

ISSN 2687-0886

ЭТАЛОНЫ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ

Том
Vol. **16**

№**1**

2020



**Measurement standards
Reference materials**

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Эталоны

- | | | |
|---|----|--|
| Гублер Г. Б., Никитин А. Ю.,
Шапиро Е. З., Алексеева Н. С. | 7 | Многофункциональный государственный первичный эталон единиц электрической мощности в диапазоне частот от 1 до 2500 Гц ГЭТ 153-2019 |
| Горобей В. Н., Кувандыков Р. Э.,
Тетерук Р. А. | 17 | Резонансный вакуумметр |

Разработка, производство стандартных образцов

- | | | |
|---|----|--|
| Собина Е. П. | 25 | Разработка стандартного образца нанопористого цеолита |
| Ткаченко И. Ю., Будко А. Г.,
Михеева А. Ю., Крылов А. И. | 43 | Новый стандартный образец состава хлорбензола для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений, поверки и калибровки |

Сличения

- | | | |
|---|----|--|
| Горяева Л. И., Фаткулина Э. К.,
Щукина Е. П. | 57 | Межлабораторные сличительные испытания по определению крепости водки |
|---|----|--|

ИНФОРМАЦИЯ. НОВОСТИ. СОБЫТИЯ

Обзор профильных мероприятий

- | | | |
|-----------------|----|--|
| Кусельман И. И. | 67 | IUPAC/CITAC Семинар «Метрология, качество и хеометрика – влияние корреляции результатов испытания и баланса масс на оценку соответствия» |
| | 68 | IV Международная научная конференция «Стандартные образцы в измерениях и технологиях» |

Вопросы ведения государственного реестра утвержденных типов стандартных образцов

- | | | |
|---------------|----|--|
| Агишева С. Т. | 69 | Сведения о новых типах стандартных образцов |
| Агишева С. Т. | 77 | Сведения о стандартных образцах утвержденных типов, срок действия свидетельств которых продлен |

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

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

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

ТИПОГРАФИЯ:
ООО Универсальная Типография «Альфа Принт»
620049, Свердловская область, г. Екатеринбург, пер. Автоматики, д. 2
Тел: (343) 222-00-34

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

Журнал входит в Перечень российских рецензируемых научных журналов ВАК.

Все права на наименование, авторские права на публикацию защищены.

За достоверность информации, опубликованной в статьях и рекламных материалах, а также за то, что в материалах не содержится данных, не подлежащих открытой публикации, ответственность несут авторы и рекламодатели.

Мнение редакции не всегда совпадает с точкой зрения авторов статей.

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

Подписано в печать 31.03.2020.

Дата выхода в свет 15.06.2020.

Формат 80×108 1/16. Печать офсетная.

Бумага ВХИ. Усл. печ. л. 6,3.

Тираж 300 экз. Заказ № 12042.

© «Эталоны. Стандартные образцы», 2020

ORIGINAL PAPERS

Measurement Standards

- Gubler G. B., Nikitin A. Yu., 7 **Multifunctional state primary power standard in the frequency range from 1 to 2500 Hz, GET 153-2019**
Shapiro E. Z., Alekseeva N. S.
- Gorobey V. N., Kuvandykov R. E., 17 **Resonant vacuum gauge**
Teteruk R. A.

Development and Production of Reference Materials

- Sobina E. P. 25 **Development of a standard sample of nanoporous zeolite**
- Tkachenko I. Y., Budko A. G., 43 **The new certified reference material of chlorobenzene as a means of providing the metrological traceability for calibration and measurements**
Mikheeva A. Y., Krylov A. I.

Comparisons

- Goryaeva L. I., Fatkulina E. K., 57 **Inter-laboratory comparison tests to determine the strength of vodka**
Shchukina E. P.

INFO. NEWS. EVENTS

Review of relevant events

- Kuselman I. I. 67 **IUPAC/CITAC workshop «Metrology, quality and chemometrics – correlation of test results and mass balance influence on conformity assessment»**
- 68 **IV International scientific conference «Reference materials in measurement and technology»**

Aspects of Maintaining the State Register of Type Approved Reference Materials

- Agisheva S. T. 69 **Data on new Reference Materials Approved in 2020**
- Agisheva S. T. 77 **Data on Type Approved Reference Materials the Validity Period of which has been Extended**

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

FOUNDER:
D. I. Mendeleev Institute for Metrology,
19 Moskovsky pr., St. Petersburg, 190005, Russian Federation

EDITORIAL OFFICE & PUBLISHER
VNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology,
4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075, Russian Federation.
Telephone, fax: +7 (343) 350-72-42, 350-60-68
e-mail: vniim@vniim.ru. www.rmjournal.ru

PRINTING HOUSE:
OOO Universal'naya Tipografija «Al'fa Print»
620049, Sverdlovskaya oblast', Ekaterinburg, Avtomatiki ave., 2

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

The frequency of publication is 4 times a year.
Subscription index in the Press of Russia directory of agencies – 10263.
Journal materials are licensed under Creative Commons "Attribution" 4.0 Worldwide.
Subscription index in catalogue of agencies
"Pressa Rossii" – 10263.

Signed for printing: 31.03.2020.
Date of publication: 15.06.2020.
Sheet size 80x108 1/16. Offset printing.
Royal paper. Conventional printed sheets 6.3.
Number of copies 300. Order No 12042.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

Медведевских Сергей Викторович

канд. техн. наук, директор УНИИМ – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт
метрологии им. Д. И. Менделеева»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

Окрепилов Михаил Владимирович,

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Собина Егор Павлович,

канд. хим. наук, заместитель директора
УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация

Кремлева Ольга Николаевна,

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

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Когновицкая Елена Андреевна

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

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Тараева Наталия Сергеевна

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

КОРРЕКТОР

Бортникова А. В.

ВЕРСТКА, ЦВЕТОКОРРЕКЦИЯ

Таскаев В. В.

РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ

Катков А. С.,

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

Конопелько Л. А.,

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

Крылов А. И.,

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

Кулев Д. Х.,

д-р техн. наук, ГНУ ФГБНУ «ВНИИПД» Россельхозакадемии,
г. Санкт-Петербург, РФ

Кусельман И. И.,

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

Литвинов Б. Я.,

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

Осинцева Е. В.,

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

Потапов А. И.,

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

Походун А. И.,

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

Слаев В. А.,

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

Степановских В. В.,

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

Сясько В. А.,

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

Чуновкина А. Г.,

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

CHIEF EDITOR

Sergei V. Medvedevskikh

PhD (Eng.), Director of UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, Ekaterinburg, Russian Federation

DEPUTY CHIEF EDITOR

Mikhail V. Okrepilov

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

EDITORIAL TEAM

Egor P. Sobina

PhD (Chem.), deputy director of UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev, Ekaterinburg, Russian Federation

Olga N. Kremleva

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

EXECUTIVE SECRETARY

Elena A. Kognovitskaya

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

TECHNICAL SECRETARY

Natalia