках превышало расчетное требуемое число N . Статистическая обработка данных для 28 элементов в СО БИЛ-1

не выявила влияния времени хранения на величину погрешности аттестованного значения МХ, а для 17 элементов (Si, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, K, P, Eu, Ge, Hf, Nd, Sm, Ta, Tb, Th и Y) такое влияние существует, но в рамках допуска погрешности в течение расчетного периода времени (табл. 8). Для СО БИЛ-2 такое влияние выявлено только для четырех элементов (Na, Li, Pb и V), так как МХ редкоземельных и высокозарядных элементов аттестованы не были. Основной причиной выявленного влияния явилось существенное изменение номенклатуры методов (методик) КХА, по результатам которых были установлены аттестованные МХ, по сравнению с использованными при проведении ВЛК в последние 20 лет. Например, для СО БИЛ-1 аттестованные значения массовых долей оксидов порообразующих элементов были установлены, в основном, по данным химических методов анализа, использующих перевод проб в раствор. Так, при аттестации содержания кремния в виде SiO_2 доля результатов методов СФ, ААС и АЭС-ИСП составляла около 70 %, а в результатах ВЛК она снизилась до ≈ 20 %. Аналогичные зависимости установлены для макроэлементов Al, Fe, Mn, Ca, K и P. Определение Eu, Ge, Hf, Nd, Sm, Ta, Tb, Y и Th в настоящее время выполняют одновременно преимущественно методом МС-ИСП, тогда как ранее для этого использовали методы ИНАА, хроматографии, АЭС и ААС с предварительной сорбцией или экстракцией. Таким образом, статистическая обработка накопленных результатов ВЛК показала, что рекомендованная в Р 50.2.031-2003 расчетная линейная модель оказалась чувствительной к изменениям структуры экспериментальных данных. В тоже время при сборе данных за длительный период времени такие изменения неизбежны, так как обусловлены сменой парадигмы геоанализа на рубеже веков и массовым применением не одноэлементных, а более производительных инструментальных многоэлементных аналитических методов КХА [15].

Собранные за 10 лет результаты определения элементов/компонентов в СО БИЛ-1, полученные классическими одноэлементными (ААС, СФ, Т и др.) и современными многоэлементными методами (МС-ИСП, АЭС-ИСП, АЭС-ДР, РФС и др.) при выполнении

Таблица 8. Величины среднего размаха, коэффициента a , расчетного и табличного критерия изменения аттестованного значения МХ от времени хранения

Table 8. The values of the average range, coefficient a , the Student's calculated and tabular criteria, depending on the storage time

Компонент / элемент	Единица величины	A	Δ_A	Δ_T	Средний размах	S_U	S_a
SiO ₂	массовая доля, %	61,07	0,26	0,173	0,215	0,025 1	0,001 57
TiO ₂		0,69	0,03	0,02	0,020	0,003 1	0,000 19
Al ₂ O ₃		13,57	0,13	0,087	0,056	0,015 2	0,000 93
Fe ₂ O ₃		7,02	0,15	0,1	0,102	0,016 6	0,001 01
MnO		0,4	0,02	0,013	0,024	0,002 2	0,000 13
CaO		1,85	0,09	0,06	0,067	0,007 2	0,000 44
MgO		2	0,07	0,047	0,043	0,008 1	0,000 5
Na ₂ O		1,96	0,07	0,047	0,098	0,006 9	0,000 42
K ₂ O		2,21	0,08	0,1	0,22	0,016 6	0,001 01
P ₂ O ₅		0,345	0,015	0,01	0,018	0,002	0,000 1
As	млн ⁻¹	18	3	2	2,78	0,255 9	0,015 52
B		34	6	4	4,00	0,700 9	0,043
Ba		710	70	46,667	31,5	8,331 8	0,514 25
Be		2,7	0,4	0,267	0,286	0,049 6	0,003 03
Ce		80	5	3,333	3,76	0,447 2	0,028 6
Co		18	2	1,333	1,2	0,225 3	0,013 66
Cr		66	4	2,667	4,22	0,489 5	0,029 69
Cs		6	1	0,667	0,719	0,110 7	0,006 74
Cu		52	7	4,667	2,62	0,489 5	0,029 69
Eu		1,4	0,2	0,133	0,083	0,020 5	0,001 3
F		600	60	40	25,6	5,545 4	0,340 4
Ga		16	2	1,333	1,5	0,216 2	0,013 21
Ge*		1,4	0,2	0,133	0,197	0,024 9	0,001 52
Hf		3,9	0,7	0,467	0,365	0,056 1	0,003 5
La		45	6	4	2,06	0,534	0,033
Li		37	4	2,7	1,25	0,315 5	0,019 28

Стьюдента, рассчитанные сроки годности экземпляра СО БИЛ-1 и максимально возможное

the calculated shelf life of BIL-1 CRM and the maximum possible change in the certified value

a	Критерий Стьюдента		Вывод о зависимости погрешности от времени хранения	T , лет	$\hat{A}$	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A $
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$				
-0,011 2	7,14	1,81	влияет	61,0	60,39	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
-0,000 2	0,90	1,78	не влияет	59,2	0,68	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,016 4	17,58	1,77	влияет	53,0	12,7	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,002 0	2,00	1,76	влияет	56,4	7,13	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,000 4	2,86	1,75	влияет	57,2	0,38	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,001 3	2,90	1,76	влияет	77,6	1,95	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,005 6	11,13	1,77	влияет	53,2	2,3	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
-0,000 5	1,08	1,75	не влияет	64,3	1,93	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,004 2	4,18	1,76	влияет	56,4	1,97	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,000 3	2,78	1,75	влияет	57,2	0,361	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,021 0	1,35	1,74	не влияет	74,0	20	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,060 6	1,41	1,74	не влияет	53,4	31	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,814 4	1,58	1,77	не влияет	51,4	752	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,004 4	1,46	1,76	не влияет	50,2	2,5	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,012 2	0,43	1,86	не влияет	62,8	80,8	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,009 2	0,68	1,74	не влияет	56,1	17	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,004 4	0,15	1,74	не влияет	51,6	66	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,010 2	1,52	1,75	не влияет	56,6	5,4	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,008 7	0,29	1,74	не влияет	90,3	53	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,007 2	5,52	1,86	влияет	55,1	1,0	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,462 8	1,36	1,77	не влияет	66,5	631	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,014 7	1,11	1,76	не влияет	57,5	17	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,006 0	3,98	1,75	влияет	50,1	1,7	$\hat{A} \geq A \pm \Delta_A$
0,007 5	2,14	1,81	влияет	73,8	4,5	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
-0,054 9	1,66	1,78	не влияет	68,2	41,3	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$
0,016 8	0,87	1,76	не влияет	79,7	38	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A$

Окончание табл. 8
End of Table 8

Компонент / элемент	Единица величины	A	Δ_A	Δ_T	Средний размах	S_U	S_a
Lu	млн ⁻¹	0,4	0,05	0,033	0,02	0,005 2	0,000 33
Mo		2,9	0,5	0,333	0,328	0,041 6	0,002 53
Nb		12	2	1,333	1,09	0,190 1	0,011 6
Nd		39	5	3,333	1,79	0,433 5	0,028 2
Ni		54	6	4	3,45	0,732 7	0,044 59
Pb		21	3	2	1,92	0,352 7	0,021 39
Rb		93	5	3,333	3,75	0,630 8	0,038 26
Sc		13	2	1,333	1,79	0,171	0,010 45
Sm		7	1	0,667	0,496	0,099 1	0,006 5
Sn		3,2	0,5	0,333	0,441	0,049 8	0,003 03
Sr		266	30	20	7,87	1,999 6	0,123 42
Ta		0,84	0,15	0,1	0,076	0,016	0,001
Tb		0,9	0,1	0,067	0,053	0,010 8	0,000 69
Th		12,7	1,3	0,867	0,728	0,153 1	0,009 6
U		12	1,1	0,733	0,822	0,116 6	0,007 3
V		110	11	7,333	7,22	1,269 8	0,077 28
Y		30	4	2,667	2,68	0,445	0,027 6
Zn		96	14	9,333	7,81	1,229 4	0,074 56
Zr		156	13	8,667	6,79	1,265	0,077 3

* Жирным шрифтом выделены элементы, для которых определен минимальный срок годности 50 лет.
* Chemical elements with a minimum shelf life of 50 years are shown in bold.

ВЛК (например, ОСТ 41-08-212-2004 или РМГ 61–2010¹⁸), а также опубликованные данные были объединены в выборки по методам. В табл. 10 для таких выборок были рассчитаны средние значения массовой доли ($\hat{C}$) и доверительные интервалы ($\pm \Delta\hat{C}$) элемента (компонента). Аттестованные МХ и средние значения массовых долей элементов, полученные

¹⁸ РМГ 61–2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М. : ИПК издательство стандартов, 2010.

разными аналитическими методами, сравнивали между собой с помощью критерия Стьюдента при $P=0,95$. Для всех выборок из табл. 10 выполнялось условие $t_{\text{экс.}} < t_{\text{табл.}}$, что трактовали как отсутствие статистически значимых изменений аттестованного значения МХ элемента за этот период времени после аттестации, несмотря на увеличение доверительного интервала $\Delta\hat{C}$ для некоторых элементов и некоторых методов. Для большинства методик КХА погрешности результатов определения макрокомпонентов оказались больше

a	Критерий Стьюдента		Вывод о зависимости погрешности от времени хранения	T , лет	$\hat{A}$	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A $
	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$				
-0,000 3	0,92	1,86	не влияет	53,9	0,4	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,002 4	0,96	1,75	не влияет	75,3	3,1	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,005 0	0,43	1,76	не влияет	65,4	12,3	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,122 8	4,35	1,89	влияет	62,5	31,3	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,066 0	1,48	1,75	не влияет	51,3	51	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,036 5	1,71	1,74	не влияет	53,7	23	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,048 0	1,26	1,74	не влияет	50,0	91	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,015 6	1,49	1,76	не влияет	72,6	12	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,025 3	3,89	1,89	влияет	54,2	5,6	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,003 0	0,98	1,75	не влияет	62,9	3	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,159 7	1,29	1,78	не влияет	91,2	281	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,003 6	3,58	1,81	влияет	55,3	0,6	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,002 7	3,98	1,86	влияет	52,3	0,8	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,028 5	2,97	1,81	влияет	50,0	14,1	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,011 6	1,58	1,81	не влияет	55,5	11,4	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,078 9	1,02	1,75	не влияет	54,3	106	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,147 6	5,35	1,79	влияет	54,0	22	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
0,107 2	1,44	1,74	не влияет	71,9	104	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,130 6	1,69	1,76	не влияет	63,8	148	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$

погрешности аттестации $\Delta\hat{C} \geq \Delta_A$. При определении микроэлементов в основном наблюдали соотношение $\Delta_A \geq \Delta\hat{C}$. В первую очередь это связано с величиной допустимых норм погрешностей, которые использовали при аттестации¹⁹. Допустимые нормы относительной погрешности результатов количественного

¹⁹ МПРiЭ ОСТ 41-08-212-2004. Нормы погрешности при определении химического состава минерального сырья и классификация методик лабораторного анализа по точности результатов. М. : Изд-во ФНМЦ ВИМС, 2004.

определения порообразующих элементов составляют менее 1–10 %, тогда как для микроэлементов – до 30 %¹⁹. Поэтому реализацию условия $\Delta_A \geq \Delta\hat{C}$ рассматривали как убедительное свидетельство в пользу статистически незначимых изменений элементного состава СО БИЛ-1 и стабильности его аттестованных МХ. Для выборок данных, обобщенных по несколькими методам, также были рассчитаны среднее значение (C) и доверительный интервал ($\pm \Delta C$), которые несущественно отличались от аттестованных значений массовых долей (табл. 10).

Таблица 9. Величины среднего размаха, коэффициента а, расчетного и табличного критерия изменения аттестованного значения МХ от времени хранения

Table 9. The values of the average range, coefficient a, the Student's calculated and tabular criteria depending on the storage time

Компонент/ элемент	Единица величины	<i>A</i>	Δ_A	Δ_T	<i>S</i>	Средний размах	<i>S_U</i>	<i>S_a</i>
SiO ₂	% мас.	62,46	0,26	0,17	0,20	0,036	0,032	0,002 0
TiO ₂		0,76	0,030	0,020	0,018	0,003 9	0,003 5	0,000 2
Al ₂ O ₃		14,22	0,22	0,15	0,149	0,031	0,028	0,001 7
Fe ₂ O ₃		5,39	0,11	0,07	0,054	0,016	0,014	0,000 9
P ₂ O ₅		0,14	0,008	0,005	0,006	0,001 1	0,001 0	0,000 1
CaO		7,09	0,21	0,14	0,16	0,029 4	0,026 2	0,001 6
MgO		3,12	0,12	0,08	0,08	0,015 9	0,014 2	0,000 9
MnO		0,12	0,010	0,007	0,007	0,001 5	0,001 3	0,000 1
Na ₂ O		3,11	0,09	0,06	0,055	0,013 6	0,012 1	0,000 73
K ₂ O		1,51	0,05	0,03	0,027 8	0,007	0,006	0,000 4
ППП		1,78	0,08	0,05	0,1	0,01	0,01	0,001
Ba	млн ⁻¹	530	80	53	15	4,0	3,6	0,21
Co		17	2	1,3	1,56	0,29	0,26	0,016
Cr		158	10	7,0	10,5	1,64	1,46	0,088
Cu		18	3	2,0	1,9	0,38	0,34	0,020
La		19	3	2,0	3,7	0,47	0,42	0,025
Li		8,5	1,6	1	1,2	0,25	0,22	0,013
Nb		10	2	1,3	1,1	0,25	0,22	0,013
Ni		31	6	4,0	3,8	0,91	0,81	0,049
Pb		14	2	1,3	1,4	0,29	0,26	0,015
Rb		39	7	5	2,8	0,7	0,63	0,038
Sc		19	3	2,0	1,62	0,34	0,300	0,019
Sn		3,7	1	0,5	0,21	0,060	0,053	0,003 2
Sr		580	30	20	20	2,4	2,1	0,13
V		105	10	7,0	9,6	1,19	1,06	0,06
Y		24	4	2,7	2,3	0,47	0,41	0,025
Yb		2,7	0,5	0,33	0,3	0,06	0,06	0,004
Zn		64	11	7,3	6,9	1,49	1,32	0,080
Zr		204	22	15	9,9	2,36	2,10	0,127

* Жирным шрифтом выделены элементы, для которых определен минимальный срок годности 46 лет.
* Chemical elements with a minimum shelf life of 46 years are shown in bold.

Стьюдента, рассчитанные сроки годности экземпляра СО БИЛ-2 и максимально возможное

the calculated shelf life of BIL-2 CRM and the maximum possible change in the certified value

<i>a</i>	Критерий Стьюдента		Вывод о зависимости по- грешности от времени хранения	<i>T</i> , лет	$\hat{A}$	$\hat{A} \leq A \pm \Delta_A $
	<i>t_{расч}</i>	<i>t_{табл}</i>				
-0,001 1	0,54	1,76	не влияет	49	62,41	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,000 4	1,69	1,73	не влияет	55	0,78	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,002 8	1,61	1,77	не влияет	49	14,35	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,001 0	1,17	1,72	не влияет	49	5,44	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,000 1	1,09	1,73	не влияет	51	0,14	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,000 3	0,19	1,76	не влияет	50	7,11	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,001 4	1,62	1,78	не влияет	51	3,19	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,000 1	0,75	1,73	не влияет	48	0,12	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,003 7	5,05	1,73	влияет	48	3,29	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
0,000 2	0,59	1,73	не влияет	52	1,52	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,000	0,88	1,83	не влияет	55	1,76	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,36	1,67	1,73	не влияет	143	581	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,026	1,66	1,73	не влияет	49	16	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,15	1,70	1,73	не влияет	46	165	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,033	1,63	1,73	не влияет	57	16	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,04	1,47	1,73	не влияет	46	21	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,05	3,65	1,73	влияет	48	11	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,01	0,95	1,73	не влияет	56	9	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,08	1,72	1,73	не влияет	48	35	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,095	6,14	1,73	влияет	49	9	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
-0,038	1,01	1,73	не влияет	72	36	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,015	0,78	1,83	не влияет	58	18	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,00	1,32	1,73	не влияет	84	3,3	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,19	1,51	1,79	не влияет	88	597	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,18	2,84	1,73	влияет	64	116	$\hat{A} \geq A \pm \Delta A$
0,016	0,65	1,73	не влияет	63	25	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,002	0,70	1,83	не влияет	51	2,8	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
-0,121	1,52	1,73	не влияет	53	58	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$
0,14	1,07	1,73	не влияет	68	213	$\hat{A} \leq A \pm \Delta A$

Таблица 10. Аттестованные метрологические характеристики для элементов (компонентов) в СО БИЛ-1 и средние значения и их погрешности для этих же элементов (компонентов) вычисленные по данным, собранным за 10 лет

Table 10. Certified metrological characteristics for elements (components) for BIL-1 CRM and average values and their errors for the same elements (components) calculated from data sets collected over 10 years

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ _А и ΔС
		А	Δ _А		Ĉ _і	± ΔĈ _і	С	± ΔС	
SiO ₂	%	61,07	0,26	АЭС ДР	60,71	0,44	60,45	0,40	Δ _А < ΔС
				АЭС-ИСП	60,79	0,50			
				РФС	59,90	0,20			
				СФ	60,39	0,60			
TiO ₂		0,69	0,03	АЭС ДР	0,67	0,10	0,678	0,012	Δ _А > ΔС
				АЭС-ИСП	0,70	0,05			
				МС-ИСП	0,67	0,01			
				РФС	0,67	0,01			
				СФ	0,68	0,02			
Al ₂ O ₃		13,57	0,13	ААС	13,36	0,08	13,11	0,49	Δ _А < ΔС
				АЭС ДР	13,43	1,0			
				АЭС-ИСП	12,36	2,67			
				РФС	13,3	0,01			
Fe ₂ O ₃		7,02	0,15	ААС	6,84	0,05	6,89	0,18	Δ _А < ΔС
				АЭС ДР	6,69	1,00			
				АЭС-ИСП	7,13	0,34			
				РФС	6,88	0,03			
CaO		1,85	0,09	ААС	1,70	0,20	1,78	0,11	Δ _А < ΔС
				АЭС ДР и	1,92	0,30			
				АЭС-ИСП	1,68	0,60			
	РФС			1,81	0,01				
MgO	2,00	0,07	ААС	1,99	0,03	2,00	0,03	Δ _А > ΔС	
			АЭС ДР	2,01	0,07				
			АЭС-ИСП	2,03	0,10				
			РФС	1,96	0,07				

Продолжение табл. 10
Continuation of Tabl. 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ _А и ΔС
		А	Δ _А		Ĉ _і	± ΔĈ _і	С	± ΔС	
MnO	%	0,40	0,02	ААС	0,4	0,01	0,388	0,007	Δ _А >ΔС
				АЭС ДР	0,39	0,03			
				АЭС-ИСП	0,38	0,11			
				МС-ИСП	0,39	0,01			
				РФС	0,38	0,01			
K ₂ O		2,21	0,08	ПАЭС	2,2	0,02	2,20	0,02	Δ _А >ΔС
				АЭС-ИСП	2,22	0,50			
				РФС	2,19	0,02			
Na ₂ O		1,96	0,08	АЭС ДР	1,79	0,30	1,86	0,09	Δ _А <ΔС
				ПАЭС	1,99	0,03			
				АЭС-ИСП	1,81	0,43			
				РФС	1,85	0,01			
P ₂ O ₅		0,345	0,015	АЭС ДР	0,353	0,028	0,350	0,006	Δ _А >ΔС
				РФС	0,353	0,006			
				СФ	0,344	0,008			
As	млн ⁻¹	18	3	ААС	15,75	1	18,5	3,3	Δ _А ≤ΔС
				АЭС ДР	16	4			
				МС-ИСП	23	3			
				РФС	19,3	0,5			
B		34	6	АЭС ДР	36	6	36	6	—
Ba		710	70	АЭС ДР	735	20	698	39	Δ _А >ΔС
				МС-ИСП	691	49			
				РФС	668	18			
Be		2,7	0,4	АЭС ДР	2,61	0,2	2,4	0,3	Δ _А >ΔС
				АЭС-ИСП	2,15	0,6			
				МС-ИСП	2,51	0,1			

Продолжение табл. 10

Continuation of Tabl. 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ _А и ΔС
		А	Δ _А		Ĉ _і	± ΔĈ _і	С	± ΔС	
Ce	млн ⁻¹	80	5	АЭС ДР	86	19	85,0	5,2	Δ _А ≤ΔС
				АЭС-ИСП	89	2			
				МС-ИСП	80	3			
Co		18	2	ААС	18	1	17,6	1,5	Δ _А ≤ΔС
				АЭС ДР	16	2			
				АЭС ДР	18	1			
				МС-ИСП	16	1			
				РФС	20	1			
Cr		66	4	ААС	66	2	71	4	Δ _А =ΔС
				АЭС ДР	73	6			
				АЭС-ИСП	79	3			
				МС-ИСП	68	4			
				РФС	70	1			
Cs		6	1	ПАЭС	4,7	0,4	5,3	1,1	Δ _А ≤ΔС
				МС-ИСП	5,8	0,4			
Cu		52	1	ААС	47	3	49	3	Δ _А <ΔС
				ААС	51	1			
				АЭА ДР	54	3			
				АЭА-ИСП	47	2			
				МС-ИСП	43	2			
				РФА	49	1			
Eu		1,4	0,2	МС-ИСП	1,3	0,1	1,3	0,1	Δ _А >ΔС
F		600	60	АЭС ДР	630	20	649	37	Δ _А >ΔС
				П	668	80			
Ga		16	2	АЭС ДР	18	4	17,3	1,3	Δ _А >ΔС
				МС-ИСП	16	1			
				РФС	18	1			

Продолжение табл. 10
Continuation of Tabl. 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ _А и ΔС
		А	Δ _А		Ĉ _і	± ΔĈ _і	С	± ΔС	
Ge	млн ⁻¹	1,4	0,2	АЭС ДР	1,6	0,4	1,5	0,2	Δ _А =ΔС
				МС-ИСП	1,4	0,2			
Hf		3,9	0,7	МС-ИСП	3,9	0,3	3,9	0,3	Δ _А >ΔС
La		45	6	АЭС ДР	45	2	43,7	3,6	Δ _А >ΔС
				АЭС-ИСП	46	5			
				МС-ИСП	40	2			
Li		37	4	АЭС ДР	31	3	34,5	3,4	Δ _А >ΔС
				ПАЭС	37	1			
				АЭС-ИСП	38	5			
				МС-ИСП	32	5			
Lu		0,40	0,05	МС-ИСП	0,4	0,01	0,4	0,01	Δ _А >ΔС
Mo		2,9	0,5	АЭС ДР	2,6	0,2	3,3	0,8	Δ _А <ΔС
				АЭС-ИСП	4	2			
				МС-ИСП	3,3	0,3			
Nb		12	2	АЭС ДР	11	3	10,8	2,6	Δ _А <ΔС
				АЭС-ИСП	7	3			
				МС-ИСП	12	1			
				РФС	13	1			
Nd		39	5	АЭС ДР	37	9	36,0	1,1	Δ _А >ΔС
				АЭС-ИСП	36	4			
				МС-ИСП	37,9	1			
Ni		54	6	ААС	52	1	53	5	Δ _А >ΔС
				АЭС ДР	56	3			
				АЭС-ИСП	60	3			
				МС-ИСП	45	9			
				РФС	52	1			

Продолжение табл. 10

Continuation of Tabl. 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ _А и ΔС
		А	Δ _А		Ĉ _і	± ΔĈ _і	С	± ΔС	
Рb	млн ⁻¹	21	3	ААС	21	1	21,8	2,5	Δ _А =ΔС
				АЭС ДР	22	3			
				АЭС-ИСП	26	1			
				МС-ИСП	18	1			
				РФС	22	2			
Rb		93	5	ПАЭС	88	1	92	5	Δ _А =ΔС
				АЭС-ИСП	99	6			
				МС-ИСП	89	9			
				РФС	93	3			
S _{общ}		1 650	130	АЭС-ИСП	1 640	250	1 460	353	Δ _А <ΔС
				Г	1 280	120			
Sc		13	2	АЭС ДР	14	2	12,0	2,3	Δ _А =ΔС
				АЭС-ИСП	12	2			
				МС-ИСП	10	2			
Sm		7	1	МС-ИСП	6,1	0,7	6,1	0,7	Δ _А >ΔС
Sn		3,2	0,5	АЭС ДР	3,4	1,1	2,8	1,2	Δ _А <ΔС
				МС-ИСП	2,2	0,4			
Sr		266	30	ААС	251	6	262	15	Δ _А >ΔС
				АЭС ДР	253	4			
				АЭС-ИСП	291	15			
				МС-ИСП	254	7			
				РФС	259	4			
Ta		0,84	0,15	МС-ИСП	0,79	0,07	0,79	0,07	Δ _А >ΔС
Tb		0,9	0,1	МС-ИСП	0,87	0,04	0,87	0,04	Δ _А >ΔС
Th		12,7	1,3	ИНАА	12,7	0,34	12,8	0,07	Δ _А >ΔС
				МС-ИСП	12,8	0,7			
				РФС	12,8	0,7			

Окончание табл. 10

End of Table 10

Компонент / элемент	Единицы величины	Массовая доля компонента / элемента, паспорт СО		Метод анализа	Средние значения и их погрешности по результатам ВЛК и опубликованным данным за период 10 лет				Сравнение величин Δ _А и ΔС
		А	Δ _А		Ĉ _і	± ΔĈ _і	С	± ΔС	
U	млн ⁻¹	12	1,1	ИНАА	12	1	12,0	0,8	Δ _А > ΔС
				МС-ИСП	11	1			
				РФС	12	1			
				РФС	13	1			
V		110	10	ААС	94	5	100	7	Δ _А > ΔС
				АЭС ДР	105	15			
				АЭС-ИСП	92	5			
				МС-ИСП	98	6			
				РФС	112	0,3			
Y		30	4	АЭС ДР	33	3	29	5	Δ _А < ΔС
				МС-ИСП	24	1			
				РФС	31	3			
Yb		2,9	0,4	АЭС ДР	3,1	0,5	2,7	0,4	Δ _А = ΔС
				АЭС-ИСП	2,7	0,5			
				МС-ИСП	2,4	0,3			
Zn		96	14	ААС	93	1	102	6	Δ _А > ΔС
				АЭС ДР	104	6			
				АЭС-ИСП	112	10			
				МС-ИСП	97	11			
				РФС	102	1			
Zr		156	13	АЭС ДР	142	20	153	16	Δ _А < ΔС
				АЭС-ИСП	176	20			
				МС-ИСП	151	9			
				РФС	143	2			

В настоящее время количество приготовленного материала каждого СО донных осадков оз. Байкал составляет более 150 кг. Так как современные методы химического анализа в большинстве оперируют навесками менее

нескольких граммов, то эти СО еще долго можно использовать как материальные модели осадочного вещества в аналитическом контроле по целевому назначению. Применение любой модели на практике предполагает ее

совершенствование. Поэтому для дальнейшего использования СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 представляет интерес корректировка МХ макрокомпонентов, дополнение аттестованными значениями массовых долей всех РЗЭ, расширение списка элементов, включая биогенные (Br, I, Se, $\text{C}_{\text{орг.}}$, $\text{SiO}_{2\text{биог.}}$) и токсичные (Ag, Au, Bi, Cd, Cl, Hg, Ra, Sb, Tl и W). Однако даже при наличии достаточного числа согласованных результатов, полученных с использованием современных методов и усовершенствованных методик КХА, уточнить ранее аттестованные МХ или перевести элемент из класса рекомендуемых в аттестованные при сохранении утвержденного типа СО нереально. В перспективе можно было бы переаттестовать вещество СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, проведя новые испытания или повторный МЛЭ, что в принципе предусмотрено Приказом Минпромторга России № 2905 и ГОСТ ISO Guide 35–2015. К сожалению, использование регламентированных этими документами подходов к сбору аналитических данных приведет к потере уникальных аналитических результатов, полученных первоначально в условиях, когда не было аккредитованных лабораторий и аттестованных методик химического анализа, но были аналитики потрясающего профессионального уровня, что называется, от Бога. В настоящее время такие данные для статистической обработки не могут быть включены в поэлементные выборки при расчете аттестуемых МХ согласно ГОСТ ISO Guide 35–2015.

В международной практике при продлении срока годности референтного материала пытаются найти способы объединения ранее полученных и новых данных для сертифицированных СО уникальных вещественных составов, что позволяет уточнить (откорректировать) некоторые метрологические характеристики без процедуры переутверждения типа СО и изменения его названия. Например, Национальный исследовательский комитет Канады (NRC) [31] предложил и применил способ уточнения списка элементов и их МХ при продлении срока годности ССО морских донных отложений HISS-1, MESS-4 и PACS-3, широко используемых в лабораторной практике для контроля качества результатов и разработки методик анализа [31–33]. Это свидетельствует, что

поиск процедур и алгоритмов, позволяющих улучшить метрологические характеристики СО утвержденного типа единичного производства для совершенствования материальных моделей уникального вещества природного происхождения, подобных СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2, сохраняет актуальность, особенно при выполнении долгосрочных эколого-геохимических проектов [2, 34, 35].

Выводы и рекомендации

Стабильность минеральных составов вещества СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 подтверждена новыми экспериментальными данными, полученными при использовании рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE.

Стабильность гранулометрических составов порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 продемонстрирована новыми экспериментальными данными о распределении частиц порошка по размерам с помощью лазерного дифракционного анализатора частиц HELOS/BR при выполнении измерений в воздушной среде.

Однородность порошковых материалов СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 экспериментально оценена для навесок разной массы по интенсивностям спектральных линий 33 химических элементов, полученным и измеренным методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым разрядом и фотоэлектрической обработкой спектров. К другим анализам применен способ оценивания однородности по элементам-индикаторам.

Новые минимальные представительные пробы порошков СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 экспериментально обоснованы для определения 33 химических элементов. Для других элементов и компонентов представительные пробы приписаны по элементам-индикаторам, которые характеризуют устойчивые минеральные ассоциации в этих образцах или соответствуют минимальным аналитическим навескам, примененным в контрольных методиках химического анализа.

Стабильность установленных метрологических характеристик 49 элементов в СО БИЛ-1 и 30 элементов в СО БИЛ-2 изучена в условиях естественного старения в соответствии с рекомендациями Р 50.2.031–2003:

– минимальный срок годности экземпляра ГСО 7126–94 состава донного ила

оз. Байкал (СО БИЛ-1) оценен в целом как 50 лет от даты выпуска, то есть до 1 июля 2044 года <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392643>;

– минимальный срок годности экземпляра ГСО 7176–95 состава донных отложений оз. Байкал (СО БИЛ-2) оценен в целом как 45 лет от даты выпуска, то есть до 28 февраля 2040 года <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392604>;

– эти же минимальные сроки годности приписаны аттестованным значениям массовых долей ХЭ, для которых индивидуальные измерения не выполняли, но которые входят в устойчивые природные минеральные и геохимические ассоциации с элементами-индикаторами.

Выполненное исследование показало:

– целесообразность увеличения числа аттестованных метрологических характеристик в СО БИЛ-1 и СО БИЛ-2 в связи с изменением списка актуальных аналитических методов и методик, которые используют в аналитической практике испытательных лабораторий в России и за рубежом;

– актуальность и необходимость разработки алгоритмов коррекции процедур продления сроков годности многоэлементных СО утвержденных типов единичного изготовления для геоанализа с учетом стабильности их минеральных и гранулометрических составов для применения в сфере ГР ОЕИ.

Благодарности: Авторы выражают глубокую признательность сотрудникам Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» (ИГХ СО РАН, г. Иркутск) за аналитические исследования

вещества стандартных образцов донных осадков оз. Байкал; коллективу ООО «Симпатек» под руководством Д. С. Таусенева (г. Екатеринбург) за изучение гранулометрического состава порошков СО; рецензентам за ценные замечания и рекомендации при подготовке рукописи к публикации.

Acknowledgments: The authors are deeply grateful to the analysts of the Centre of Isotopic and Geochemical Research (IGC SB RAS, Irkutsk, Russia) for the analytical researches of the Lake Baikal sediment CRMs; to the staff and especially D. S. Tausenev (Sympathek LLC, Yekaterinburg, Russia) for the study of granulometric compositions of CRM powders; the rewrites for useful comments and recommendations when preparing the manuscript for publication.

Вклад авторов: Авторы внесли равноценный вклад в данную работу.

Contribution of the authors: The authors made an equal contribution to this work.

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

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

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

Funding: The material of the article was prepared within the framework of the IGC State Assignment Project № 0284-2021-0005.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Standards for publication of isotope ratio and chemical data in chemical geology / S. L. Goldstein [et al.] // *Chemical Geology*. 2003. Vol. 202, Iss. 1–2. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.003>
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы геологических материалов и объектов окружающей среды: проблемы и решения // *Журнал аналитической химии*. 2017. Т. 72, № 2. С. 99–118. <https://doi.org/10.7868/S0044450217020141>
- Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – focus on food, water, soil, and sediment matrices / I. R. B. Olivares [et al.] // *TrAC: Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 100, № 3. P. 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
- Chauvel C., Bureau S., Poggi C. Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials // *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2011. Vol. 35, № 1–3. P. 125–143. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00086.x>

5. Reference samples of Lake Baikal bottom sediments – An essential part of regional collection of reference samples / *L. L. Petrov* [et al.] // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1999. Vol. 74, Iss. 1–4. P. 275–288. <https://doi.org/10.1080/03067319908031432>
6. Потребность и потенциал импортозамещения стандартных образцов в Российской Федерации: анализ данных Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений / *А. Н. Панков* [и др.] // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2024. Т. 20, № 1. С. 47–58. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
7. Two reference samples for assessing analytical reliability in geochemical investigation / *L. L. Petrov* [et al.] // *Geostandards Newsletters*. 1991. Vol. XV, № 1. P. 135–137. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1991.tb00105.x>
8. *Голдырев Г. С.* Осадкообразование и четвертичная история котловины Байкала. Новосибирск : Наука, 1982. 181 с.
9. Геохимия позднекайнозойских отложений дна озера Байкал / *М. И. Кузмин* [и др.] // *Доклады Академии наук*. 1995. Т. 344, № 3. С. 381–384.
10. Изучение гранулометрического состава порошков стандартных образцов природных сред / *И. Е. Васильева* [и др.] // *Эталоны. Стандартные образцы*. 2015. № 1. С. 39–50.
11. New reference samples of magmatic rocks: quartz diorite SKD-1 and sivatonsite SSv-1 / *L. L. Petrov* [et al.] // *Geostandards Newsletter*. 1996. Vol. 20, № 1. P. 95–132. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00176.x>
12. *Петров Л. Л.* Обеспечение достоверности аналитической информации в геохимии на основе разработки и применения многоэлементных стандартных образцов состава : спец. 02.00.02 «Аналитическая химия» : автореф. дис. ... докт. хим. наук / Л. Л. Петров; Иркутский государственный университет. Иркутск, 1999. 43 с. Место защиты: Иркутский государственный университет. <https://viewer.rsl.ru/rsl01000242427>
13. *Гуничева Т. Н., Васильева И. Е.* Изучение распределения элементов в материале стандартного образца состава мышечной ткани байкальского окуня БОк-2 методом рентгенофлуоресцентного анализа // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 3. С. 318–324.
14. *Рубо М., де ля Рош Ю., Говиндараджу К.* Квантметрический силикатный анализ пород и его контроль при помощи эталонов пород // *Геохимия*. 1965. № 8. С. 1038–1055.
15. Применение МАЭС для исследования вещества стандартных образцов состава природных и техногенных сред / *И. Е. Васильева* [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81, № 1-II. С. 22–29.
16. Надежность анализа горных пород: факты, проблемы, решения / *В. Г. Хитров* [и др.]. М. : Наука, 1985. 302 с.
17. Микроволновое разложение донных осадков оз. Байкал для ИСП-МС определения их элементного состава / *Н. А. Жученко* [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 2008. Т. 63, № 10. С. 1037–1044. <https://doi.org/10.1134/S1061934808100031>
18. *Goldberg E. L.* Tracer elements and uranium-series isotopes in the bottom sediments of Lake Baikal as geochemical climate proxies for high-resolution reconstructions of regional change // *Climate Change Research Progress* / *L. N. Peretz* ed. Chapter 1, p. 13–86. New York: Nova Sci. Publishers Inc., 2008. 346 p.
19. Новые данные по определению редких и рассеянных элементов в геологических стандартных образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой / *И. Н. Мысовская* [и др.] // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2009. Т. 75, № 10. С. 60–66.
20. *Sen Gupta J. G., Bertrand N. B.* Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part I. Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides // *Talanta*. 1995. Vol. 42, № 11. P. 1595–1607. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01612-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01612-0)
21. *Sen Gupta J. G., Bertrand N. B.* Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part II. Quantitation of Ba, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta and Tl // *Talanta*. 1995. Vol. 42, № 12. P. 1947–1957. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01673-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01673-2)
22. *Шабанова Е. В., Зак А. А., Васильева И. Е.* Пробоподготовка геологических образцов для одновременного определения пяти щелочных элементов методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии // *Журнал аналитической химии*. 2018. Т. 73, № 8. С. 671–679. <https://doi.org/10.1134/S004445021809013X>
23. *Зак А. А., Шабанова Е. В., Васильева И. Е.* Точность результатов одновременного определения Na, K, Li, Rb и Cs в геохимических объектах методом пламенной атомно-эмиссионной спектроскопии // *Аналитика и контроль*. 2021. Т. 25, № 1. С. 6–19. <https://doi.org/10.15826/analitika.2021.25.1.004>
24. *Бухбиндер Г. Л.* Возможности современной атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // *Аналитика Сибири и Дальнего Востока: материалы VIII научной конференции, Томск, 13–18 октября 2008 г.* / Томский политехнический университет. Томск : изд-во ТПУ, 2008. С. 68–69.
25. *Кубракова И. В., Тютюнник О. В., Киселева М. С.* Микроволновая подготовка проб в решении геоэкологических задач // *Аналитика*. 2015. № 2. С. 100–109.
26. Атомно-абсорбционное определение золота и серебра в породах и рудах с помощью двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи / *Ю. А. Захаров* [и др.] // *Аналитика и контроль*. 2013. Т. 17, № 4. С. 414–422.

27. Модернизация атомно-абсорбционных спектрометров серии МГА-915 для выполнения анализа горных пород и донных отложений в виде суспензий / Ю. А. Захаров [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80, № 2. С. 12–17.
28. Иванов А. Ю. Уран и торий в донных отложениях непроточных водоемов юга Томской области // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318, № 1. С. 159–165.
29. Application of synchrotron X-ray fluorescent analysis to studies of the records of paleoclimates of Eurasia stored in the sediments of Lake Baikal and Lake Teletskoye / E. L. Goldberg [et al.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2001. Vol. 470, № 1–2. P. 388–395. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01084-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01084-1)
30. Исследование стабильности материала стандартных образцов состава горных пород СГ-3, ССЛ-1, СИ-2 и СИ-3 / И. Е. Васильева [и др.] // Стандартные образцы. 2012. № 2. С. 13–30.
31. HISS-1: Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content / S. Berman [et al.] // National Research Council Canada. NRC Digital Repository [website]. URL: <https://doi.org/10.4224/crm.1997.hiss-1> [Accessed 13 January 2025]
32. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediments certified reference materials by BCR sequential extraction / P. Kumkrong [et al.] // Talanta. 2021. Vol. 221. P. 121543. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121543>
33. Tessier sequential extraction on 17 elements from three marine sediments certified reference materials (HISS-1, MESS-4 and PACS-3) / P. Kumkrong [et al.] // Analytical and bioanalytical chemistry. 2021. Vol. 413. P. 1047–1057. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03063-z>
34. Eggen O. A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: Deja vu all over again // Science of the Total Environment. 2019. Vol. 670. P. 138–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.185>
35. Васильева И. Е., Шабанова Е. В. Стандартные образцы растительных материалов – инструмент обеспечения единства химических измерений // Журнал аналитической химии. 2021. Т. 76, № 2. С. 99–123. <https://doi.org/10.31857/S0044450221020146>

REFERENCES

1. Goldstein S. L., Deines P., Oelkers E. H., Rudnick R. L., Walter L. M. Standards for publication of isotope ratio and chemical data in chemical geology. *Chemical Geology*. 2003;202(1–2):1–4. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.08.003>
2. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V. Certified reference materials of geological and environmental objects: Problems and solutions. *Journal of Analytical Chemistry*. 2017;72(2):129–146. <https://doi.org/10.1134/S1061934817020149>
3. Olivares I. R. B., Souza G. B., Nogueira A. R. A., Toledo G. T. K., Marcki D. C. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis – focus on food, water, soil, and sediment matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018;100(3):53–64. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.013>
4. Chauvel C., Bureau S., Poggi C. Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 2011;35(1–3):125–143. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2010.00086.x>
5. Petrov L. L., Kornakov Yu. N., Persikova L. A., Anchutina E. A. Reference samples of Lake Baikal bottom sediments – An essential part of regional collection of reference samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1999;74(1–4):275–288. <https://doi.org/10.1080/03067319908031432>
6. Pankov A. N., Zyryanova I. N., Kremleva O. N., Volodina E. M., Fokina D. P., Suslova V. V. The need and potential for import substitution of reference materials in the russian federation: analysis of data from the federal information fund for ensuring the uniformity of measurements. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2024;20(1):47–58. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2024-20-1-47-58>
7. Petrov L. L., Kornakov Yu. N., Persikova L. A., Vlasov A. V., Malykh V. V., Prokopjeva A. Z. Two reference samples for assessing analytical data reliability in geochemical investigations. *Geostandards and Geoanalytical Research*. 1991;15(1):135–137. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1991.tb00105.x>
8. Goldyrev G. S. Sedimentation and quaternary history of the Baikal basin. Novosibirsk: Nauka, Publ.; 1982. 181 p. (In Russ.).
9. Kuzmin M. I., Pampura V. D., Gunicheva T. N., Tsykhanskiy V. D., Bobrov V. A., Petrov L. L. et al. Geochemistry of the late cenozoic lake Baykal sediments. *Transactions (Doklady) of the Russian Academy of Sciences. Earth Science Sections*. 1996;345 A(9):465–469. (In Russ.).
10. Vasilyeva I. E., Tausensev D. S., Bus'ko A. E., Zemlynko P. V., Shabanova E. V., Zabanov Yu. et al. Study of particle size distribution of environment certified reference material. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2015;(1):39–50. (In Russ.).

11. Petrov L. L., Kornakov Y. N., Persikova L. A., Malykh V. V., Prokop'eva A. Z. New reference samples of magmatic rocks: quartz diorite SKD-1 and sviatonossite SSV-1. *Geostandards newsletter*. 1996;20(1):95–132. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00176.x>
12. Petrov L. L. Ensuring the reliability of analytical information in geochemistry based on the development and application of multielement reference materials. PhD (Eng.).sci. diss., Irkutsk state university. Available at: <https://viewer.rsl.ru/ru/rsl01000242427>. [Accessed 13 January 2025]. (In Russ.).
13. Gunicheva T. N., Vasil'eva I. E. Studying distribution of some elements in certified reference material of composition of Baikal perch muscle tissues BOK-2 by X-ray fluorescence method. *Analytic and Control*. 2012;16(3):318–324. (In Russ.).
14. Roubault M., De la Roche H., Govindaraju K. L'analyse des roches silicatées par spectrométrie photoélectrique au quantomètre ARL et son contrôle par des roches étalons. *Science de la Terre. Geoximiya*. 1965;8:1038–1055. (In French).
15. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Zabanov Yu. A., Bus'ko A. E. The use of MAES in the study of reference standard materials of natural and man-made composition. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2015;81(1):22–29. (In Russ.).
16. Khitrov V. G., Belousov G. E., Bozhevolnova N. A., Galudzina A. I., Dobronichenko V. V., Zemtsova L. S., Kopylova L. F. et al. Reliability of rock analysis: facts, problems, solutions. Moscow: Nauka; 1985. 302 p. (In Russ.).
17. Zhuchenko N. A., Chebykin E. P., Stepanova O. G., Chebykin A. P., Gol'dberg E. L. Microwave digestion of bottom sediments from lake baikal for the inductively coupled plasma mass-spectrometric determination of their elemental composition. *Journal of Analytical Chemistry*. 2008;63(10):943–949. <https://doi.org/10.1134/S1061934808100031>
18. Goldberg E. L. Tracer elements and uranium-series isotopes in the bottom sediments of Lake Baikal as geochemical climate proxies for high-resolution reconstructions of regional change. In: L. N. Peretz. Chapter 1, p. 13–86. *Climate Change Research Progress*. New York: Nova Sci. Publishers Inc.; 2008. 346 p.
19. Mysovskaya I. N., Smirnova E. V., Lozhkin V. I., Pakhomova N. N. New data on determination of the rare and trace elements in geological standard samples using mass-spectrometry method with inductively coupled plasma. *Industrial Laboratory. Materials Diagnostics*. 2009;75(10):60–66. (In Russ.).
20. Sen Gupta J. G., Bertrand N. B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part I. Quantitation of Y, Th, U and the lanthanides. *Talanta*. 1995;42(11):1595–1607. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01612-0](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01612-0)
21. Sen Gupta J. G., Bertrand N. B. Direct ICP-MS determination of trace and ultratrace elements in geological materials after decomposition in a microwave oven. Part II. Quantitation of Ba, Cs, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta and Tl. *Talanta*. 1995;42(12):1947–1957. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(95\)01673-2](https://doi.org/10.1016/0039-9140(95)01673-2)
22. Shabanova E. V., Zak A. A., Vasil'eva I. E. Preparation of geological samples to the simultaneous determination of five alkali elements by flame atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*. 2018;73(9):869–876. <https://doi.org/10.1134/S1061934818090137>
23. Zak A. A., Shabanova E. V., Vasil'eva I. E. Results accuracy of the simultaneous Na, K, Li, Rb and Cs determination in geochemical objects using the flame atomic emission spectrometry. *Analytics and Control*. 2021;25(1):6–19. (In Russ.).
24. Bukhbinder G. L. Capabilities of modern atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma. In: *Analytics of Siberia and the Far East: Proceedings of the VIII scientific conference*, 13–18, October 2008, Tomsk, Russia. Tomsk: izd-vo Tomsk Polytechnic University, TPU; 2008. p. 68–69. (In Russ.).
25. Kubrakova I., Tyutyunnik O., Kiseleva M. Microwave sample preparation for the solution geoecological tasks. *Analitika*. 2015;(2):100–109. (In Russ.).
26. Zakharov Y. A., Okunev R. V., Irisov D. S., Haibullin R. R., Hasanova S. I Atomic absorption determination of gold and silver in rocks and ores using double-stage probe atomization in the graphite furnace. *Analytics and Control*. 2013;17(4):414–422. (In Russ.).
27. Zakharov Y. A., Okunev R. V., Haibullin R. R., Irisov D. S., Sadykov M. F. Modernization of MGA-915 atomic absorption spectrometers for analysis of rocks and sediments as suspensions. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*. 2014;80(2):12–17. (In Russ.).
28. Ivanov A. Yu. Uranium and thorium in bottom sediments of stagnant water bodies in the south of Tomsk region. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*. 2011;318(1):159–165. (In Russ.).
29. Goldberg E. L., Grachev M. A., Phedorin M. A., Kalugin I. A., Khlystov O. M., Mezentsev S. N. et al. Application of synchrotron X-ray fluorescent analysis to studies of the records of paleoclimates of Eurasia stored in the sediments of Lake Baikal and Lake Teletskoye. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2001;470(1–2):388–395. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01084-1](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01084-1)

30. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Anchutina E. A., Susloparova V. E. Study of the stability of the material of the certified reference materials of rock composition SG-3, SSL-1, SI-2 and SI-3. *Reference materials*. 2012;2:13–30. (In Russ.).
31. Berman S., Boyko V., Clancy V., Lam J., Maxwell P., McLaren J. W. et al. HISS-1: Marine Sediment Certified Reference Material for total and extractable metal content. In: National Research Council Canada. NRC Digital Repository. Available at: <https://doi.org/10.4224/crm.1997.hiss-1>
32. Kumkrong P., Mercier P. H. J., Gedara I. P., Michai O., Tyo D. D., Cindy J. et al. Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediments certified reference materials by BCR sequential extraction. *Talanta*. 2021;221:121543. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121543>
33. Kumkrong P., Mihai O., Mercier P. H. J., Pihilligawa I. G., Tyo D. D., Mester Z. Tessier sequential extraction on 17 elements from three marine sediments certified reference materials (HISS-1, MESS-4 and PACS-3). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2021;413:1047–1057. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-03063-z>
34. Eggen O. A., Reimann C., Flem B. Reliability of geochemical analyses: Deja vu all over again. *Science of The Total Environment*. 2019;670:138–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.185>
35. Vasil'eva, I. E., Shabanova, E. V. Plant-matrix certified reference materials as a tool for ensuring the uniformity of chemical measurements. *Journal of Analytical Chemistry*. 2021;76(2):137–155. <https://doi.org/10.1134/S1061934821020143>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Researcher ID: E-7873–2013

<https://orcid.org/0000-0001-6315-083X>

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

664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1а

e-mail: shv@igc.irk.ru

Researcher ID: E-4333–2013

<https://orcid.org/0000-0002-6444-612X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

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

1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russia

e-mail: vasira@igc.irk.ru

Researcher ID: E-7873–2013

<https://orcid.org/0000-0001-6315-083X>

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

1A Favorsky str., Irkutsk, 664033, Russia

e-mail: shv@igc.irk.ru

Researcher ID: E-4333–2013

<https://orcid.org/0000-0002-6444-612X>

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья

УДК 006.91:543.06:53.089.68

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-114-122>



Комплексный подход как особенность обеспечения качества измерений содержаний металлов в воздушных средах

О. Б. Пономарева ✉, Ю. В. Канаева, М. В. Гайко

Уральский научно-исследовательский институт метрологии –
филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», г. Екатеринбург, Россия
✉ ponomareva@uniim.ru

Аннотация: Определение состава воздушных сред (воздуха рабочей зоны, атмосферного воздуха, промышленных выбросов в атмосферу) важно для экологической безопасности. Измерение показателей их состава в автоматическом режиме – приоритетное направление в деятельности предприятий. Однако измерение содержания металлов в автоматическом режиме в настоящее время – задача сложная, трудоемкая и дорогостоящая. Первым шагом для устранения этих недостатков может стать анализ возможностей, которыми обладают доступные методики измерений и стандартные образцы.

Авторы обзора описали комплексный подход к обеспечению качества и достоверности результатов измерений содержания металлов в воздушных средах, реализованный с применением методик и стандартных образцов, разработанных в УНИИМ – филиале ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

В качестве библиографической основы взяты нормативные документы в сфере контроля за состоянием воздушных сред, в частности – Постановление Правительства РФ № 1847, ГОСТ Р 8.960-2019, ГОСТ Р 70803–2023, ГОСТ 12.1.005–88 и другие (в общей сложности – 27 источников). Проанализирован массив методических рекомендаций в данной сфере, например – ПНД Ф 12.1.1–99, МУ № 4574–88 и другие. Отдельно рассмотрены методики измерений содержаний металлов в воздушных средах, разработанные УНИИМ на основе наиболее доступных большинству лабораторий методов измерений – фотометрического, титриметрического.

Статья дает наглядное представление о комплексном подходе к обеспечению качества измерений содержаний металлов в воздушных средах. Обзор структурирован как совокупность элементов: разработки методик измерения и их аттестации, разработки стандартных образцов для аттестации методик измерения и контроля качества результатов этих измерений, проведения испытаний в целях утверждения типов стандартных образцов, проведения межлабораторных сличительных испытаний для контроля качества процедур отбора проб и контроля качества результатов измерений содержаний металлов в воздушных средах.

Материалы статьи адресованы испытательным лабораториям, в т. ч. промышленных предприятий и экологического мониторинга. Развернутые пояснения дают представление о том, что разработанные УНИИМ методики измерений могут быть использованы для определения содержания металлов (компонентов) в различных воздушных средах: воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе, промышленных выбросах в атмосферу. Пользователи методик смогут варьировать параметры измерений с учетом технических возможностей лаборатории, при этом не отклоняться от положений ГОСТ 12.1.005–88, ПНД Ф 12.1.1–99.

Ключевые слова: атмосфера, воздушная среда, измерение содержания металлов, методика измерений, стандартный образец, межлабораторные сличительные испытания, обеспечение единства измерений, выбросы, аналитическая проба, комплексный подход

Принятые сокращения: МИ – методика измерений; СО – стандартный образец; МСИ – межлабораторные сличительные испытания; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Ссылка при цитировании: Пономарева О. Б., Канаева Ю. В., Гайко М. В. Комплексный подход как особенность обеспечения качества измерений содержаний металлов в воздушных средах // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 114–122. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-114-122>

Статья поступила в редакцию 29.11.2024; одобрена после рецензирования 15.05.2025; принята к публикации 25.06.2025.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Review Article

Comprehensive Approach as a Feature of Quality Assurance of Measurements of Metal Contents in Air Environments

Olga B. Ponomareva ✉, Yulia V. Kanaeva, Mariia V. Gaiko

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

✉ ponomareva@uniim.ru

Abstract: Determining the composition of air environments (workplace air, atmospheric air, industrial emissions into the atmosphere) is important for environmental safety. Measuring their composition indicators in automatic mode is a priority direction in the activities of enterprises. However, measuring the content of metals in automatic mode is currently a complex, time-consuming and expensive task. The first step to eliminating these shortcomings may be an analysis of the capabilities of available measurement methods and reference materials.

The authors of the review article described a comprehensive approach to ensuring the quality and accuracy of the measurement results of metal content in air environments, implemented using methods and reference materials developed at the UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

The bibliographic is based on regulatory documents in the field of monitoring the state of air environments, in particular, RF Government Resolution No. 1847, GOST R 8.960-2019, GOST R 70803–2023, GOST R ISO 15202-1-2023, GOST 12.1.005–88 and others (27 sources in total). An array of relevant methodological recommendations was analyzed, for example, PND F 12.1.1–99, MU No. 4574–88 and others. Separately, the methods for measuring metal content in air environments developed by the UNIIM based on the most available measurement methods for most laboratories – photometric, titrimetric.

The article provides a clear idea of the comprehensive approach to ensuring the quality of measurements of metal contents in air environments. The review article is structured as a combination of actions: development of measurement methods and their certification, development of reference materials for certification of measurement methods and quality control of the measurement results, conducting tests to approve types of reference materials, conducting interlaboratory comparison tests to control the quality of sampling procedures and quality control of the measurement results of metal contents in air environments.

The article is addressed to testing laboratories, including industrial enterprises and environmental monitoring. Detailed explanations provide an idea of the fact that the measurement methods developed by the UNIIM can be used to determine the content of metals (components) in various air environments: workplace air, atmospheric air, industrial emissions into the atmosphere. Users of the specified methods will be able to vary the measurement parameters taking into account the technical capabilities of the laboratory without deviating from the provisions of GOST 12.1.005–88, PND F 12.1.1–99.

Keywords: atmosphere, air environment, metal content measurement, measurement technique, reference material, interlaboratory comparisons, ensuring the uniformity of measurements, emissions, analytical sample, comprehensive approach

Abbreviators used: MT – measurement technique; ILC – interlaboratory comparisons; RM – reference material; FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements.

For citation: Ponomareva O. B., Kanaeva Yu. V., Gaiko M. V. Comprehensive approach as a feature of quality assurance of measurements of metal contents in air environments. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):114–122. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-114-122>

The article was submitted 29.11.2024; approved after reviewing 15.05.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

Актуальное состояние

Достоверное определение содержания загрязняющих веществ в воздухе рабочей зоны, атмосферном воздухе и промышленных выбросах в атмосферу¹ – важная для аналитического сообщества задача², от оперативного решения которой зависит скорость принятия мер по устранению негативного воздействия вредных факторов на окружающую среду [1].

В Российской Федерации по данным за 2021 г. наибольший вклад в загрязнение окружающей среды внесли выбросы от стационарных источников – до 2/3 объемов загрязнений, или 2 млн т [2]. Переломить негативную тенденцию отчасти возможно введением автоматизации контроля за содержанием выбросов в атмосферу, и с этой целью в 2021 г. разработаны общие принципы производственного

экологического контроля и его метрологического обеспечения ИТС 22.1–2021³.

Регулирование процессов автоматизации контроля качества воздуха закреплено в нормативных документах (ГОСТ Р ИСО 23431–2023, ГОСТ Р 8.960–2019, ГОСТ Р 70803–2023⁴ и др.). Автоматическое информирование о составе промышленных выбросов в атмосферу и анализ состава атмосферного воздуха и воздуха рабочей зоны осуществляется посредством вдувательного парка приборов (анализаторов).

Анализ содержания металлов в воздушных средах в автоматическом режиме – трудоемкая

³ ИТС 22.1 – 2021 Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Общие принципы производственного экологического контроля и его метрологического обеспечения.

⁴ ГОСТ Р ИСО 23431–2023 Определение качества воздуха в автодорожном туннеле. ГОСТ Р 8.960–2019 Государственная система обеспечения единства измерений. Наилучшие доступные технологии. Метрологическое обеспечение автоматических измерительных систем для контроля вредных промышленных выбросов. Основные положения. ГОСТ Р 70803–2023 Автоматические измерительные системы для контроля выбросов загрязняющих веществ. Общие технические требования.

¹ Фомин Г. С., Фомина О. Н. Воздух. Контроль загрязнений по международным стандартам : справочник. М. : «Протектор», 2002. 432 с.

² Молчатский С. Л., Нелюбина Е. Г. Эколого-аналитический контроль состояния окружающей среды : Учебное пособие. М. : Ай Пи Ар Медиа, 2023. 166 с.

и дорогостоящая процедура, как и создание газовых смесей с известным содержанием определяемых металлов (например, с применением газовой камеры и распылением СО состава растворов металлов в воздушные/газовые смеси) для градуировки и поверки приборов испытательными (аналитическими) лабораториями.

Целенаправленность работы

Анализ существующих методик измерений [3] показал: основная часть аттестованных методик измерений содержаний металлов предполагает (а) отбор проб (далее – аналитических проб) путем извлечения определяемых компонентов из воздушных сред с применением твердых поглотителей; (б) подготовку отобранных проб; (в) измерение содержаний анализируемых компонентов с применением (в лабораториях) различных методов измерений (фотометрического, атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного, инверсионной вольтамперометрии) исходя из возможностей лабораторий (например, ГОСТ Р ИСО 15202-1-2023⁵).

МИ относятся к сфере Государственного регулирования обеспечения единства измерений (ГРОЕИ) в соответствии с ФЗ 102–ФЗ⁶. Показатели точности результатов измерений должны соответствовать требованиям Перечня измерений⁷.

Цель представленной обзорной статьи – описать, как посредством разработанных Уральским филиалом ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (Росстандарт) МИ организован комплексный подход к метрологическому обеспечению измерений содержаний металлов в воздушных средах.

⁵ ГОСТ Р ИСО 15202-1-2023 Воздух рабочей зоны. Определение содержания металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

⁶ Об обеспечении единства измерений: Федеральный закон от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ: принят Государственной Думой 11 июня 2008 г., одобрен Советом Федерации Федерального Собрания Российской Федерации 18 июня 2008 г.

⁷ Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений: Постановление Правительства РФ от 16 ноября 2020 г. № 1847.

С этой целью авторам предстоит обобщить: – опыт использования наиболее доступных большинству лабораторий методов измерений (фотометрического, титриметрического); – опыт обеспечения посредством применения разработанных специалистами УНИИМ методик достоверности результатов измерений содержаний металлов в воздушных средах.

Отдельно предстоит рассмотреть особенности применения положений⁸, взятых за основу при разработке указанных методик.

Материалы и методы

МИ: назначение, структура, характеристики

Рассматриваемые в статье МИ содержаний металлов в одной или нескольких воздушных средах предусматривают стадию отбора проб и аналитическую стадию [4] (рис. 1):

- 1) стадия отбора проб завершается предоставлением отобранной пробы в лабораторию;
- 2) аналитическая стадия включает процедуры пробоподготовки и получения результатов измерений.

Диапазоны измерений содержаний определяемых компонентов заданы в соответствии с СанПиН 1.2.3685–21⁹ и соответствуют потребностям лабораторий.

Стадия отбора проб. Рассматриваемые МИ регламентируют использование СИ, внесенных в ФИФ ОЕИ и поверенных в соответствии с ФЗ 102. Отбор проб проводится с применением фильтров (или других сорбирующих материалов), обеспечивающих осаждение определяемого металла. Рассматриваемые МИ включают схематичность описания процедуры

⁸ Петрухин О. М. Экстракция металлов и координационная химия // Успехи аналитической химии: [сборник] / Рос. акад. наук, Ин-т общ. и неорганич. химии им. Н. С. Курнакова; [отв. ред. Л. К. Шпигун]. М.: Наука, 2007. 390 с.

Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.

Булатов М. И., Калинин И. П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.

Способ количественного определения ионов железа : пат. 2011144136/15 РФ; заявл. 31.10.2011 ; опубл. 10.09.2013.

⁹ СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания.

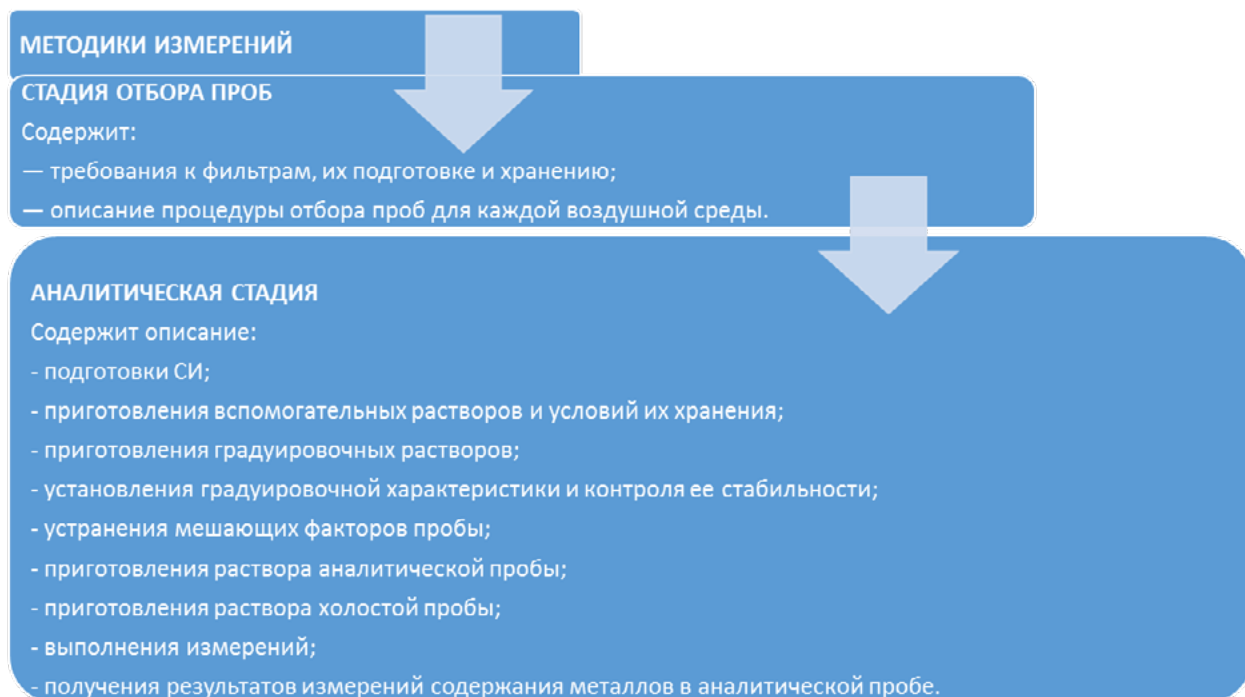


Рис. 1. Типичная структура методики измерений содержания металлов в одной или нескольких воздушных средах

Fig. 1. Typical structure of the method for measuring the content of metals in one or several air environments

отбора проб и детально описывают требования к подготовке, хранению и эксплуатации фильтров. С учетом ГОСТ 12.1.005–88¹⁰, ПНД Ф 12.1.1–99¹¹ подробно описывают процедуру отбора проб, включая соответствующее необходимое оборудование, установление объемного расхода воздуха/газа и времени аспирирования при отборе проб, дают возможность пользователям методик варьировать эти параметры с учетом технических возможностей лаборатории.

Аналитическая стадия. В соответствии с предлагаемым подходом находят содержание металлов в аналитической пробе (фильтре или другом сорбирующем материале с осажденными в процессе отбора из воздушной среды компонентами). Диапазон содержаний компонентов в аналитической пробе необходимо

устанавливать при разработке МИ с учетом аспирируемого объема воздуха/газа и в соответствии с прописанными процедурами:

- подготовкой СИ;
- приготовлением вспомогательных растворов (и условиями их хранения);
- приготовлением градуировочных растворов (если предусмотрено методикой);
- установлением градуировочной характеристики и контролем ее стабильности (если предусмотрено методикой);
- устранением мешающих факторов пробы (при необходимости);
- приготовлением раствора аналитической пробы;
- приготовлением раствора холостой пробы (если предусмотрено методикой);
- выполнением измерений;
- получением результатов измерений содержания металлов в аналитической пробе.

Нейтрализация влияющих факторов. Важнейшее значение для получения достоверных результатов измерений имеет нейтрализация влияющих на результаты факторов. Рассмотренные в данной статье методики

¹⁰ ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

¹¹ ПНД Ф 12.1.1–99 Методические рекомендации по отбору проб при определении концентраций вредных веществ (газов и паров) в выбросах промышленных предприятий.

позволяют устанавливать мешающие компоненты и выбирать способы устранения их мешающего влияния: маскировку мешающих компонентов, их отделение или замену реагента-красителя [5]. В рассматриваемых МИ на стадии разработки определены способы устранения мешающих факторов и проведения проверки их устранения. При невозможности устранения каких-либо влияющих факторов в МИ четко отражают, что при таком составе проб методика применению не подлежит.

Метрологическую прослеживаемость результатов измерений в соответствии с новой редакцией ФЗ 102 [6] обеспечивает использование градуировочных растворов, приготовленных с применением СО утвержденных типов состава растворов металлов (при необходимости установления градуировочных характеристик).

Результаты измерений. Результат измерений массовой концентрации металла, выполненный в точном соответствии с изложенными в описанных МИ процедурами измерений, полученный на основе содержания определяемого металла в аналитической пробе и объема аспирированной воздушной среды, будет обеспечен метрологической прослеживаемостью к Государственному первичному эталону.

Контроль качества результатов измерений. Одна из составных частей рассматриваемых в настоящей статье МИ, в соответствии с п. 8.4 ГОСТ Р 8.563-2009¹², – контроль качества результатов измерений. При внутреннем контроле целесообразно оценивать качество процедуры отбора проб и проводить контроль качества результатов измерений с применением СО утвержденного типа, имитирующего аналитическую пробу.

Рассматриваемые МИ отражают рекомендуемые процедуры внешнего контроля, реализуемые аккредитованными провайдерами МСИ, в том числе:

- с целью контроля правильности выполнения процедуры отбора проб;
- с целью контроля точности измерений содержания определяемых компонентов в анализируемой воздушной среде.

¹² ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений.

СО: назначение, характеристики

Обеспечить проверку достоверности полученных по рассматриваемым МИ результатов измерений и подтверждение их метрологической прослеживаемости призваны СО, идентичные (адекватные по составу) аналитической пробе (для этих СО проводятся их испытания в целях утверждения типов). Разработчик СО (он же – разработчик описанных в настоящей статье МИ) учитывает возможность их применения для разных методик определения содержания анализируемого металла. Предусмотрена возможность применения СО для установления метрологических характеристик и контроля качества измерений широкого круга методик анализа воздушных сред, применяющих различные методы измерений: спектрофотометрию, атомно-абсорбционную спектрометрию, атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой.

МСИ как проверка квалификации лабораторий

Лаборатории должны осуществлять мониторинг своей деятельности посредством МСИ с целью обеспечения точности и достоверности результатов измерений в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025–2019¹³:

- а) для контроля качества процедур отбора проб;
- б) для контроля качества результатов измерений содержания металлов в воздушных средах [7] с применением образцов для контроля.

В качестве образцов для контроля используют СО утвержденных типов, адекватные аналитическим пробам, отбираемым по соответствующим МИ. На основе предоставленных провайдеру МСИ лабораториями-участниками результатов измерений, с опорой на требования к точности результатов измерений, установленные в используемой конкретной лабораторией МИ, возможно оценить качество результатов измерений каждого участника МСИ.

Результаты и обсуждение

Научная деятельность авторов статьи лежит в области метрологического обеспечения

¹³ ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

измерений показателей состава воздушных сред. В настоящей публикации реализован новый в сравнении с [3, 7] подход к разработке темы, а именно – обоснование эффективности комплексного подхода к метрологическому обеспечению измерений содержаний металлов в воздушных средах, основанного на применении доступных, сравнительно широко распространенных и эффективных МИ и СО одного производителя (в данном случае – УНИИМ).

Анализ объединенных в одном контексте сведений о разработке, характеристиках и назначении МИ и СО позволяет сделать вывод о том, что именно комплексное их применение обеспечивает достоверность результатов измерений содержаний металлов в воздушных средах.

Говоря о комплексном подходе, аргументированно показано: качественные МИ с четко и подробно прописанными процедурами, в т. ч. обеспечивающими устранение влияния мешающих компонентов, становятся фундаментом для разработки адекватных аналитическим пробам СО.

Именно единый подход к разработке МИ, СО и контролю качества результатов измерений даст возможность получать достоверные результаты измерений.

Заключение

В соответствии с целью статьи, представлен механизм и практика применения разработанных уральским филиалом ВНИИМ им. Д. И. Менделеева (Росстандарт) МИ содержаний металлов в воздушных средах.

Акцент в статье сделан на комплексном подходе к метрологическому обеспечению измерений содержаний металлов в воздушных средах

Комплексный подход позволяет обеспечить качество, достоверность и метрологическую прослеживаемость результатов измерений содержаний металлов в воздушных средах (рис. 2).

Такой комплексный подход к проведению работ по метрологическому обеспечению измерений содержания металлов в воздушных средах (реализуемый как научными работниками, так и лабораториями) дает возможность существенно увеличить доверие к получаемой в лаборатории информации о составе воздушных сред и тем самым, при необходимости, вовремя принимать управляющие решения по изменению качества воздуха или газа.

Благодарности: Все измерения проведены с использованием оборудования УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Acknowledgments: All measurements were performed using equipment of the UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

Вклад авторов: Пономарева О. Б. – деятельность по аннотированию, созданию метаданных; аккумулярование исследовательских данных; подготовка черновика рукописи, написание первоначального текста рукописи; пересмотр рукописи и предпечатное редактирование; Канаева Ю. В. – разработка методологии исследования; Гайко М. В. – сбор данных; подготовка и создание визуальных материалов (изображения, схемы и др.).

Contribution of the authors: Ponomareva O. B. – abstract creation; metadata creation; research data collection; preparation of a draft article, writing the initial text of the article; revision

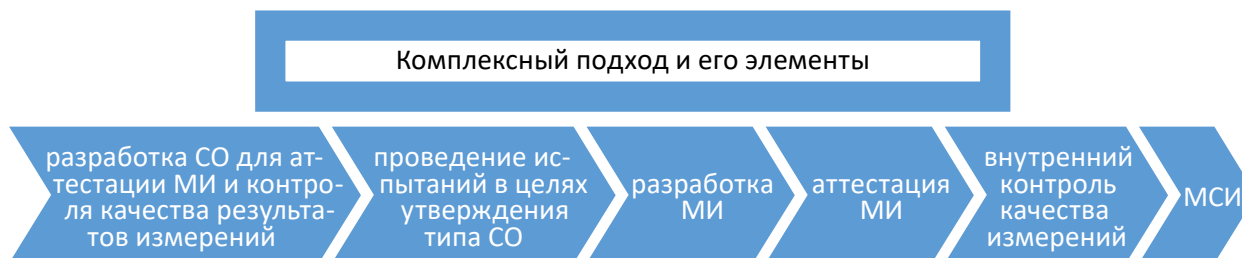


Рис. 2. Система обеспечения комплексного подхода к обеспечению качества измерений содержаний металлов в воздушных средах

Fig. 2. System for providing a comprehensive approach to ensuring measurements of metal content in air environments

of and pre-print editing of the text); Kanaeva Yu. V. – development of research methodology; Gaiko M. V. – data collection; preparation and creation of visual materials (figures, diagrams, etc.).

Конфликт интересов: Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных.

Conflict of interest: The authors are employees the journal's founder. However, when writing

the manuscript of the article, the authors were guided by considerations of scientific value of the material obtained and declare the impartiality of the evaluation of the obtained data.

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

Funding: The research did not receive financial support in the form of a grant from any public, commercial, or non-profit sector organization.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Иситов Д. Т., Каблуклова О. Д. Как загрязнение атмосферы влияет на природу // Молодой ученый. 2016. Т. 9, № 9.1 (113.1). С. 34–35. <https://moluch.ru/archive/113/29010/>
2. Аналитический контроль промышленных выбросов / Л. А. Конопелько [и др.]; под ред. Л. А. Конопелько, О. Г. Попова. М. : Издательство ТРИУМФ, 2023. 438 с.
3. Пономарева О. Б., Канаева Ю. В., Гайко М. В. Методики измерений показателей состава воздушных сред: разработка и применение // Эталоны. Стандартные образцы. 2023. Т. 19, № 4. С. 99–113. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-99-113>
4. Кропанев А. Ю. Методики анализа воздушных сред. Аттестация и организация внутрилабораторного контроля качества результатов анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84, № 8. С. 65–70. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-8-65-70>
5. Пономарева О. Б., Канаева Ю. В., Гайко М. В. Особенности обеспечения качества измерений содержания металлов в воздушных средах // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: тез. докладов. Часть «Ru». VI Международная научная конференция, 3–6 сентября 2024 г., Екатеринбург, Россия. Екатеринбург: ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2024. С. 136–137.
6. МСИ как инструмент контроля качества измерений / В. Ю. Третьякова [и др.] // III Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «За нами будущее» и пилотный Международный конкурс «Лучший молодой метролог МГС СНГ» : сб. тезисов докладов, г. Санкт-Петербург, 11–14 июня 2024 г. СПб.: Типография Литас+, 2024. С. 442–444.
7. Богачева А. М., Пономарева О. Б., Канаева Ю. В. Разработка образцов для МСИ и стандартных образцов для обеспечения качества результатов измерений показателей состава воздушных сред // Эталоны. Стандартные образцы. 2018. Т. 14, № 3–4. С. 43–50. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-43-50>

REFERENCES

1. Isitov D. T., Kablukova O. D. How atmospheric pollution affects nature. *Molodoj uchenyj*. 2016;9.1(113.1):34–35. (In Russ.).
2. Konopelko L. A., Popov O. G., Kustikov Yu. A., Kolobova A. V., Malginov A. V., Manevich M. D. P. et al. Analytical control of industrial emissions. Edited by Konopelko L. A. and Popov O. G. Moscow: TRIUMPH Publishing House; 2023. 438 p. (In Russ.).
3. Ponomareva O. B., Kanaeva Yu. V., Gaiko M. V. Measurement techniques for the composition of air environments: development and application. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2023;19(4):99–113. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-4-99-113>
4. Kropanev L. Yu. Methodologies for analysis of air environment. certification and arrangement of intra laboratory control of the quality of analysis results. *Industrial laboratory. Materials diagnostics*. 2018;84(8):65–70. (In Russ.). <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-8-65-70>
5. Ponomareva O. B., Kanaeva Yu. V., Gaiko M. V. Features of ensuring the quality of metal content measurements in air environments. In: *Reference materials in measurement and technology: Collection of works VI International Scientific Conference*, 3–6 September 2024, Yekaterinburg, Russia. Yekaterinburg: UNIIM; 2024. P. 136–137. (In Russ.).
6. Tretyakova V. Yu., Momotova L. Yu., Malakhova S. Yu., Ponomareva O. B. ISI as a measurement quality control tool. In: *The III International Scientific and Practical Conference of young Scientists and specialists "The future*

belongs to us” and the pilot International competition “The best young Metrologist of the CIS MGS”: Collection of works, 11–14 June 2024, St. Petersburg, Russia. St. Petersburg: Tipografiya Litas+; 2024. P. 442–444. (In Russ.).

7. Bogacheva A. M., Ponomareva O. B., Kanaeva Yu. V. Development of interlaboratory comparison test samples and reference materials for the quality assurance of air composition measurements. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2018;14(3–4):43–50. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2018-14-3-4-43-50>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Пономарева Ольга Борисовна – ведущий научный сотрудник лаборатории метрологии аналитических измерений и межлабораторных сравнительных испытаний УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: ponomareva@uniim.ru

Канаева Юлия Владимировна – заведующий лабораторией метрологии аналитических измерений и межлабораторных сравнительных испытаний УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: metod224@uniim.ru

Гайко Мария Владимировна – ведущий инженер лаборатории метрологии аналитических измерений и межлабораторных сравнительных испытаний УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»

620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: metod224@uniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Olga B. Ponomareva – Leading Researcher of the Laboratory for Metrology of Analytical Measurements and Interlaboratory Comparisons, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: ponomareva@uniim.ru

Yulia V. Kanaeva – Head of the Laboratory for Metrology of Analytical Measurements and Interlaboratory Comparisons, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: metod224@uniim.ru

Mariia V. Gaiko – Leading Engineer of the Laboratory for Metrology of Analytical Measurements and Interlaboratory Comparisons, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia
e-mail: metod224@uniim.ru

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Научная статья

УДК 006.91:537.82:543.55

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-123-135>



Растворы азотной кислоты как основа стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей

М. О. Уранбаев  , М. В. Окрепилов , М. В. Беднова , А. А. Неклюдова 

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 m.o.uranbaev@vniim.ru

Аннотация: Метрологическое обеспечение анализаторов жидкости кондуктометрических в соответствии с Государственной поверочной схемой для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей требует применения стандартных образцов утвержденного типа. Анализ сведений об утвержденных типах стандартных образцов в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений выявил отсутствие стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей утвержденного типа с аттестованными значениями свыше 20 См/м.

Для создания опытных образцов требовалось определить исходный материал: авторы выдвинули гипотезу, что за основу стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей можно взять растворы азотной кислоты. В статье представлены материалы исследования метрологических характеристик водных растворов азотной кислоты для их дальнейшего применения в качестве исходного материала при разработке стандартных образцов, применяемых для передачи единицы удельной электрической проводимости жидкостей анализаторам жидкости кондуктометрическим.

Итогом исследования стала разработка опытных образцов растворов азотной кислоты с номинальной величиной удельной электрической проводимости 35, 50, 85 См/м и последующая оценка их аттестованного значения с определением доверительных границ относительной погрешности.

Исследованные растворы азотной кислоты могут быть использованы при передаче единицы удельной электрической проводимости жидкостей от рабочего эталона 1-го и 2-го разрядов средствам измерений методом прямых измерений. Материалы исследования могут стать основой будущего совершенствования ГЭТ 132-2018 в части расширения диапазона измерений от 50 до 100 См/м.

Материалы статьи адресованы метрологам, занятым поверкой, калибровкой и испытаниями в целях утверждения типов анализаторов жидкости кондуктометрических. Опубликованный обзор литературных данных может быть полезен специалистам профильных институтов.

Ключевые слова: удельная электрическая проводимость, стандартный образец, анализаторы жидкости кондуктометрические, водные растворы кислот, передача единицы

Принятые сокращения: АЖК – анализаторы жидкости кондуктометрические; ГПС – Государственная поверочная схема; ОСКО – относительное среднее квадратическое отклонение; СИ – средства измерений; СО – стандартный образец; УЭП – удельная электрическая проводимость; ФГИС «Аршин» – подсистема «Аршин» Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений.

Для цитирования: Растворы азотной кислоты как основа стандартных образцов удельной электрической проводимости жидкостей / М. О. Уранбаев [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 123–135. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-123-135>

Статья поступила в редакцию 12.02.2025; одобрена после рецензирования 18.04.2025; принята к публикации 25.06.2025.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Research Article

Nitric Acid Solutions as a Basis for Reference Materials of Specific Electrical Conductivity of Liquids

Maksim O. Uranbaev  , Mikhail V. Okrepilov , Maria V. Bednova ,
Anastasiya A. Neklyudova 

D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, Russia
 m.o.uranbaev@vniim.ru

Abstract: Metrological support of conductometric liquid analyzers in accordance with the State Verification Schedule for Means of Measuring Specific Conductivity of Liquids requires the use of certified reference materials. Analysis of information on certified reference materials in the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements revealed the absence of reference materials of specific electrical conductivity of certified liquids with certified values over 20 S/m.

It was necessary to determine the source material for developing test samples: the authors hypothesized that nitric acid solutions can be used as the basis for reference materials of specific electrical conductivity of liquids. The article presents the materials of the study of the metrological characteristics of aqueous solutions of nitric acid for their further use as a initial material in the development of reference materials used to transfer the unit of specific electrical conductivity of liquids to conductometric liquid analyzers.

The result was the development of test samples of nitric acid solutions with a nominal value of specific electrical conductivity of 35, 50, 85 S/m and the subsequent assessment of their certified value, and the determination of the confidence limits of the relative error.

The studied nitric acid solutions can be used to transfer the unit of specific electrical conductivity of liquids from the working standard of the 1st and 2nd categories to measuring instruments using the direct measurement method. The research materials can form the basis for future improvement of GET 132-2018 in terms of expanding the measurement range from 50 to 100 S/m.

The article is addressed to metrologists engaged in verification, calibration and testing for approval of types of conductometric liquid analyzers. The published review of literary data may be useful for specialists of specialized institutes.

Keywords: specific electrical conductivity, reference material, conductometric liquid analyzers, aqueous solutions of acids, transfer of units

Abbreviators used: SVS – State verification schedule; RSD – relative standard deviation; MI – measuring instruments; RM – reference material; SEC – specific electrical conductivity; FSIS “Arshin” – “Arshin” subsystem of the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements.

For citation: Uranbaev M. O., Okrepilov M. V., Bednova M. V., Neklyudova A. A. Nitric acid solutions as a basis for reference materials of specific electrical conductivity of liquids. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):123–135. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-123-135>

The article was submitted 12.02.2025; approved after reviewing 18.04.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

Метрологическое обеспечение АЖК регламентировано ГПС для СИ УЭП жидкостей, во главе которой находится ГЭТ 132-2018¹. СИ с измерительным каналом УЭП представлены как портативные, лабораторные, промышленные, а также в составе многопараметрических анализаторов жидкостей. Кондуктометры широко применяются, например, в энергетике [1–4], медицине, тяжелой и оборонной промышленности, служат для мониторинга окружающей среды [5–6].

ФГИС «Аршин» содержит 19 типов СО УЭП жидкостей в интервале аттестованных значений от $1 \cdot 10^{-12}$ до 20 См/м (табл. 1), из которых статус действующих имеют 14 типов СО. Таким образом, СО УЭП жидкостей утвержденного типа с аттестованными значениями свыше 20 См/м на рынке отсутствуют. Процедура поверки АЖК осуществляется в соответствии с методиками поверки, установленными при испытаниях средств измерений в целях утверждения их типа. Для части АЖК установленные в качестве методики поверки ГОСТ Р 8.722-2010² и ГОСТ 8.292-2013³ регламентируют поверку в диапазоне УЭП ниже $1 \cdot 10^{-4}$ и свыше 30 См/м косвенным методом – путем определения основной погрешности вторичного преобразователя с применением мер электрического сопротивления, позволяющих имитировать УЭП жидкости.

Установленный порядок не в полной мере соответствует принципам обеспечения единства измерений, при которых СИ должны проследиваться к Государственному первичному эталону измеряемой величины методом, указанным в действующей ГПС.

Разработка и производство СО УЭП жидкостей свыше 20 См/м позволит минимизировать применение СИ, заимствованных из других ГПС, и обеспечить передачу единицы УЭП методом прямых измерений. Упомянутый метод поэлементной поверки АЖК в диапазонах измерений УЭП ниже $1 \cdot 10^{-4}$ и свыше 30 См/м по ГОСТ Р 8.722-2010 и ГОСТ 8.292-2013 ограничен особенностями конструкции АЖК, а именно – наличием возможности подключения мер электрического сопротивления. К тому же, при проведении поэлементной поверки одним из критериев подтверждения соответствия служат одновременное выполнение условий по соответствию относительной погрешности определения постоянной первичного преобразователя и основной погрешности вторичного преобразователя – измерительного блока кондуктометра. Описание типа большинства АЖК содержит нормируемые метрологические характеристики АЖК в комплекте с первичным преобразователем, а погрешность определения кондуктивной постоянной и погрешность измерений вторичного преобразователя не нормируется, что делает сомнительным применение комплексной поверки для таких АЖК и может привести к ложноположительным результатам поверки.

Цель описанной в статье работы – оценить метрологические характеристики водных растворов азотной кислоты для их дальнейшего применения в качестве исходного материала при разработке СО для передачи единицы УЭП АЖК.

¹ ГЭТ 132-2018 Государственный первичный эталон единицы удельной электрической проводимости жидкостей в диапазоне от 0,001 до 50 См/м.

² ГОСТ Р 8.722-2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Анализаторы жидкости кондуктометрические. Методика поверки.

³ ГОСТ 8.292-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Кондуктометры жидкости лабораторные. Методика поверки.

Таблица 1. Перечень СО УЭП жидкостей утвержденного типа

Table 1. List of CRMs of SEC liquids

№	Утвержденные типы СО, сведения о которых содержатся во ФГИС «Аршин»	Интервал аттестованных значений, См/м	Допускаемые значения расширенной неопределенности, погрешности аттестованного значения	Статус
1	ГСО 2995–83 СО удельной электрической проводимости морской воды (СО УЭП)	от 2 до 5	0,0001 См/м	срок действия истек
2	ГСО 4131–87/4136–87 СО удельной электрической проводимости растворов электролитов 1-го разряда	11,187 0; 4,758 4 0,276 78; 0,029 162 $4,7429 \cdot 10^{-3}$; $5,2790 \cdot 10^{-4}$	0,1 %	срок действия истек
3	ГСО 4137–87/4142–87 СО удельной электрической проводимости растворов электролитов 2-го разряда	11,164 6; 4,748 9 0,276 23; 0,029 104 $4,733 4 \cdot 10^{-3}$; $5,268 4 \cdot 10^{-4}$	0,25 %	срок действия истек
4	ГСО 4496–89/4500–89 СО удельной электрической проводимости растворов электролитов 2-го разряда (комплект)	от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-7}$	от 0,4 до 1,3 %	срок действия истек
5	ГСО 4550–89 СО удельной электрической проводимости (раствор хлорида калия)	от 4,287 4 до 4,295 4	0,0008 См/м	срок действия истек
6	ГСО 7374–97 СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-1)	от 10,6 до 11,8	0,25 %	действует
7	ГСО 7375–97 СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-2)	от 1,23 до 1,35	0,25 %	действует
8	ГСО 7376–97 СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-3)	от 0,134 до 0,148	0,25 %	действует
9	ГСО 7377–97 СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-4)	от 0,028 до 0,030	0,25 %	действует

Продолжение табл. 1
Continuation of Tabl. 1

№	Утвержденные типы СО, сведения о которых содержатся во ФГИС «Аршин»	Интервал аттестованных значений, См/м	Допускаемые значе- ния расширенной не- определенности, по- грешности аттесто- ванного значения	Статус
10	ГСО 7378–97 СО удельной электриче- ской проводимости вод- ных сред (УЭП-5)	0,004 7	0,25 %	действует
11	ГСО 9382–2009 СО удельной электриче- ской проводимости ави- ационных топлив (УЭП АТ-1)	от $1 \cdot 10^{-12}$ до $5 \cdot 10^{-11}$	$5 \cdot 10^{-12}$ См/м	действует
12	ГСО 11068–2018 СО удельной элек- трической проводи- мости авиационных топлив (СО УЭП-РТ-ПА)	от $1 \cdot 10^{-12}$ до $1 \cdot 10^{-11}$ св. $1 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-10}$ св. $1 \cdot 10^{-10}$ до $6 \cdot 10^{-10}$	9 % 5 % 4 %	действует
13	ГСО 11795–2021 СО удельной элек- трической проводи- мости дизельного топлива (УЭП-ДТ-ТНМ)	$1 \cdot 10^{-10}$ до $1 \cdot 10^{-9}$	17 %	действует
14	ГСО 12231–2023 СО удельной электриче- ской проводимости не- фтепродуктов (УЭП-СХ)	от $1 \cdot 10^{-12}$ до $5 \cdot 10^{-11}$ от $5 \cdot 10^{-11}$ до $1 \cdot 10^{-9}$	5 % 10 %	действует
15	ГСО 12374–2023 СО удельной электри- ческой проводимости жидкости (УЭП-20)	от 10 до 20	0,2 %	действует
16	ГСО 12453–2024 СО удельной электриче- ской проводимости жид- ких сред УЭП-720	от 0,064 8 до 0,079 2	0,5 %	действует
17	ГСО 12454–2024 СО удельной электриче- ской проводимости жид- ких сред УЭП-6700	от 0,603 до 0,737 0	0,5 %	действует
18	ГСО 12746–2024 СО удельной электриче- ской проводимости жид- кости (УЭП-10)	от 1 до 10	0,1 %	действует

Окончание табл. 1

End of Tabl. 1

№	Утвержденные типы СО, сведения о которых содержатся во ФГИС «Аршин»	Интервал аттестованных значений, См/м	Допускаемые значения расширенной неопределенности, погрешности аттестованного значения	Статус
19	ГСО 12798–2025 СО удельной электрической проводимости жидкости (СО УЭП-В-ПА)	от 0,0001 до 20	0,25 %	действует

Основные задачи опубликованного исследования:

- 1) осуществить и обосновать выбор азотной кислоты для изготовления опытных образцов УЭП;
- 2) изготовить опытные образцы – растворы УЭП;
- 3) провести экспериментальные исследования изготовленных опытных образцов;
- 4) определить доверительные границы относительной погрешности оценки измеряемой величины – УЭП опытных образцов.

В итоге, как представляется авторам, разработка и исследование водных растворов азотной кислоты со значениями УЭП свыше 20 См/м позволит усовершенствовать метрологическое обеспечение АЖК.

Материалы и методы

В исследовании использованы материалы:

- вода 2-й степени чистоты для лабораторного анализа по ГОСТ Р 52501–2005⁴, удельная электрическая проводимость при температуре 25 °С не более 1 мкСм/см;
- азотная кислота «х. ч.» по ГОСТ 4461–77⁵ (ООО «Сигма Тек», г. Химки, Российская Федерация) с массовой долей азотной кислоты не менее 65 %.

Применено следующее оборудование:

- весы неавтоматического действия ХРЕ504, класс точности по ГОСТ OIML R76–1–2011⁶

⁴ ГОСТ Р 52501–2005 (ИСО 3696:1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

⁵ ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия.

⁶ ГОСТ OIML R76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы

I (Специальный) (Mettler-Toledo GmbH, Швейцария), регистрационный № 56684-14;

- установка кондуктометрическая поверочная КПУ-1 (модификации КПУ-1-0,06Э), регистрационный № 31468-06 (ООО «Сибпром-прибор-Аналит», г. Барнаул, Российская Федерация), рабочий эталон единицы удельной электрической проводимости 1-го разряда в соответствии с Приказом № 609⁷, диапазон измерений УЭП от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 См/м, предел допускаемой относительной погрешности измерений УЭП $\pm 0,1$ %;

- термометр лабораторный электронный ЛТ-300, класс С по ASTM E2877⁸, (ООО «Термэкс», г. Томск, Российская Федерация), регистрационный № 61806-15, диапазон измерений температуры от –50 до +99,99 °С, предел допускаемой основной абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,05$ °С при погружении датчика на глубину не менее 75 мм;

- термостат медицинский водяной TW-2 (ELMI Ltd., Республика Латвия), аттестованный в качестве испытательного оборудования по ГОСТ Р 8.568–2017⁹, диапазон воспроизводимой температуры термостатирующей жидкости от +3 до +80 °С, допускаемое

неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.

⁷ Об утверждении государственной поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей : Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27.03.2025 г. № 609.

⁸ ASTM E2877 Standard Guide for Digital Contact Thermometers.

⁹ ГОСТ Р 8.568-2017 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования.

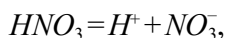
отклонение воспроизводимой температуры термостатирующей жидкости в ванне $\pm 0,3$ °C;

– посуда мерная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770–74 и ГОСТ 29227–91¹⁰;

– шейкер лабораторный ЭКРОС-6300 (ООО «Экрос», г. Санкт-Петербург, Российская Федерация), максимальная частота перемешивания 200 об./мин;

– термогигрометр автономный ИВА-6Н-Д, рег. № 82393-21 (ООО НПК «МИКРОФОР», г. Москва, Зеленоград, Российская Федерация), пределы допускаемой основной относительной погрешности измерений относительной влажности ± 2 % в поддиапазоне от 0 до 90 % при температуре +23 °C, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры $\pm 0,2$ °C, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерения атмосферного давления ± 2 гПа.

Выбор материала-кандидата в СО определяется возможностью воспроизведения величины УЭП и обоснован потребностью существующих рабочих эталонов единицы УЭП жидкостей. Диапазон измерений рабочих эталонов в основном составляет от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 См/м. Поскольку существующие СО не позволяют обеспечить передачу единицы УЭП полностью в указанном диапазоне, необходимо подобрать материал-кандидат в СО, удовлетворяющий по своим физико-химическим свойствам требованиям по воспроизведению величины УЭП. Исходя из этого рассмотрена в качестве материала азотная кислота с массовой концентрацией 65 %, обеспечивающий воспроизведение величины УЭП в диапазоне свыше 20 до 100 См/м. Азотная кислота имеет величину эквивалентной электрической проводимости Λ_0 , равную $421,26 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$, которая напрямую зависит от кристаллографического радиуса иона NO_3^- , образующегося при диссоциации [7]:



где NO_3^- – ион нитрата с предельной эквивалентной электрической проводимостью

¹⁰ ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. ГОСТ 29227–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

$\lambda_0 - 71,46 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ [7]; H^+ – ион водорода с предельной эквивалентной электрической проводимостью УЭП $\lambda_0 - 349,8 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$.

Тогда как основной материал для изготовления подавляющего числа СО УЭП – хлористый калий – имеет величину эквивалентной электрической проводимости $\Lambda_0 - 149,85 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$ [7].

Эквивалентная электрическая проводимость определяется отношением удельной электрической проводимости к эквивалентной концентрации раствора:

$$\Lambda_0 = \frac{\chi}{C},$$

где Λ_0 – эквивалентная электрическая проводимость, $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г-экв}^{-1}$; χ – удельная электрическая проводимость, См/м; C – эквивалентная концентрация раствора, г-экв/м³.

Азотная кислота имеет достаточно агрессивную химическую природу и потенциально опасную коррозионную активность, в связи с чем возможно рассмотреть и иные альтернативные исходные материалы для изготовления СО в диапазоне значений УЭП ниже 50 См/м, например:

– растворы бромидов и йодидов калия для диапазона от 20 до 50 См/м;

– растворы бромидов и йодидов аммония для диапазона ниже 50 См/м [8].

Выбор азотной кислоты так же обусловлен тем, что растворы любых концентраций на ее основе инертны по отношению к материалам кондуктометрических ячеек, применяемых в составе рабочих эталонов 1-го и 2-го разрядов, электроды которых состоят из платины.

Помимо предельной эквивалентной электрической проводимости, выбор материала подтверждался сведениями в литературе об УЭП различных кислот, в том числе – азотной (рис. 1) [9–11].

Результаты измерений УЭП приведены с учетом температурного коэффициента a , рассчитанного по формуле

$$a = \frac{\chi_{t2} - \chi_{t1}}{\chi_{t1}(t_2 - t_1)}, \quad (1)$$

где χ_1 – измеренное значение УЭП при температуре $t_1 = +24,80$ °C; χ_2 – измеренное значение УЭП при температуре $t_2 = +25,20$ °C.

Результат расчетного значения χ_l УЭП, См/м, приведенный к температуре $t = +25,00$ °С, рассчитывали по формуле

$$\chi_t = \chi_n / [1 + a(t_n - t)], \quad (2)$$

где t_n – измеренное значение температуры опытного образца, °С; χ_n – измеренное значение УЭП опытного образца, См/м.

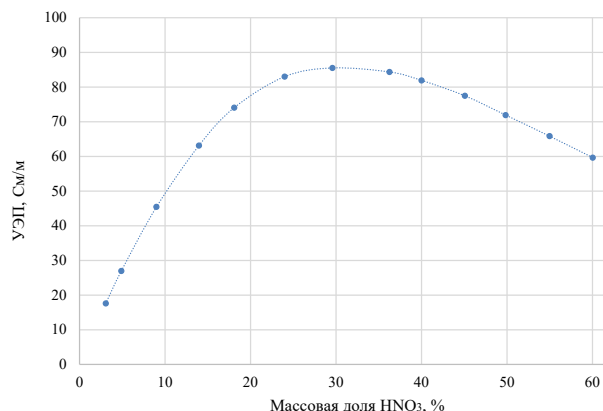


Рис. 1. Зависимость УЭП от массовой доли азотной кислоты при температуре +25 °С [8]

Fig. 1. Dependence of SEC on the mass fraction of nitric acid at a temperature of +25 °С [8]

Зависимость массовой доли азотной кислоты от УЭП растворов азотной кислоты описывается полиномом 3-го порядка с величиной достоверности аппроксимации

$$R^2 = 0,9995 : y = 0,00096x^3 - 0,14919x^2 + 6,52259x - 1,34668. \quad (3)$$

При проведении исследования гравиметрическим методом было изготовлено:

- три опытных образца (УЭП-35-1, УЭП-35-2, УЭП-35-3) растворов с массовой долей HNO_3 – 6,5 % массой 100 г;
- три опытных образца (УЭП-50-1, УЭП-50-2, УЭП-50-3) растворов с массовой долей HNO_3 – 9,8 % массой 100 г;
- три опытных образца (УЭП-85-1, УЭП-85-2, УЭП-85-3) растворов с массовой долей HNO_3 – 26 % массой 100 г.

В качестве растворителя применялась вода для лабораторного анализа 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501–2005. Взвешивание исходных материалов (азотной кислоты, воды для лабораторного анализа) проводили на весах ХРЕ504 класса точности по ГОСТ OIML R76-1-2011

I (Специальный). Гомогенизацию раствора выполняли с применением лабораторного шейкера при температуре раствора +25 °С.

Исследование водных растворов азотной кислоты осуществляли методом контактной низкочастотной переменноточковой кондуктометрии с применением двух электродных наливных ячеек типа «Б» при помощи установки кондуктометрической поверочной КПУ-1-0,06Э с относительной погрешностью измерений $\pm 0,1$ %. Термостатирование раствора проводили при температуре +25 °С в медицинском термостате типа ТW-2. Измерения температуры раствора осуществляли при помощи термометра лабораторного электронного ЛТ-300.

Среднее арифметическое значение результатов измерений рассчитывали по формуле

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i. \quad (4)$$

Относительное среднеквадратическое отклонение среднего значения оценивали по формуле

$$S_0 = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)} \cdot \frac{100}{\bar{x}}. \quad (5)$$

Доверительные границы относительной погрешности оценки измеряемой величины рассчитывали в соответствии с ГОСТ Р 8.736–2011¹¹.

Результаты и обсуждение

В результате исследования оценены метрологические характеристики водных растворов азотной кислоты:

- с массовой долей 6,5 % и номинальным значением УЭП 36 См/м;
- с массовой долей 9,8 % и номинальным значением УЭП 50 См/м;
- с массовой долей 26 % и номинальным значением УЭП 85 См/м (табл. 2–4).

Среднеарифметические измеренные значения УЭП:

¹¹ ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения.

Таблица 2. Результаты измерений УЭП опытного образца УЭП-35

Table 2. Measurement results of SEC of the SEC-35 test sample

Опытный образец, См/м; №	УЭП-35-1	УЭП-35-2	УЭП-35-3
1	35,91	35,92	35,93
2	35,94	35,93	35,94
3	35,92	35,92	35,95
4	35,94	35,93	35,94
5	35,93	35,93	35,93
Среднее значение ($\bar{x}$)	35,93	35,93	35,94
ОСКО (S_0)	0,017	0,011	0,009

– опытного образца УЭП-35-1 составило 35,93 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,13\%$;

– опытного образца УЭП-35-2 составило 35,93 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$;

– опытного образца УЭП-35-3 составило 35,94 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$.

Среднеарифметические измеренные значения УЭП:

– опытного образца УЭП-50-1 составило 50,22 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$;

– опытного образца УЭП-50-2 составило 50,22 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$;

– опытного образца УЭП-50-3 составило 50,24 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$.

Среднеарифметические измеренные значения УЭП:

– опытного образца УЭП-85-1 составило 84,95 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,13\%$;

– опытного образца УЭП-85-2 составило 84,99 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$;

– опытного образца УЭП-85-3 составило 84,96 См/м с доверительными границами относительной погрешности $\pm 0,12\%$.

Сопоставление полученных результатов измерений опытных образцов УЭП свидетельствует о корректности методики

Таблица 3. Результаты измерений УЭП опытного образца УЭП-50

Table 3. Measurement results of SEC of the SEC-50 test sample

Опытный образец, См/м; №	УЭП-50-1	УЭП-50-2	УЭП-50-3
1	50,23	50,21	50,24
2	50,22	50,21	50,24
3	50,22	50,22	50,24
4	50,22	50,22	50,25
5	50,23	50,23	50,25
Среднее значение ($\bar{x}$)	50,22	50,22	50,24
ОСКО (S_0)	0,004	0,006	0,004

Таблица 4. Результаты измерений УЭП опытного образца УЭП-85

Table 4. Measurement results of SEC of the SEC-85 test sample

Опытный образец См/м; №	УЭП-85-1	УЭП-85-2	УЭП-85-3
1	84,92	84,99	84,96
2	84,97	84,99	84,97
3	84,93	84,98	84,97
4	84,96	84,99	84,96
5	84,97	84,98	84,96
Среднее значение ($\bar{x}$)	84,95	84,99	84,96
ОСКО (S_0)	0,013	0,003	0,004

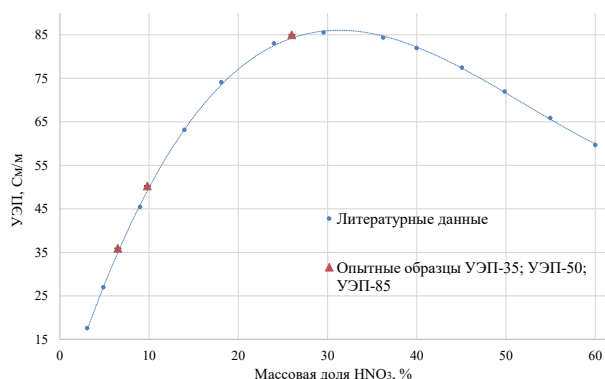


Рис. 2. Сопоставление результатов измерений опытных образцов УЭП со справочными данными из справочника по электрохимии [8]

Fig. 2. Comparison of the measurement results of test samples of SEC with the electrochemistry handbook reference data [8]

приготовления опытных образцов и их аттестации.

В результате экспериментального исследования выбраны материал-кандидат в СО и процедура приготовления. Дальнейшие исследования будут направлены на составление и оценку бюджета неопределенности аттестованных значений разрабатываемого СО, характеристику СО, исследование однородности и стабильности СО.

Заключение

Проведена оценка метрологических характеристик водных растворов азотной кислоты для обоснования применения их в качестве исходного материала при разработке СО УЭП

жидкостей. Сопоставлены результаты измерений, полученных в ходе исследования, со справочными данными (рис. 2) [8].

Отсутствие методик приготовления и аттестации растворов УЭП и СО УЭП в диапазоне от 20 до 100 См/м влечет за собой трудности при аттестации рабочих эталонов, поверке СИ, калибровке, испытаниях в целях утверждения типа СИ и других метрологических работах, а значит, представляет актуальную проблему метрологического обеспечения АЖК.

Аккредитованные на поверку лица, НМИ и различные метрологические организации, как и пользователи АЖК, ввиду отсутствия таких СО вынуждены обходиться иными способами обеспечения требуемой точности результатов измерений: например, применением рабочих эталонов, заимствованных из других ГПС, что приводит к усложнению и удорожанию вышеперечисленных работ.

Создание описанных в статье опытных образцов нивелирует данную проблему. Аттестованная характеристика опытных образцов соответствует требованиям пункта 7.3.2 ГОСТ 8.292–2013 и пункта 7.3.3 ГОСТ Р 8.722–2010, исходя из чего возможна их практическая реализация. Массовая доля азотной кислоты в изготовленных опытных образцах составляет 6,5; 9,8; 26 % с УЭП, равной 35,94; 50,24; 84,99 См/м соответственно. Разработанные и исследованные растворы азотной кислоты могут быть применены при передаче единицы средствам измерений

методом непосредственного сличения от рабочего эталона 1-го и 2-го разрядов в случае, если методикой поверки регламентировано использование растворов с аттестованными характеристиками УЭП в диапазоне измерений до 100 См/м.

В дальнейшем в рамках научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы планируется исследовать опытные образцы УЭП-35, УЭП-50, УЭП-85 из азотной кислоты, составить и оценить бюджет неопределенности, исследовать аналогичным способом растворы серной кислоты, утвердить их в качестве типа СО УЭП жидкостей. Кроме того, результаты исследования могут быть использованы в рамках совершенствования ГЭТ 132–2018 в части расширения диапазона измерений от 50 до 100 См/м.

Вклад авторов: Уранбаев М. О. – разработка методологии исследования, проведение исследовательской работы, подготовка и создание графических материалов, обработка экспериментальных данных, подготовка проекта статьи, проверка и редакция текста статьи; Окрепилов М. В. – постановка цели и задач исследования, проверка и редакция текста статьи; Беднова М. В. – постановка цели и задач исследования, подготовка проекта статьи, проверка и редакция статьи; Неклюдова А. А. – проверка и редакция статьи.

Contribution of the authors: Uranbaev M. O. – development of research methodology, research work, preparation and creation of graphic materials, processing of experimental data, preparation of a draft article, checking and editing the text; Okrepilov M. V. – setting the goal and objectives of the study, checking and editing the text; Bednova M. V. – setting the goal and objectives of the study, preparation of a draft article, checking and editing the text; Neklyudova A. A. – checking and editing the text.

Конфликт интересов: Авторы являются сотрудниками учредителя журнала. Однако при написании рукописи статьи авторы руководствовались соображениями научной ценности полученного материала и заявляют о беспристрастности оценки полученных данных. Автор Окрепилов М. В. является членом

редакционной коллегии журнала «Эталоны. Стандартные образцы», но не имеет отношения к решению опубликовать эту статью. Статья прошла принятую в журнале процедуру рецензирования.

Работа выполнена в рамках диссертационного исследования «Методы и средства метрологического обеспечения анализаторов жидкостей кондуктометрических» диссертанта Уранбаева М. О. Научный руководитель: Окрепилов М. В., д-р техн. наук, доцент, заместитель генерального директора по качеству и образовательной деятельности ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», заведующий кафедрой «Теоретическая и прикладная метрология».

Conflict of interest: The authors are employees of the journal founder. However, when writing the manuscript of the article, the authors were guided by considerations of the scientific value of the material obtained and declare the impartiality of the assessment of the obtained data. Okrepilov M. V. is a member of the Editorial Board of the journal “Measurement Standards. Reference Materials”, but did not belong in a decision to publish this article. The article has undergone the journal’s peer review procedure.

The work was carried out within the framework of the dissertation research “Methods and means of metrological support of conductometric liquid analyzers” of the dissertation candidate M. O. Uranbaev. Scientific supervisor: M. V. Okrepilov, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Deputy General Director for Quality and Educational Activities of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, Head of the Department of Theoretical and Applied Metrology.

Финансирование: Это исследование не получало финансовой поддержки в виде гранта от какой-либо организации государственного, коммерческого или некоммерческого сектора. Все измерения проводились с использованием оборудования ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Funding: The research did not receive financial support in the form of a grant from any public, commercial, or non-profit sector organization. All measurements were performed using equipment of the D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Совершенствование мониторинга конденсатно-питательных систем ЯЭУ по аналитическому контролю состава водных технологических сред / Н. Я. Вилков [и др.] // Атомная энергия. 2022. Т. 132, № 3. С. 163–166. <https://doi.org/10.1007/s10512-023-00921-8>
2. Особенности внутрисуточных колебаний показателей качества воды, наблюдаемых в Камском водохранилище / А. П. Лепихин [и др.] // Географический вестник. 2024. № 3. С. 70–82. <https://doi.org/10.17072/2079-7877-2024-3-70-82>
3. Егوشина О. В., Звонарева С. К., Хтет В. Л. Сравнительный анализ использования алгоритмов расчета pH и концентрации аммиака в системах химического контроля на тепловых электростанциях // Вестник Московского энергетического института. 2021. № 2. С. 37–42. <https://doi.org/10.24160/1993-6982-2021-2-37-42>
4. Ларин А. Б., Савинов М. П., Зидеханова А. А. Контроль качества рабочей среды при аминосодержащем режиме на основе измерений электропроводности и pH // Состояние и перспективы развития электро- и теплотехнологии (XXI Бенардосовские чтения) : материалы Международной научно-технической конференции, Иваново, 02–04 июня 2021 года / Иваново : Ивановский государственный энергетический университет им. В. И. Ленина, 2021. С. 146–148.
5. Качановский Ф. В. Влияние метеофакторов на электропроводность осадков, выпавших в Твери в 2016–2022 гг. // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2023. № 4 (20). С. 50–58.
6. Яковлева А. А., Нгуен Ч. Т. Адсорбция ПАВ на песках и их роль в экологических барьерах // Химическая безопасность. 2021. Т. 5, № 1. С. 237–246. <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19015>
7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов : пер. с англ.; под ред. Фрумкина А. Н. М. : Издательство иностранной литературы, 1963. 646 с.
8. Справочник по электрохимии; под ред. А. М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
9. Иванов А. А. Электропроводность водных растворов кислот в бинарных и тройных водно-электролитных системах // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53, № 12. С. 2081–2097. <https://doi.org/10.1134/S003602360812019X>
10. Перелыгин Ю. П. Кондуктометрический метод определения концентрации кислоты или щелочи // Вестник Пензенского государственного университета. 2024. № 1. С. 72–76.
11. Совмещенное измерение электропроводности и плотности как метод оперативного определения составов высокоактивных солесодержащих растворов при переработке ОЯТ АЭС / Н. Д. Голецкий [и др.] // Вопросы радиационной безопасности. 2017. № 2. С. 11–17.

REFERENCES

1. Vilkov N. Y., Blinov, S. V., Zhizhin A. V., Zmitrodan A. A. Enhancement of monitoring of condensate-feed systems of NPP by analytical composition control of process waters. *Atomic Energy*. 2022;132:168–171. (In Russ.). <https://doi.org/10.1007/s10512-023-00921-8>
2. Lepikhin A. P., Lyubimova T. P., Bogomolov A. V., Oputin M. A., Sintsova T. N. Features of intraday fluctuations in water quality indicators observed in the Kama Reservoir. *Geographical Bulletin*. 2024;3:70–82. (In Russ.). <https://doi.org/10.17072/2079-7877-2024-3-70-82>
3. Yegoshina O. V., Zvonareva S. K., Htet W. L. A comparative analysis of using the pH and ammonia calculation algorithms in the chemical monitoring systems at thermal power plants. *Vestnik Moskovskogo Energeticheskogo Instituta. Bulletin of MPEI*. 2021;2:37–42. (In Russ.). <https://doi.org/10.24160/1993-6982-2021-2-37-42>
4. Larin A. B., Savinov M. P., Zidekhanova A. A. Quality control of the working medium in the amine-containing mode based on electrical conductivity and pH measurements. In: *State and prospects of development of electrical and heat technologies (XXI Benardosov readings)* : Materials of the International Scientific and Technical Conference, 2–4 June 2021, Ivanovo, Russia. Ivanovo: Ivanovo State Power Engineering University named after V. I. Lenin; 2021. P. 146–148. (In Russ.).
5. Kachanovsky F. V. Influence of meteorological conditions upon the electrical conductivity of the precipitation in Tver during 2016–2022 years. *Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology»*. 2023;4(20):50–58. (In Russ.).
6. Yakovleva A. A., Nguyen Ch. T. Adsorption of surfactants on sand and their role in environmental barriers. *Chemical safety science*. 2021;5(1):237–246. (In Russ.). <https://doi.org/10.25514/CHS.2021.1.19015>
7. Robinson R. A., Stokes R. H. The measurement and interpretation of conductance, chemical potential and diffusion in solutions of simple electrolytes (Russ. ed.: Frumkina A. N. Rastvory jelektrolitov. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoj literatury; 1963. 646 p.). (In Russ.).
8. Handbook of Electrochemistry. Suhotina A. M. (ed.). Leningrad: Himija; 1981. 488 p. (In Russ.).

9. Ivanov A. A. Electrical conductivity of aqueous acids in binary and ternary water-electrolyte systems. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2008;53(12):1948–1963. (In Russ.).
<https://doi.org/10.1134/S003602360812019X>
10. Perelygin Ju. P. Conductometric method for determining the concentration of acid or alkali. *Vestnik of Penza State University*. 2024;(1):72–76. (In Russ.).
11. Goleckij N. D., Kamaeva E. A., Puzikov E. A., Naumov A. A., Kudinov A. S., Zil'berman B. Ja. et al. Combined measurement of electrical conductivity and density as a method for prompt determination of the compositions of highly active salt-containing solutions during the reprocessing of NPP spent nuclear fuel. *Radiation Safety Problems*. 2017;2:11–17. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Уранбаев Максим Олегович – аспирант кафедры теоретической и прикладной метрологии, инженер научно-исследовательской лаборатории госэталонов в области физико-химических свойств жидкостей ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: m.o.uranbaev@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-8405-0172>

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

Беднова Мария Валериевна – и. о. руководителя научно-исследовательской лаборатории госэталон в области физико-химических свойств жидкостей ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: m.v.bednova@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0004-7852-1487>

Неклюдова Анастасия Александровна – канд. техн. наук, главный метролог, доцент кафедры теоретической и прикладной метрологии ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: a.a.tsurko@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-0472-6962>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Maksim O. Uranbaev – Postgraduate Student of the Department of Theoretical and Applied Metrology, Engineer of the Research Laboratory of State Standards in the Field of Physical and Chemical Properties of Liquids, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: m.o.uranbaev@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-8405-0172>

Mikhail V. Okrepilov – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Deputy Director General for Quality and Educational Activities, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: m.v.okrepilov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-9815-1795>

Maria V. Bednova – Acting Head of the Research Laboratory of State Standards in the Field of Physical and Chemical Properties of Liquids, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: m.v.bednova@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0004-7852-1487>

Anastasiya A. Neklyudova – Cand. Sci. (Eng.), chief metrologist, Associate Professor of the Department of Theoretical and Applied Metrology, D. I. Mendeleev Institute for Metrology
19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: a.a.tsurko@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0005-0472-6962>

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

Обзорная статья

УДК 006.91:573–72

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-136-144>



Анализ состояния метрологического обеспечения эталонов переменного электрического напряжения до 30 МГц

С. А. Иванов , А. С. Катков , В. И. Шевцов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Санкт-Петербург, Россия
 s.a.ivanov@vniim.ru

Аннотация: В статье представлен анализ состояния метрологического обеспечения в области измерений переменного электрического напряжения в диапазоне частот до 30 МГц. Цель работы – определить потребности в уровне точности для создания в перспективе вторичных и рабочих эталонов, применяемых при передаче единицы.

На основе анализа реестров «Сведения о результатах поверки средств измерений» и «Утвержденные типы стандартных образцов» Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений систематизированы ключевые проблемы эталонной базы, в частности – сложности обеспечения метрологической прослеживаемости в диапазоне частот до 30 МГц. Рассмотрены вопросы совершенствования метрологического обеспечения. Сформулированы рекомендации по обеспечению требуемой точности рабочих эталонов и модернизации вторичных эталонов.

Результаты исследования, обобщенные в виде таблиц и графиков, позволяют оценить текущее состояние воспроизведения единицы переменного напряжения и степень сохранности иерархии Государственной поверочной схемы в среднесрочной перспективе на 5–10 лет.

Опубликованный материал представляет практическую ценность для центров стандартизации и метрологии, разработчиков средств измерений, специалистов в области поверки и аттестации вторичных и рабочих эталонов. Представленная информация может послужить основой для разработки и освоения приборостроительными предприятиями новых серийных средств измерений высокой точности и дает представление о возможностях метрологического оснащения этими средствами измерений различных отраслей экономики.

Ключевые слова: измерительный преобразователь, калибратор, поверочная установка, вольтметр, мультиметр

Принятые сокращения: ВЭ – вторичный эталон; ГПЭ – Государственный первичный эталон; РЕ – рабочий эталон; СИ – средство измерений; ФИФ ОЕИ – Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Ссылка при цитировании: Иванов С. А., Катков А. С., Шевцов В. И. Анализ состояния метрологического обеспечения эталонов переменного электрического напряжения до 30 МГц // Эталоны. Стандартные образцы. 2025. Т. 21, № 2. С. 136–144. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-136-144>

Статья поступила в редакцию 02.12.2024; одобрена после рецензирования 17.06.2025; принята к публикации 25.06.2025.

MODERN METHODS OF ANALYSIS OF SUBSTANCES AND MATERIALS

Review Article

Analysis of the State of Metrological Support for AC Electric Voltage Standards up to 30 MHz

Sergey A. Ivanov  , Alexander S. Katkov , Vladimir I. Shevtsov

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

 s.a.ivanov@vniim.ru

Abstract: The article presents an analysis of the state of metrological support in the field of alternating electric voltage measurements in the frequency range up to 30 MHz. The purpose of the work is to determine the required accuracy level for the further creation of secondary and working standards used in transferring the unit. Analysis of data from the Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements allowed systematization of key issues of the reference base, in particular, the difficulties of ensuring metrological traceability in the frequency range up to 30 MHz.

The study examines issues of improving metrological support and formulates recommendations for ensuring the required accuracy of working standards and modernizing secondary standards.

The research results, presented in tables and diagrams, made it possible to assess the current state of AC voltage unit reproduction and ensure the level of preservation of the hierarchy of the State verification schedule in the medium term for 5–10 years.

The findings are of practical value for standardization and metrology centers, developers of measuring instruments, specialists in the field of verification and certification of secondary and working standards. The presented information may serve as a basis for the development and implementation of new serial high-precision measuring instruments by instrumentation enterprises and gives an idea of the potential for metrological equipment of various economic sectors with them.

Keywords: measuring transducer, calibrator, verification unit, voltmeter, multimeter

Abbreviations used: SS – secondary standard; SPS – State Primary Standard; WS – working standard; MI – measuring instrument; FIF EUM – Federal Information Fund for Ensuring the Uniformity of Measurements.

For citation: Ivanov S. A., Katkov A. S., Shevtsov V. I. Analysis of the state of metrological support for AC electric voltage standards up to 30 MHz. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2025;21(2):136–144. (In Russ.). <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2025-21-2-136-144>

The article was submitted 02.12.2024; approved after reviewing 17.06.2025; accepted for publication 25.06.2025.

Введение

Переменное электрическое напряжение как фундаментальная физическая величина имеет ключевое значение для характеристики эффективности энергетических систем в различных областях науки и техники, таких отраслях, как электроэнергетика, транспортные системы, медицинская диагностика [1].

В рамках данного исследования предполагается комплексный анализ метрологических характеристик эталонов переменного электрического напряжения в диапазоне до 1 000 В при частотах до 30 МГц с доверительными границами относительных погрешностей ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-1}$). Особое внимание будет уделено выявлению наиболее востребованных

модификаций РЭ 1-го разряда, а также оценке предельных точностных характеристик прецизионных СИ в диапазоне до 30 МГц.

Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования вторичного эталона в указанном частотном диапазоне, получающего единицу переменного электрического напряжения от ГЭТ 89–2008¹ через действующую систему передачи единицы², поскольку существующие РЭ 1-го разряда демонстрируют превышение доверительных границ относительной погрешности. Полученные результаты позволят обосновать разработку новых РЭ и совершенствование ВЭ, обеспечивающих сохранение иерархии Государственной поверочной схемы для средств измерений переменного напряжения до 1 000 В в диапазоне частот от $1 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^9$ Гц на среднесрочную перспективу – до 10 лет. Прогресс техники, возрастание требований к качеству промышленной продукции и эффективности технологических процессов связаны с постоянным развитием применяемых СИ, что ставит новые задачи при совершенствовании системы метрологического обеспечения в данной области измерений и при разработке и выпуске ВЭ и РЭ.

Цель настоящей публикации:

- проанализировать состояние метрологического обеспечения в области измерений переменного электрического напряжения частотой до 30 МГц;
- представить аргументированный прогноз (а) потребностей в уровне точности, (б) номенклатуры создаваемых ВЭ и РЭ, применяемых при передаче единицы.

Материалы и методы

Аналитическую базу составили метрологические характеристики современных прецизионных СИ, составляющих неотъемлемый элемент отечественной системы обеспечения единства измерений и выполняющих критически важную функцию передачи единицы

¹ ГЭТ 89–2008 Государственный первичный специальный эталон единицы электрического напряжения (вольта) в диапазоне частот $10 \div 3 \times 10^7$ Гц.

² Российская метрологическая энциклопедия. Том 1. СПб. : Информационно-издательская фирма «Лики России», 2015. 522–525 с.

переменного электрического напряжения в соответствии с ГПС ГЭТ 89–2008³.

Фактический материал взят в ФИФ ОЕИ из реестров «Сведения о результатах поверки средств измерений»⁴ и «Утвержденные типы средств измерений»⁵ по состоянию на 2024 г. В выборку попали СИ утвержденных типов отечественного и зарубежного производства по принципу востребованности на территории Российской Федерации (РФ). В настоящей статье рассмотрены их метрологические характеристики.

Подбор аналитической информации и дальнейший анализ осуществляли специалисты ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», являющиеся операторами соответствующих реестров ФИФ ОЕИ.

Результаты и обсуждение

Анализ разделов «Утвержденные типы средств измерений» и «Сведения о результатах поверки средств измерений» в ФИФ ОЕИ привел к следующим выводам.

В РФ совокупное количество СИ, предназначенных для измерения и воспроизведения переменного электрического напряжения, превышает 1 млн единиц изделий отечественного и зарубежного производства. В качестве СИ применяют измерительные преобразователи, калибраторы, поверочные установки, вольтметры и мультиметры в режиме воспроизведения и измерения переменного напряжения.

Метрологическое обеспечение измерений в области переменного электрического напряжения частотой до 30 МГц в РФ опирается на разработанный в ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» ГПЭ ГЭТ 89–2008, а также на ГПС ГЭТ 89–2008. ГПЭ ГЭТ 89–2008

³ Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений переменного электрического напряжения до 1 000 В в диапазоне частот от $1 \cdot 10^{-1}$ до $2 \cdot 10^9$ Гц : Приказ Министерства промышленности и торговли Российской Федерации, Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии от 18 августа 2023 года № 1706.

⁴ ФИФ ОЕИ. Сведения о результатах поверки средств измерений. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/cm/results/> (дата обращения: 28.10.2024).

⁵ ФИФ ОЕИ. Утвержденные типы средств измерений. Режим доступа: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/4> (дата обращения: 28.10.2024).

применяют для передачи единицы электрического напряжения ВЭ, РЭ и СИ с целью обеспечения единства измерений в РФ⁶.

ВЭ РЭН-2 и РЭН-2М, разработанные в 80-е гг. прошлого столетия, в настоящее время в центрах стандартизации и метрологии не функционируют, будучи замещенными следующим оборудованием:

– преобразователями переменного напряжения прецизионными 792А, которым после аттестации присваивается статус ВЭ [2];

– преобразователями напряжения термоэлектрическими ПНТЭ-36 и ПНТЭ-37 [3, 4], которые по результатам испытаний в целях утверждения типа имеют уровень метрологических характеристик, соответствующий ВЭ.

В качестве РЭ применяются измерительные преобразователи, калибраторы, поверочные

установки, вольтметры и мультиметры. Парк СИ переменного напряжения превышает 1 млн экземпляров и включает самые разнообразные – от «грубых» щитовых приборов до прецизионных [5].

Обособленной частью исследования стал анализ метрологических характеристик серийных РЭ 1-го разряда переменного электрического напряжения как методологически репрезентативной группы, поскольку они не только формируют ключевое звено в цепи передачи единицы от ГЭТ 89–2008, но и обеспечивают необходимую для научных экспериментов точность. Масштабное производство указанного оборудования позволяет проводить статистически достоверный анализ типовых метрологических характеристик.

Метрологические характеристики РЭ 1-го разряда, применяемые для измерения и воспроизведения переменного электрического напряжения, обобщены в табл. 1.

Таблица 1. Метрологические характеристики РЭ 1-го разряда

Table 1. Metrological characteristics of the WS of the 1st category of electrical quantities

Тип, рег. № в ФИФ ОЕИ	Диапазон	Относительная погрешность, ± %	
		от (min)	до (max)
Измерительные преобразователи			
В9-14, 39226-08	от 0,5 до 1 000 В; от 10 Гц до 30 МГц	0,01	0,15
В9-25, 30819-05	от 0,01 до 10 В; от 10 Гц до 100 кГц	0,05	0,15
ПНТЭ-6А, 5412-76	от 0,1 до 30 В; от 20 Гц до 30 МГц	0,01	0,5
ПНТЭ-12, 10268-85	от 30 до 1 000 В; от 20 Гц до 100 кГц	0,01	0,05
ПНТЭ-35, 44718-10	от 0,003 до 1 100 В; от 10 Гц до 200 МГц	0,01	5
ПНТЭ-36, 59608-15	от 0,003 до 1 000 В от 10 Гц до 1 МГц	0,01	1,5
ПНТЭ-37, 68938-17	от 0,5 до 30 В от 20 Гц до 30 МГц	0,01	0,15
ТПН-1, 9255-83	от 0,3 до 1 000 В; от 20 Гц до 100 кГц	0,005	0,02

Окончание табл. 1

End of Table 1

Тип, рег. № в ФИФ ОЕИ	Диапазон	Относительная погрешность, ± %	
		от (min)	до (max)
Fluke 792A, 38206-14	от 0,002 до 1 000 В; от 10 Гц до 1 МГц	0,003	0,5
<i>Калибраторы и поверочные установки</i>			
H4-12, 37463-08	от 0,2 до 1 000 В; от 0,1 Гц до 1 000 кГц	0,003	0,2
H4-17, 46628-11	от 0,000 05 до 1 000 В; от 0,1 Гц до 1 000 кГц	0,01	0,3
H5-3, 20769-14	от 0,000 003 до 3,5 В; от 10 Гц до 50 МГц	0,2	4
H5-4, 37095-08	от 5 до 30 В; от 0,1 до 50 МГц	0,1	0,2
H5-7/1, 78556-20	от 0,03 до 10 В; от 0,1 до 30 МГц	0,03	0,8
H5-10, 92578-24	от 0,001 до 10 В; от 0,1 до 30 МГц	0,03	0,7
H4-24, 89855-23	от 0,000 9 до 1 050 В; от 10 Гц до 1 МГц	0,01	0,2
Fluke 5520A, 51160-12	от 0,001 до 1 020 В; от 10 Гц до 500 кГц	0,01	0,6
Fluke 5730A, 60407-15	от 0,002 2 до 1 100 В; от 10 Гц до 1 МГц	0,01	0,04
<i>Вольтметры, мультиметры</i>			
H4-12, 37463-08	от 0,2 до 1 000 В; от 20 Гц до 1 000 кГц	0,01	0,3
Agilent 3458A, 25900-03	от 0,01 до 1 000 В; от 1 Гц до 10 МГц	0,01	0,1
Fluke 5790A, 46613-11	от 0,0022 до 1 000 В; от 10 Гц до 1 МГц	0,004	0,2
Fluke 5790B, 67649-17	от 0,001 до 1 050 В; от 10 Гц до 1 МГц	0,002	0,1
Fluke 8508A, 25984-14	от 0,2 до 1 000 В; от 10 Гц до 1 МГц	0,004	0,1
Keysight 34465A, 3371-16	от 0,1 до 750 В; от 3 Гц до 300 кГц	0,01	0,2
Tektronix DM4050, 43826-10	от 0,1 до 1 000 В; от 3 Гц до 20 кГц	0,01	0,4
Transmille 8081R, 68139-17	от 0,1 до 1 000 В; от 10 Гц до 1 МГц	0,13	0,4

Анализ данных (табл. 1) показывает, что РЭ на основе измерительных преобразователей ПНТЭ-37 и ТПН-1, калибратора Fluke 5730A и мультиметра Fluke 8508A обладают высокими точностными характеристиками в диапазоне (0,005–0,05)%.

Более подробные характеристики наиболее распространенных СИ переменного напряжения, применяемых в качестве РЭ 1-го разряда для передачи единицы измерительным преобразователям, калибраторам и вольтметрам, представлены на рис. 1–6.

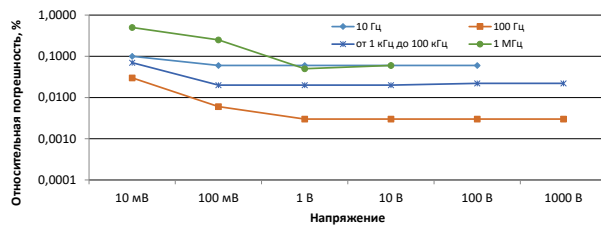


Рис. 1. Пределы относительной погрешности измерения переменного напряжения Fluke 792A

Fig. 1. Limits of relative error of measurement of AC Voltage Fluke 792A

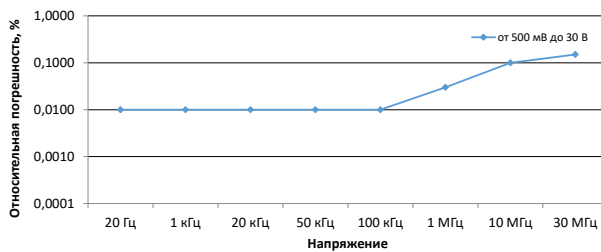


Рис. 2. Пределы относительной погрешности измерения переменного напряжения ПНТЭ-37

Fig. 2. Limits of relative error of measurement of AC Voltage PNTЭ-37

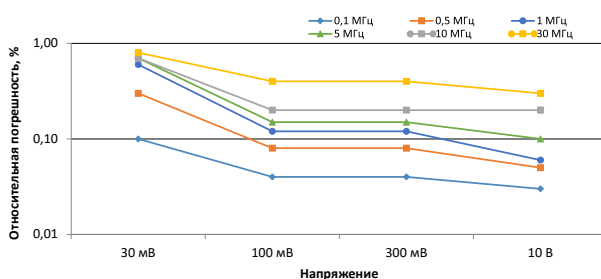


Рис. 3. Пределы относительной погрешности воспроизведения переменного напряжения N5-7/1

Fig. 3. Limits of relative error of reproduction of AC Voltage N5-7/1

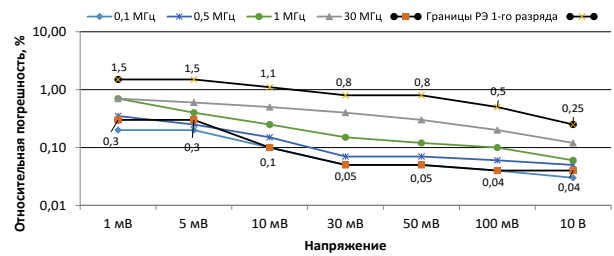


Рис. 4. Пределы относительной погрешности воспроизведения переменного напряжения N5-10

Fig. 4. Limits of relative error of reproduction of AC Voltage N5-10

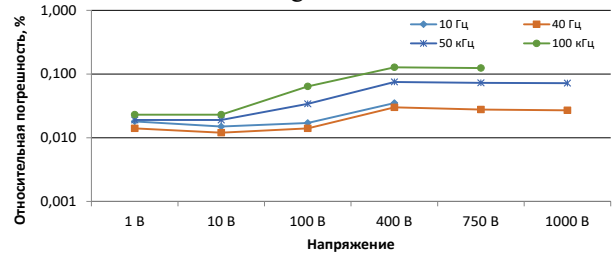


Рис. 5. Пределы относительной погрешности воспроизведения переменного напряжения N4-24

Fig. 5. Limits of relative error of reproduction of AC Voltage N4-24

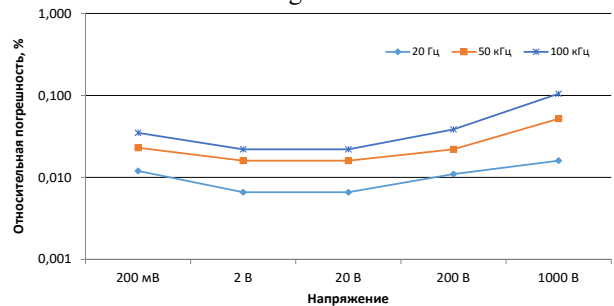


Рис. 6. Пределы относительной погрешности измерения переменного напряжения N4-12

Fig. 6. Limits of relative error of measurement of AC Voltage N4-12

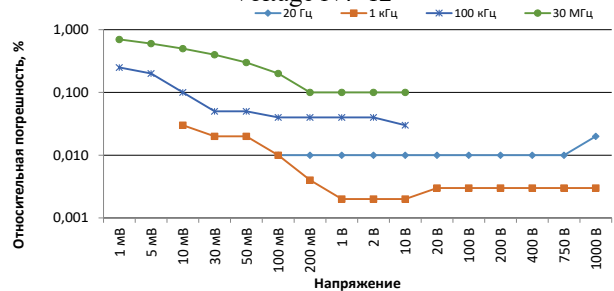


Рис. 7. Анализ наименьших значений относительной погрешности для измерительных преобразователей, калибраторов и мультиметров переменного напряжения

Fig. 7. Analysis of the lowest relative error values for measuring transducers, calibrators and multimeters of alternating voltage

График (рис. 7) иллюстрирует лучшие возможности по точности измерения и воспроизведения напряжения прецизионными СИ в диапазоне напряжений от 1 мВ до 1 000 В в области частот от 20 Гц до 30 МГц. Передача единицы переменного напряжения на частотах 100 кГц и 30 МГц осуществляется в диапазоне до 10 В, а наиболее точная передача единицы переменного напряжения (до 0,002 %) осуществляется на более низких частотах в диапазоне напряжения до 1 000 В.

Российским производителям следует обратить внимание на разработку и производство СИ [4, 9] с метрологическими характеристиками, соответствующими уровню РЭ 1-го и 2-го разрядов. Данный вывод обусловлен интенсивным развитием отечественной науки и промышленности и сопутствующим ему всплеском потребности в новых высокоточных СИ для испытательных, поверочных и калибровочных лабораторий.

Например, в 2024 г. успешно испытан с целью утверждения типа калибратор Н5–10 [6], анализ метрологических характеристик которого показал: Н5–10 имеет значения напряжений, в которых в зависимости от частоты доверительные границы превосходят относительную погрешность РЭ 1-го разряда, при этом прибор не имеет метрологических характеристик ВЭ. Но все же, несмотря на то что преобладание доверительных границ относительной погрешности РЭ 1-го разряда калибратора Н5–10 носит индивидуальный характер, можно дополнительно сделать вывод, что существует возможность в разработке и совершенствовании ВЭ с целью достижения более высокой точности [7, 8].

Заключение

В результате проведенного анализа ФИФ ОЕИ в части СИ переменного напряжения частотой до 30 МГц исследованы метрологические характеристики современных прецизионных измерительных преобразователей, вольтметров и калибраторов переменного электрического напряжения. Полученные результаты отображают потребность в уровне точности измерения и воспроизведения напряжения прецизионными СИ частотой до 30 МГц, соответствующем РЭ 1-го и 2-го разрядов. Также

по результатам проведенного анализа можно сделать вывод, что СИ зарубежного производства, зарегистрированные в ФИФ ОЕИ, достаточно широко применяются при проведении поверок.

СИ зарубежного производства сохраняют востребованность, однако их влияние на развитие федерального фонда СИ нивелируется по мере успешных испытаний новых отечественных СИ уровня РЭ 1-го разряда и ниже. В современных реалиях, когда ввоз в РФ преобразователей 792А фирмы Fluke (США) затруднен, а преобразователи ПНТЭ-36 и ПНТЭ-37 сняты с производства, на первый план выходит необходимость совершенствования и разработки ВЭ с целью обеспечения единства измерений и снижения нагрузки на ГЭТ 89–2008.

Вклад авторов: Иванов С. А. – верификация данных, проведение исследований, создание рукописи и ее редактирование, визуализация; Катков А. С. – концептуализация, руководство исследованием; Шевцов В. И. – методология, администрирование проекта.

Acknowledgments: Ivanov S. A. – data verification, research, creating and editing an original draft, visualization; Katkov A. S. – conceptualization, supervision; Shevtsov V. I. – methodology, project administration.

Конфликт интересов: Катков А. С. является членом редакционной коллегии журнала «Эталоны. Стандартные образцы», но не имеет никакого отношения к решению опубликовать эту статью. Работа выполнена в рамках диссертационного исследования «Метрологическое обеспечение вторичных эталонов в области измерений электрического напряжения в диапазоне частот ($10-3 \cdot 10^7$) Гц». Научный консультант: Катков А. С., д-р техн. наук, доцент, главный научный сотрудник ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева». Об иных конфликтах интересов авторы не заявляли. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Conflict of interest: Katkov A. S. is a member of the Editorial Board of the journal „Measurement Standards. Reference Materials“, but has nothing to do with the decision to publish the article. The work was carried out as part of the dissertation research

„Metrological Support of Secondary Standards in the Field of Electric Voltage Measurements in the Frequency Range $(10-3 \cdot 10^7)$ Hz“. Scientific advisor: Katkov A. S., Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Chief Researcher, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology. The authors did not declare any other conflicts of interest. The other authors declare no conflicts of interest that require disclosure in this 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, forprofit, or non-profit organizations.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Измерительный преобразователь напряжения произвольной формы для широкополосного вольтметра переменного тока / О. В. Дворников [и др.] // Приборы и методы измерений. 2024. Т. 15, № 3. С. 174–185. <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2024-15-3-174-185>
2. Шевцов В. И., Юрченко Е. А. Аттестация преобразователей переменного напряжения Fluke 792A в качестве вторичных эталонов // Сб. докладов 77-й Научно-технической конференции Санкт-Петербургского НТО РЭС им. А. С. Попова, посвященной Дню радио, Санкт-Петербург, 22–25 апреля 2022 г. / СПбГЭТУ «ЛЭТИ». Санкт-Петербург : СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2022. С. 286–289.
3. Новые прецизионные комплекты преобразователей напряжения термоэлектрических ПНТЭ-37 и результаты их испытаний / М. Л. Гуревич [и др.] // Законодательная и прикладная метрология. 2018. № 1. С. 11–15.
4. Гуревич М. Л., Шевцов В. И. Российские электротепловые и диодно-детекторные технологии для прецизионных измерителей переменных напряжений // Законодательная и прикладная метрология. 2018. № 3. С. 30–37.
5. Телитченко Г. П., Шевцов В. И. Эталонная база России в области измерений переменного электрического напряжения // Измерительная техника. 2007. № 11. С. 44–47.
6. Болмусов Ю. Д., Мартынов В. А. Эталонный калибратор электрического напряжения в диапазоне частот 0,1–30,0 МГц // Измерительная техника. 2024. № 4. С. 62–68. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-4-62-68>
7. Квантовая мера для воспроизведения сигналов переменного напряжения / А. С. Катков [и др.] // Измерительная техника. 2020. № 4. С. 39–43. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2020-4-39-43>
8. Исследование квантовой меры напряжения ВНИИМ в режиме измерения переменного напряжения / А. С. Катков [и др.] // Измерительная техника. 2025. Т. 74, № 1. С. 113–118. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2025-1-113-118>
9. Волович Г. И. Влияние квантования по уровню на погрешность цифрового вольтметра переменного напряжения // Измерительная техника. 2021. № 5. С. 31–36. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2021-5-31-36>

REFERENCES

1. Dvornikov O. V., Bakhur U. N., Bakhir A. G., Lazouski U. M., Tchekhovski V. A. Arbitrary waveform voltage measuring converter for wideband ac voltmeter. *Devices and Methods of Measurements*. 2024;15(3):174–185. (In Russ.). <https://doi.org/10.21122/2220-9506-2024-15-3-174-185>
2. Shevtsov V. I., Yurchenko E. A. Certification of Fluke 792A AC voltage converters as secondary standards. In: *77th Scientific and Technical Conference of the St. Petersburg NTO RES named after A. S. Popov, dedicated to the Day of Radio : Collection of reports*. St. Petersburg: SPbGETU „LETI“, 2022. P. 286–289. (In Russ.).
3. Gurevich M. L., Cheremokhin A. V., Shevtsov V. I., Telitchenko G. P. New precision sets of voltage thermal converters ПНТЭ-37 and their test results. *Legal and Applied Metrology*. 2018;1:11–15. (In Russ.).
4. Gurevich M. L., Shevtsov V. I. Domestic electro-thermal and diode-detector technologies for precise alternating voltage meters. *Legal and Applied Metrology*. 2018;3:30–37. (In Russ.).
5. Telitchenko G. P., Shevtsov V. I. The standard base of Russia for measurements of alternating electric voltage. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2007;(11):44–47. (In Russ.).
6. Bolmusov Yu. D., Martinov V. A. Reference calibrator of electrical voltage in the frequency range 0.1–30.0 MHz. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2024;(4):62–68. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2024-4-62-68>
7. Katkov A. S., Lovtsyus V. E., Bykov A. I., Shevtsov V. I., Petrovskaya A. N., Behr R. et al. Quantum standard for synthesis AC voltage. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2020;(4):39–43. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368-1025it.2020-4-39-43>

8. Katkov A. S., Gubler G. B., Shevtsov V. I., Sladovskiy I. A. Study of VNIIM quantum voltage standard in the mode of measuring alternating voltage. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2025;74(1):113–118. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368–1025it.2025-1-113-118>
9. Volovich G. I. The influence of quantization on level on an error of the digital voltmeter of alternating voltage. *Izmeritel'naya Tekhnika*. 2021;(5):31–36. (In Russ.). <https://doi.org/10.32446/0368–1025it.2021-5-31-36>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванов Сергей Александрович – аспирант, заместитель руководителя научно-исследовательской лаборатории госэталонов в области измерений режимов электрических цепей ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: s.a.ivanov@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0009-4044-3598>

Катков Александр Сергеевич – д-р техн. наук, доцент, главный научный сотрудник ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: a.s.katkov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5597-9437>

Шевцов Владимир Иванович – канд. техн. наук, доцент, руководитель научно-исследовательской лаборатории госэталонов в области измерений режимов электрических цепей ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»

190005, г. Санкт-Петербург, пр. Московский, 19
e-mail: v.i.schevtsov@vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergey A. Ivanov – Deputy Head of the Research Laboratory of State Standards in the Field of Measuring Modes of Electric Circuits, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: s.a.ivanov@vniim.ru
<https://orcid.org/0009-0009-4044-3598>

Alexander S. Katkov – Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Chief Researcher, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: a.s.katkov@vniim.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5597-9437>

Vladimir I. Shevtsov – Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Research Laboratory of State Standards in the Field of Measuring Modes of Electric Circuits, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology

19 Moskovsky ave., St. Petersburg, 190005, Russia
e-mail: v.i.schevtsov@vniim.ru

■ РЕЕСТР УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ В РАЗДЕЛЕ ФИФ

Реестр утвержденных типов стандартных образцов (СО) предназначен для регистрации СО, типы которых утверждены Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт), и представлен в разделе «Утвержденные типы стандартных образцов» Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (ФИФ ОЕИ).

Ведение раздела ФИФ ОЕИ по СО состава и свойств веществ и материалов в соответствии с ч. 9 ст. 21 № 102-ФЗ¹ 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 ч. 1 ст. 20 № 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», г. Екатеринбург, Россия
✉ gosreestr_so@uniim.ru

В этом разделе продолжается публикация сведений о типах СО, которые были утверждены Приказами Росстандарта с начала 2025 г., включая май 2025 г., в соответствии с Административным регламентом, в который были внесены изменения согласно Приказу Росстандарта № 1404². Изменения внесены в целях реализации № 496-ФЗ³. С 01.01.2021 г. типы СО утверждаются Приказами Росстандарта в соответствии с Приказом Минпромторга России № 2905⁴. В свободном доступе подробные сведения об утвержденных типах СО можно посмотреть в разделе «Утвержденные типы стандартных образцов» ФИФ ОЕИ по ссылке <https://fgis.gost.ru/> на сайте ФГИС Росстандарта.

¹ Об обеспечении единства измерений : Федер. закон Рос. Федерации от 26 июня 2008 г. № 102-ФЗ : Принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 11 июня 2008 г. : одобрен Советом Федерации Федер. Собрания Рос. Федерации 18 июня 2008 г.

² 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 : Приказ Росстандарта № 1404 от 17.08.2020 : утв. Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 ноября 2018 г. № 2346.

³ О внесении изменений в Федеральный закон «Об обеспечении единства измерений» : Федер. закон Рос. Федерации от 27 декабря 2019 г. № 496-ФЗ.

⁴ 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 : Приказ Минпромторга России № 2905 от 28 августа 2020 г.

ГСО 12793–2025

СО СПЛАВА НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ ТИПА ХН78Т (ИСО НГ8)

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений; контроля точности результатов измерений; установления и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении состава сплавов на никелевой основе спектральными 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; калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик требованиям методик калибровки; испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа при условии соответствия его метрологических характеристик требованиям программ испытаний.

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

Способ аттестации: межлабораторный эксперимент, сравнение со стандартным образцом.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %.

Материал СО приготовлен из сплава на никелевой основе типа ХН78Т (ГОСТ 5632–2014) в виде дисков диаметром (38–40) мм, высотой (25–30) мм (ГОСТ 7565–81).

ГСО 12794–2025

СО КОКСА ЛИТЕЙНОГО КАМЕННОУГОЛЬНОГО ТИПА КЛ-3 (ИСО Р18/1)

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений; контроля точности результатов измерений; установления и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении химического состава кокса каменноугольного 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; калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик требованиям методик калибровки; 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 компонентов, %.

Материал СО приготовлен из кокса литейного каменноугольного типа КЛ-3 (ГОСТ 3340–2023) в виде порошка крупностью не более 0,2 мм (ГОСТ 23083–2023). Материал расфасован по 70 г в банки, на которые наклеены этикетки. Банки упакованы в коробки с этикетками.

ГСО 12795–2025

СО СОСТАВА БАРБИТАЛА (МЭЗ-132)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений

массовой доли барбитала в материалах и лекарственных средствах.

СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики СО, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля барбитала, %.

СО представляет собой субстанцию барбитала, белый или почти белый кристаллический порошок или бесцветные кристаллы, расфасованные массой от 100 до 500 мг во флаконы из стекла объемом 10 см³ с обжимными колпачками, помещенные в зиплок-пакеты. Флаконы и зиплок-пакеты снабжены этикетками.

ГСО 12796–2025

СО СОСТАВА ПЛАТИНЫ АФФИНИРОВАННОЙ (СО Pt-1 – Красцветмет)

СО предназначен для установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений (СИ), применяемых при определении состава платины; аттестации методик измерений, применяемых при определении состава платины.

СО может быть использован для контроля точности результатов измерений, выполненных по методикам измерений при определении состава платины, при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО критериям, установленным в методиках измерений; поверки СИ при условии их соответствия обязательным требованиям, установленным в методиках поверки СИ; 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; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации: межлабораторный эксперимент, использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %.

Материал СО изготовлен методом сплавления из платины аффинированной марки Пла-0 (ГОСТ 31290–2018) с введением примесей чистых веществ. Экземпляры СО изготовлены в виде диска диаметром не менее 38 мм, толщиной (16,9±0,1) мм и стружки крупностью не более 1 мм. СО в виде цилиндров упакованы в полиэтиленовые пакеты, на которые наклеены этикетки. СО в виде стружки расфасованы массой не менее 10 г в полиэтиленовые банки с закрывающимися крышками, на которые наклеены этикетки.

ГСО 12797–2025**СО МАССОВОЙ ДОЛИ БЕНЗ(а)ПИРЕНА В ПОЧВАХ (СО-П-БП-ПА)**

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений, верификации оборудования и контроля точности результатов измерений массовой доли бенз(а)пирена в почвах по ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.39–2003, ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.62–09, МУК 4.1.1274–03.

Область применения: экология, охрана окружающей среды, химическая, пищевая и сельскохозяйственная промышленность.

Способ аттестации: расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля бенз(а)пирена, млн^{-1} (мг/кг).

СО представляет собой почву с внесенной добавкой бенз(а)пирена, расфасованную во флакон с этикеткой, закрытый полиэтиленовой пробкой и плотно завинчивающейся крышкой; масса материала во флаконе составляет 1,00 г.

ГСО 12798–2025**СО УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЖИДКОСТИ (СО УЭП-В-ПА)**

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений, верификации оборудования и контроля точности результатов измерений удельной электрической проводимости жидкостей (водных и органических сред).

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; калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках калибровки средств измерений. СО может использоваться для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик требованиям процедур.

Область применения: охрана окружающей среды, экология, фармацевтическая промышленность, химическая промышленность, пищевая промышленность.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: удельная электрическая проводимость (См/м, мкСм/см) при температуре $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$.

СО представляет собой водный раствор электролита с добавкой органического растворителя, расфасованный во флакон с этикеткой, закрытый плотно завинчивающейся крышкой; объем материала во флаконе – не менее 20 см^3 , 50 см^3 , 125 см^3 , 250 см^3 или не менее 500 см^3 .

ГСО 12799–2025**СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА АРГОНА (ЧГ-Аг-ВНИИМ-ЭС)**

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений;

проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн^{-1} , %.

СО представляет собой чистый аргон по ТУ 2114-006-45905715-2010 «Аргон газообразный высокой чистоты», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм^3 с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого аргона с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 2114-006-45905715-2010.

ГСО 12800–2025**СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА КРИПТОНА (ЧГ-Кг-ВНИИМ-ЭС)**

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн^{-1} , %.

СО представляет собой чистый криптон по ТУ 2114-004-39791733-2002 «Криптон газообразный высокой чистоты», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм^3 с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого криптона с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 2114-004-39791733-2002.

ГСО 12801–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА АЗОТА (ЧГ-N₂-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый азот по ГОСТ 9293–74 «Азот газообразный и жидкий. Технические условия», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого азота с характеристиками, не хуже указанных в ГОСТ 9293–74.

ГСО 12802–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА НЕОНА (ЧГ-Ne-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый неон по ТУ 2114-008-00153318-03 «Неон высокой чистоты», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого неона с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 2114-008-00153318-03.

ГСО 12803–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА ВОДОРОДА (ЧГ-H₂-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый водород по ТУ 2114-016-78538315-2008 «Водород особо чистый», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого водорода с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 2114-016-78538315-2008.

ГСО 12804–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА ГЕЛИЯ (ЧГ-He-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных

и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн^{-1} , %.

СО представляет собой чистый гелий по ТУ 0271-001-45905715-2016 «Гелий газообразный (сжатый) высокой чистоты», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм^3 с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого гелия с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 0271-001-45905715-2016.

ГСО 12805–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА КИСЛОРОДА (ЧГ-О₂-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн^{-1} , %.

СО представляет собой чистый кислород по ТУ 2114-001-05798345-2007 «Кислород жидкий и газообразный особой чистоты», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм^3 с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические

требования». Допускается применение исходного чистого кислорода с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 2114-001-05798345-2007.

ГСО 12806–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА ЭТИЛЕНА (ЧГ-С₂H₄-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн^{-1} , %.

СО представляет собой чистый этилен по ГОСТ 25070–2013 «Этилен. Технические условия», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм^3 с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого этилена с характеристиками, не хуже указанных в ГОСТ 25070–2013.

ГСО 12807–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА ЭТАНА (ЧГ-С₂H₆-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли

промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый этан по ТУ 6-09-2454-85 «Этан», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого этана с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 6-09-2454-85.

ГСО 12808–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА ПРОПАНА (ЧГ-C₃H₈-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый пропан по ТУ 51-882-90 «Пропан сжиженный высокой чистоты», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого пропана с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 51-882-90.

ГСО 12809–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА МЕТАНА (ЧГ-CH₄-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом

наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый метан по ТУ 54-841-87 «Метан газообразный высокой чистоты», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого метана с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 54-841-87.

ГСО 12810–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА ДИОКСИДА УГЛЕРОДА (ЧГ-CO₂-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый диоксид углерода по ГОСТ 8050–85 «Двуокись углерода газообразная и жидкая. Технические условия», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования».

Допускается применение исходного чистого диоксида углерода с характеристиками, не хуже указанных в ГОСТ 8050–85.

ГСО 12811–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА ОКСИДА УГЛЕРОДА (ЧГ-СО-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных сред ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый оксид углерода по ТУ 6-02-7-101-86 «Оксид углерода газообразный», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого оксида углерода с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 6-02-7-101-86.

ГСО 12812–2025

СО СОСТАВА ЧИСТОГО ГАЗА КСЕНОНА (ЧГ-Хе-ВНИИМ-ЭС)

СО предназначен для передачи единицы молярной доли компонентов от Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах ГЭТ 154–2019 (далее – ГЭТ 154) вторичным и рабочим эталонам; аттестации чистых газов, используемых для изготовления СО гравиметрическим методом с учетом наличия встречных примесей на аппаратуре вторичных и рабочих эталонов; поверки, калибровки средств измерений; проведения испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) измерений в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний; обеспечения высокоточных измерений в научных исследованиях, промышленности, экологии, медицине и т. п.

Область применения: газовая, химическая, нефтеперерабатывающая, приборостроительная и другие отрасли промышленности, экологический мониторинг, здравоохранение, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: молярная доля компонентов, млн⁻¹, %.

СО представляет собой чистый ксенон по ТУ 2114-003-39791733-2010 «Ксенон газообразный высокой чистоты», находящийся под давлением (0,1–15) МПа в баллонах вместимостью (1–50) дм³ с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776–2011 «ГСИ. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования». Допускается применение исходного чистого ксенона с характеристиками, не хуже указанных в ТУ 2114-003-39791733-2010.

ГСО 12813–2025

СО СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА ЭТАНОЛА (ТМН-ВРЭ)

СО предназначен для поверки, калибровки, установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений паров этанола в выдыхаемом воздухе, генераторов газовых смесей паров этанола в азоте/воздухе, а также контроля метрологических характеристик средств измерений при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа; аттестации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений, полученных по методикам (методам) в процессе их применения в соответствии с установленными в них алгоритмами; проведения межлабораторных сравнительных испытаний.

Область применения: здравоохранение, судебно-медицинская экспертиза, обеспечение безопасности дорожного движения, обеспечение безопасных условий и охраны труда.

Способ аттестации: расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО: массовая концентрация этанола, мг/см³.

СО представляет собой водный раствор этанола объемом (500±5) см³, (1 000±10) см³ или (2 000±20) см³ в герметично закрытой бутылке из полиэтилена высокой плотности с винтовой крышкой, снабженной этикеткой, защитной наклейкой или пломбой. Исходное вещество, применяемое для приготовления СО: спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ 5962–2013 или спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878–2013. Исходное вещество проходит аттестацию на эталонной аппаратуре ГЭТ 154 Государственного первичного эталона единиц молярной доли, массовой доли и массовой концентрации компонентов в газовых и газоконденсатных средах.

ГСО 12814–2025

СО ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ (ОКТАНОВОГО ЧИСЛА) НЕФТЕПРОДУКТОВ (ОЧ-МС)

СО предназначен для контроля точности (прецизионности) результатов измерений детонационной стойкости (октанового числа) нефтепродуктов, аттестации испытательного оборудования для определения детонационной стойкости (октанового числа) нефтепродуктов исследовательским методом по ГОСТ 32339–2013, ГОСТ 8226–2022

и моторным методом по ГОСТ 32340–2013, ГОСТ 511–2022, а также для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленность.

Способ аттестации: межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО: детонационная стойкость (октановое число). нефтепродуктов по моторному методу; детонационная стойкость (октановое число) нефтепродуктов по исследовательскому методу.

Материал СО представляет собой смесь углеводородов. СО расфасован в стеклянные или алюминиевые флаконы номинальным объемом 600 или 1 100 см³ с этикеткой, закрытые полиэтиленовой пробкой и завинчивающейся крышкой. Объем СО во флаконе – не менее 500 см³.

ГСО 12815–2025

СО СОСТАВА ТУЛАТРОМИЦИНА (МЭЗ-120)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли тулатромицина в материалах, лекарственных средствах, продуктах питания и пищевом сырье.

СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики СО, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, пищевая промышленность, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза, производимая в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации, калибровка средств измерений, характеристика СО, материалов.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля тулатромицина, %.

СО представляет собой субстанцию тулатромицина, белый или почти белый порошок, расфасованный массой от 100 до 500 мг во флаконы из стекла с обжимными колпачками, помещенные в зиплок-пакеты. Флаконы и зиплок-пакеты снабжены этикетками.

ГСО 12816–2025

СО СВОЙСТВ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА (СО ТМ-ПА-2)

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений, верификации оборудования и контроля точности результатов измерений тангенса угла диэлектрических потерь трансформаторного масла по ГОСТ 6581–75, ASTM D924–15, ГОСТ Р МЭК 60247–2013; пробивного напряжения трансформаторного масла по ГОСТ 6581–75, ГОСТ Р МЭК 60156–2013, ASTM D3300–20, ASTM D1816 12(2019); кинематической вязкости трансформаторного масла при 20 °С, 40 °С, 50 °С и –30 °С по ГОСТ 33–2016, ASTM D445–21e1; плотности трансформаторного масла при 15 °С и 20 °С по ГОСТ 3900–2022, ГОСТ Р 51069–97, ASTM D4052–18a,

ISO 12185:2024; температуры текучести трансформаторного масла по ГОСТ 20287–2023, ASTM D97–17b; температуры застывания трансформаторного масла по ГОСТ 20287–2023, ASTM D97–17b.

Область применения: нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, химическая промышленность.

Способ аттестации: межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО: тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, %; пробивное напряжение при частоте 50 Гц, кВ; кинематическая вязкость при 20 °С, 40 °С, 50 °С и –30 °С, мм²/с; плотность при 15 °С и 20 °С, кг/м³; температура текучести, °С; температура застывания, °С.

СО представляет собой трансформаторное масло с присадкой, расфасованное во флакон с этикеткой, закрытый полиэтиленовой пробкой с плотно завинчивающейся крышкой; объем материала во флаконе не менее 100 см³, 250 см³, 400 см³ или не менее 1 000 см³.

ГСО 12817–2025

СО СОСТАВА ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ (C₅H₉NO₄ СО УНИИМ)

СО предназначен для хранения и передачи единицы величины «массовая доля компонента», «массовая концентрация компонента», «молярная концентрация компонента» СО и химическим реактивам; поверки, калибровки средств измерений, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний средств измерений, в том числе в целях утверждения типа; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли, массовой концентрации, молярной концентрации glutaminic acid в составе пищевых продуктов, продовольственного сырья и фармацевтических препаратов. СО может использоваться для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля; идентификации glutaminic acid в веществах и материалах.

Область применения: химическая, фармацевтическая, пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля glutaminic acid, %.

СО представляет собой белый кристаллический порошок, расфасованный по (2,0±0,1) г в виалу из темного стекла номинальным объемом 5 см³, закрытую завинчивающейся крышкой с септой. Виала снабжена этикеткой, помещена в картонную коробку или запаена во влагонепроницаемый пакет из полиэтилена.

ГСО 12818–2025

СО ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТРУБЫ СТАЛЬНОЙ ПРОФИЛЬНОЙ

СО предназначен для контроля точности результатов измерения прочностных свойств при статическом испытании труб металлических на растяжение; аттестации и валидации методик измерений прочностных свойств при статическом испытании труб металлических на растяжение; оценки пригодности методик (методов) измерений; других видов метрологического контроля.

Область применения: металлургия, строительство, машиностроение, обязательная сертификация продукции, Государственный метрологический надзор.

Способ аттестации: межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО: напряжение σ (временное сопротивление), Н/мм² (МПа); напряжение σ_T (предел текучести физический), Н/мм² (МПа).

СО представляет собой продольную полосу трубы стальной профильной по ГОСТ 32931–2015 толщиной 5 мм, шириной 10 мм и длиной 250 мм. СО упакованы по 3 экземпляра в полиэтиленовые пакеты с этикетками.

ГСО 12819–2025

СО ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ НЕФТИ (ССНФ-03-СХ)

СО предназначение для аттестации, валидации и верификации методик измерений, верификации оборудования и контроля точности результатов измерений давления насыщенных паров нефти по методикам измерений.

СО может быть использован для калибровки средств измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик стандартного образца критериям, установленным в методиках калибровки средств измерений; при реализации внутрилабораторного контроля качества измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002.

Область применения: химическая, нефтехимическая и нефтеперерабатывающая промышленность.

Способ аттестации: межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО: давление насыщенных паров при 37,8 °С, кПа.

СО представляет собой стабилизированную нефть, расфасованную в стеклянные флаконы, снабженные полиэтиленовыми пробками, завинчивающимися крышками и этикетками. Объем материала во флаконе составляет не менее 100 см³, 250 см³, 400 см³, 500 см³, 800 см³ или 1 000 см³.

ГСО 12820–2025/ГСО 12822–2025

СО ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ (набор ТПЛ-ВНИИМ)

СО предназначены для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений температуры фазовых переходов при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик измерений; контроля метрологических характеристик средств измерений температуры фазовых переходов при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа, и поверка средств измерений температуры фазовых переходов. СО могут применяться для калибровки средств измерений температуры фазовых переходов при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик калибровки; контроля точности результатов измерений и аттестация методик (методов) измерений температуры фазовых переходов полимерных материалов, органических и неорганических веществ; проведения межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаний для определения показателей точности и оценки пригодности нестандартизированных методик, проверки квалификации испытательных лабораторий.

Область применения: метрологический надзор, фармацевтическая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации: расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО: температура фазового перехода (температура плавления), °С.

СО представляют собой чистые (не менее 98 %) органические вещества (бензофенон, бензойная кислота, кофеин), расфасованные в вials из темного стекла с этикетками. Масса материала СО в вiale – не менее 2 г. Набор состоит из трех типов СО.

ГСО 12823–2025

СО СОСТАВА ВИННОЙ КИСЛОТЫ (C₄H₆O₆ СО УНИИМ)

СО предназначен для хранения и передачи единицы величины «массовая доля компонента», «массовая концентрация компонента», «молярная концентрация компонента» СО и химическим реактивам; поверки, калибровки средств измерений, контроля метрологических характеристик при проведении испытаний средств измерений, в том числе в целях утверждения типа; установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли, массовой концентрации, молярной концентрации винной кислоты в составе пищевых продуктов, продовольственного сырья и фармацевтических препаратов.

СО может использоваться для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля; идентификации винной кислоты в веществах и материалах.

Область применения: химическая, фармацевтическая, пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля винной кислоты, %.

СО представляет собой белый кристаллический порошок, расфасованный по (2,0±0,1) г в вiale из темного стекла номинальным объемом 5 см³, закрытую завинчивающейся крышкой с септой. Вialа снабжена этикеткой, помещена в картонную коробку или запаяна во влагонепроницаемый пакет из полиэтилена.

ГСО 12824–2025

СО СОСТАВА ШОКОЛАДА ГОРЬКОГО (ШОК-2-Г СО УНИИМ)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли сахарозы в шоколаде, шоколадных изделиях, шоколадной глазури и шоколадной массе.

СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики калибровки; контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа при соответствии метрологических характеристик СО требованиям программ испытаний; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля сахарозы, %.

СО представляет собой шоколад кондитерский горький в форме капель (каллет), расфасованный от 30 до 100 г в пластиковые банки с крышками или двойные герметичные полиэтиленовые или металлизированные пакеты с этикетками.

ГСО 12825–2025

СО СОСТАВА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ (ОУ-1 СО МИСИС)

СО предназначен для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой доли органического углерода в отходах добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива.

Область применения: угольная промышленность, химическая промышленность, черная металлургия и другие области промышленности.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля органического углерода, %.

СО изготовлен из отходов переработки углей в виде порошка с размерами частиц не более 0,2 мм, расфасованного по 20 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки с этикетками.

ГСО 12826–2025

СО СОСТАВА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ (ОУ-2 СО МИСИС)

СО предназначен для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой доли органического углерода в отходах добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива.

Область применения: угольная промышленность, химическая промышленность, черная металлургия и другие области промышленности.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля органического углерода, %.

СО изготовлен из отходов переработки углей в виде порошка с размерами частиц не более 0,2 мм, расфасованного по 20 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки с этикетками.

ГСО 12827–2025

СО СОСТАВА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ДОБЫЧИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕЙ (ОУ-3 СО МИСИС)

СО предназначен для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений, аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой доли органического углерода в отходах добычи, переработки, обогащения и сжигания твердого минерального топлива.

Область применения: угольная промышленность, химическая промышленность, черная металлургия и другие области промышленности.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля органического углерода, %.

СО изготовлен из отходов переработки углей в виде порошка с размерами частиц не более 0,2 мм, расфасованного по 20 г в герметично закрывающиеся полиэтиленовые банки с этикетками.

ГСО 12828–2025

СО СОСТАВА МЯСА СВИНЬИ (МП-5 СО *Sus scrofa*)

СО предназначен для калибровки средств измерений массовой доли азота, белка в лиофилизированном мясе свиньи; контроля точности результатов измерений массовой доли азота, белка в лиофилизированном мясе свиньи.

СО может применяться при установлении характеристик методик определения видовой принадлежности мясных ингредиентов в готовой продукции и мясе, метрологических характеристик методик измерений массовой доли мясного ингредиента свиньи в готовой продукции и мясе; для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: пищевая и сельскохозяйственная промышленность, государственный надзор (контроль), научные исследования.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля азота, %; массовая доля белка, %.

СО представляет собой сухой лиофилизированный порошок, приготовленный из мяса свиньи, расфасованный массой от 10 до 80 мг в вials с герметичными крышками (масса одного экземпляра СО эквивалентна 100 мг исходного продукта). Вial снабжается этикеткой и упаковывается в полиэтиленовый ziplock-пакет или герметично запаиваемый полиэтиленовый пакет.

ГСО 12829–2025

СО СОСТАВА МЯСА КРУПНОГО РОГАТОГО СКОТА (МП-6 СО *Bos taurus*)

СО предназначен для калибровки средств измерений массовой доли азота, белка в лиофилизированном мясе крупного рогатого скота (КРС); контроля точности результатов измерений массовой доли азота, белка в лиофилизированном мясе КРС.

СО может применяться при установлении характеристик методик определения видовой принадлежности мясных ингредиентов в готовой продукции и мясе, метрологических характеристик методик измерений массовой доли мясного ингредиента КРС в готовой продукции и мясе; для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: пищевая и сельскохозяйственная промышленность, государственный надзор (контроль), научные исследования.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля азота, %; массовая доля белка, %.

СО представляет собой сухой лиофилизированный порошок, приготовленный из мяса КРС, расфасованный массой

от 10 до 80 мг в вials с герметичными кримповыми крышками (масса одного экземпляра СО эквивалентна 100 мг исходного продукта). Вialа снабжается этикеткой и упаковывается в полиэтиленовый зиплок-пакет или герметично запаянный полиэтиленовый пакет.

ГСО 12830–2025/ГСО 12837–2025

СО СОСТАВА АЛЮМИНИЯ (набор VSA7)

СО предназначены для установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, применяемых при определении состава алюминия высокой чистоты марок А99, А98, А97, А95 (ГОСТ 11069–2019); алюминия технической чистоты марок А92, А9, А85, А8, А7, А7Е, А7Э, А6, А5Е, А5, А35, А0 (ГОСТ 11069–2019); алюминия марок АД000; АД00; АД0; АД1; АД; АД1пл; EN AW-Al 99,0Cu; EN AW-Al 99,35; AW-Al 99,6; AW-Al 99,7; AW-Al 99,8; AW-Al 99,0; AW-E-Al 99,7; 1050; 1060; 1070; 1080; 1145 (ГОСТ 4784–2019); сплавов алюминиевых системы алюминий–магний марок АМг0,5; АМг0,5пч; АМШ1 (ГОСТ 4784–2019); сплавов алюминиевых системы алюминий – магний – кремний марок 1320; АВч; АВп; АВЕ; САВ2; EN AW-Al MgSi0,3Cu; AW-E-Al MgSi; AW-Al Si1Mg0,5Mn (ГОСТ 4784–2019); сплавов алюминиевых системы алюминий – железо марок АЖ0,8; АЖ; АЖ1; АЖК; EN AW-Al Fe1,5Mn; EN AW-Al Fe1,5; EN AW-Al Fe1Si; 8030; 8011; 8111; 8176 (ГОСТ 4784–2019) спектральными и химическими методами анализа при соответствии химического состава СО анализируемым сплавам.

СО могут быть использованы совместно с другими СО состава алюминия или алюминиевых сплавов. СО могут применяться для поверки и калибровки средств измерений при условии соответствия СО обязательным требованиям, установленным в методиках поверки и методиках калибровки средств измерений; контроля точности результатов измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО критериям, установленным в методиках 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; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %.

Материал СО изготовлен методом плавления из алюминия марок А95 и А99 (ГОСТ 11069–2019) с введением примесей в виде двойных лигатур на основе алюминия. СО представляют собой цилиндры диаметром (40–60) мм, высотой (10–50) мм или стружку толщиной (0,1–0,5) 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 – 8.

ГСО 12838–2025/ГСО 12846–2025

СО СОСТАВА СВИНЦА (набор VSSD)

СО предназначены для установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик

средств измерений (СИ); контроля точности результатов измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО критериям, установленным в методиках измерений и аттестации методик измерений, применяемых при определении массовой доли серебра, золота, иридия, палладия, платины, родия и рутения в свинце 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; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %.

Материал СО изготовлен методом плавления из свинца марки С0 (ГОСТ 3778–98) и С-0000 (ГОСТ 22861–77, ГОСТ 22861–93) с введением примесей в виде чистых металлов и двойных лигатур на основе свинца. СО изготовлены в виде цилиндров диаметром (40±5) мм, высотой (25±10) мм. СО в виде цилиндров упакованы в пластмассовую тару, на которую наклеена этикетка. На нерабочей поверхности каждого цилиндра выбит индекс СО в наборе. Количество типов СО в наборе – 9.

ГСО 12847–2025

СО СОСТАВА АЛПРАЗОЛАМА (МЭЗ-119)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли алпразолама в материалах, лекарственных средствах, объектах окружающей среды.

СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики СО, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза, производимая в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля алпразолама, %.

СО представляет собой субстанцию алпразолама, белый или белый с желтоватым оттенком кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 до 500 мг во флаконы из стекла с обжимными колпачками, помещенные в зиплок-пакеты. Флаконы и зиплок-пакеты снабжены этикетками.

ГСО 12848–2025

СО СОСТАВА НАЛБУФИНА ГИДРОХЛОРИДА (НАЛБУФИНА ГИДРОХЛОРИДА ДИГИДРАТА) (МЭЗ-121)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли налбуфина гидрохлорида и/или воды в материалах, лекарственных средствах, объектах окружающей среды.

СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики СО, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза, производимая в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля налбуфина гидрохлорида, %; массовая доля воды, %.

СО представляет собой субстанцию налбуфина гидрохлорида дигидрата, белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 до 500 мг во флаконы из стекла с обжимными колпачками, помещенные в зиплок-пакеты. Флаконы и зиплок-пакеты снабжены этикетками.

ГСО 12849–2025

СО СОСТАВА БЕНЗОБАРБИТАЛА (МЭЗ-177)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли бензобарбитала в материалах, лекарственных средствах, объектах окружающей среды.

СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики СО, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза, производимая в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля бензобарбитала, %.

СО представляет собой субстанцию бензобарбитала, белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 до 500 мг во флаконы из стекла с обжимными колпачками, помещенные в зиплок-пакеты. Флаконы и зиплок-пакеты снабжены этикетками.

ГСО 12850–2025

СО СОСТАВА ЕКСТРОМЕТОРФАНА ГИДРОБРОМИДА (ДЕКСТРОМЕТОРФАНА ГИДРОБРОМИДА МОНОГИДРАТА) (МЭЗ-178)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации, валидации методик измерений массовой доли декстрометорфана гидробромида в материалах, лекарственных средствах, объектах окружающей среды. СО может использоваться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений; калибровки средств измерений при условии соответствия требованиям методик калибровки; характеристики СО, материалов.

Область применения: фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринарная промышленность, научные исследования, охрана окружающей среды, судебно-медицинская экспертиза, судебная экспертиза, производимая в экспертно-криминалистических подразделениях органов внутренних дел Российской Федерации.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля декстрометорфана гидробромида, %.

СО представляет собой субстанцию (декстрометорфана гидробромида моногидрата), белый или почти белый кристаллический порошок, расфасованный массой от 100 до 500 мг во флаконы из стекла с обжимными колпачками, помещенные в зиплок-пакеты. Флаконы и зиплок-пакеты снабжены этикетками.

ГСО 12851–2025/ГСО 12854–2025

СО МАССОВОЙ ДОЛИ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИМИТАТОРАХ ПЛАСТОВ ГОРНЫХ ПОРОД, ПЕРЕСЕЧЕННЫХ СКВАЖИНОЙ (набор СО-ЕРЭ-ГП)

СО предназначены для установления и контроля стабильности калибровочной характеристики скважинных приборов гамма-спектрометрического каротажа при условии соответствия метрологических характеристик СО требованиям, установленным в методиках измерений; оценки соответствия скважинных приборов гамма-спектрометрического каротажа установленным требованиям.

СО могут применяться для валидации и аттестации методик измерений массовой доли естественных радиоактивных элементов в пластах горных пород, пересеченных скважиной; других видов метрологического контроля при условии соответствия метрологическим характеристикам СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: геология, геофизика, научные исследования.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля калия, %; массовая доля урана, %; массовая доля тория, %. Набор состоит четырех СО, изготовленных в виде имитаторов пластов терригенных и карбонатных горных пород, пересеченных скважиной, представляющих собой металлические емкости диаметром 600 мм и высотой 1 000 мм. В центре каждой емкости установлена заполненная водой металлическая труба диаметром 219 мм и толщиной стенки 9 мм, имитирующая скважину. Внутреннее пространство

емкости заполнено материалом, имитирующим терригенные и карбонатные горные породы, содержащие естественные радиоактивные элементы калий, уран и торий.

ГСО 12855–2025/ГСО 12857–2025

СО СОСТАВА РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ (набор HNO_3 СО УНИИМ)

СО **предназначены** для хранения и передачи единиц величин «массовая концентрация компонента» и «молярная концентрация компонента» СО и химическим реактивам по реакции нейтрализации; 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 и молярной 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 азотной кислоты, г/дм³; молярная концентрация азотной кислоты, моль/дм³.

СО представляют собой растворы азотной кислоты, расфасованные в пластиковые флаконы номинальной вместимостью 250 см³ с завинчивающимися крышками, содержащие не менее 250 см³ материала СО. Каждый экземпляр СО снабжен этикеткой и помещен в полиэтиленовый зиплок-пакет. Количество типов СО в наборе – 3.

ГСО 12858–2025/ГСО 12865–2025

СО МАССОВОЙ ДОЛИ СЫРОЙ КЛЕЙКОВИНЫ В ЗЕРНЕ И МУКЕ (набор КЛ СО УНИИМ)

СО **предназначены** для поверки средств измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО требованиям, установленным в методиках поверки средств измерений; калибровки средств измерений при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик калибровки; испытаний средств измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО требованиям, установленным в программах испытаний соответствующих средств измерений; аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли сырой клейковины в зерне и муке.

СО могут использоваться для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических и технических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: зерноперерабатывающая и пищевая промышленность, сельское хозяйство, приборостроение.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля сырой клейковины, %.

Набор состоит из восьми типов СО, материал которых представляет собой зерно пшеницы цельное или измельченное и продукты его переработки – муку

пшеничную, – расфасованные массой от 100 до 700 г в полиэтиленовую герметичную упаковку с этикеткой.

ГСО 12866–2025

СО МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СВИНЦА, ОСАЖДЕННОГО НА ФИЛЬТР АФА-ВП-20 ИЗ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ (В-РЬ-06 СО УНИИМ)

СО **предназначен** для аттестации методик измерений массовой концентрации свинца в воздушных средах (атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, промышленные выбросы в атмосферу) методами спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой; контроля точности результатов измерений массовой концентрации свинца в воздушных средах.

СО может применяться для установления и контроля стабильности градуировочной (калибровочной) характеристики при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений.

Область применения: научные исследования, охрана окружающей среды, контроль воздушных сред.

Способ аттестации: расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО: массовая концентрация свинца, мг/м³.

СО состоит из двух фильтров АФА-ВП-20 (с маркировкой): фильтра АФА-ВП-20 с осажденным свинцом и фильтра АФА-ВП-20 без осажденного свинца, – помещенных в один полиэтиленовый пакет (размером не более 10×18 см) с этикеткой, запаянный герметизирующими водо- и воздухонепроницаемыми швами. Фильтры в пакете разделены запаянными швами. СО содержит осажденные свинец и железо общее, а также осажденные ионы аммония, сульфат-ионы, нитрат-ионы, хлорид-ионы, фторид-ионы, фосфат-ионы, щелочные металлы.

ГСО 12867–2025

СО СОСТАВА МАГНЕТИТА (Fe_3O_4 СО УНИИМ)

СО **предназначен** для хранения и передачи единиц массовой доли магнетита (Fe_3O_4) и железа общего (Fe) СО 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 при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики измерений; аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой доли магнетита (Fe_3O_4) и железа общего (Fe) в жидких и твердых веществах и материалах; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: химическая промышленность, охрана окружающей среды, цветная и черная металлургия, научные исследования.

Способ аттестации: использование Государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля магнетита (Fe_3O_4), %; массовая доля железа (Fe), %.

СО представляет собой однородный порошок оксида железа (II, III) с размером частиц не более 30 мкм и содержанием магнитной фракции не менее 99,0 %, расфасованный в пластиковые флаконы вместимостью 30 см³

с крышками, содержащие 10 г материала СО. Каждый экземпляр СО снабжен этикеткой и помещен в полиэтиленовый зиплок-пакет.

ГСО 12868–2025/ГСО 12877–2025

СО СОСТАВА МЕДИ ЧЕРНОВОЙ (набор VSM17)

СО предназначены для установления и контроля стабильности градуировочных (калибровочных) характеристик средств измерений, применяемых при определении состава меди черновой марок М1, М1к, М1р, М1ф, М2, М2р, М3, М3р (ГОСТ 859–2014); МЧ0, МЧ1, МЧ2 (ГОСТ Р 54310–2011) спектральными и химическими методами анализа. СО могут быть использованы совместно с другими СО состава меди черновой.

СО могут применяться для поверки и калибровки средств измерений при условии соответствия СО обязательным требованиям, установленным в методиках поверки и методиках калибровки средств измерений; контроля точности результатов измерений при условии соответствия метрологических и технических характеристик СО критериям, установленным в методиках 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; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации: межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %.

Материал СО изготовлен методом плавления из меди марки М00 (ГОСТ 859–2014) с введением примесей в виде двойных лигатур на основе меди. СО представляют собой цилиндры диаметром (40–50) мм, высотой (15–25) мм или стружку толщиной (0,1–0,5) 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 12878–2025

СО СОСТАВА СПЛАВА ЦИРКОНИЯ (СО Э110 Г)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений при определении массовой доли водорода, массовой

доли кислорода и массовой доли азота в сплавах циркония по аттестованным методикам измерений методом восстановительного плавления; других видов метрологического контроля при соответствии метрологических и технических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения: цветная металлургия.

Способ аттестации: применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля водорода, млн⁻¹ (ppm); массовая доля кислорода, %; массовая доля азота, %.

СО представляет собой кусочки проволоки серо-стального цвета диаметром 2,5 мм, изготовленной из сплава циркония марки Э110 по ТУ 95 166-98, расфасованные массой по (200±10) г в стеклянные банки с этикетками и закрывающимися крышками.

ГСО 12879–2025

СО СТАЛИ ЛЕГИРОВАННОЙ ТИПА 09Г2С

(ИСО УГ125/1)

СО предназначен для аттестации, валидации и верификации методик измерений, контроля точности результатов измерений, установления и контроля стабильности градуировочных характеристик при определении состава сталей легированных спектральными 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; калибровки средств измерений при условии соответствия его метрологических и технических характеристик требованиям методик калибровки; испытаний средств измерений и СО в целях утверждения типа при условии соответствия его метрологических характеристик требованиям программ испытаний.

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

Способ аттестации: межлабораторный эксперимент, сравнение с СО.

Аттестованная характеристика СО: массовая доля элементов, %.

Материал СО приготовлен из стали легированной типа 09Г2С (ГОСТ 19281–2014) в виде дисков диаметром (38–40) мм, высотой (22–25) мм (ГОСТ 7565–81, ГОСТ Р ИСО 14284–2009).

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 соавторства, разработанные COPE (Committee on Publishing Ethics, <http://publicationethics.org>) (см. главу 4).

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

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

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

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

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

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

2) Обзор литературы. Описываются основные (последние по времени) исследования и публикации, на которые опирается автор; современные взгляды на проблему; трудности при разработке данной темы; выделение

нерешенных вопросов в пределах общей проблемы, которым посвящена статья.

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

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

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

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

7) Вклад соавторов. В конец 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», 2025

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», 2025

the $\mathcal{H}^1$ -norm. The $\mathcal{H}^1$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1(\mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_0(\mathbb{R}^d)$ denote the closure of $C_c^\infty(\mathbb{R}^d)$ in the $\mathcal{H}^1$ -norm. The $\mathcal{H}^1_0$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_0} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_0(\mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_{\text{loc}}(\mathbb{R}^d)$ denote the space of functions u such that $u|_{B_R}$ belongs to $\mathcal{H}^1_0(B_R)$ for every $R > 0$. The $\mathcal{H}^1_{\text{loc}}$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_{\text{loc}}} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_{\text{loc}}(\mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d)$ denote the space of functions u such that $u|_{B_R}$ belongs to $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(B_R)$ for every $R > 0$. The $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)$ denote the space of functions u such that $u|_{B_R}$ belongs to $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(B_R; \mathbb{R}^d)$ for every $R > 0$. The $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)$ denote the space of functions u such that $u|_{B_R}$ belongs to $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(B_R; \mathbb{R}^d)$ for every $R > 0$. The $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)$ denote the space of functions u such that $u|_{B_R}$ belongs to $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(B_R; \mathbb{R}^d)$ for every $R > 0$. The $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)$ denote the space of functions u such that $u|_{B_R}$ belongs to $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(B_R; \mathbb{R}^d)$ for every $R > 0$. The $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)$ denote the space of functions u such that $u|_{B_R}$ belongs to $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(B_R; \mathbb{R}^d)$ for every $R > 0$. The $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d).$$

Let $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)$ denote the space of functions u such that $u|_{B_R}$ belongs to $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(B_R; \mathbb{R}^d)$ for every $R > 0$. The $\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}$ -norm is defined by

$$\|u\|_{\mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d)} = \left(\int_{\mathbb{R}^d} |\nabla u|^2 dx \right)^{1/2}, \quad u \in \mathcal{H}^1_{\text{loc},0}(\mathbb{R}^d; \mathbb{R}^d).$$

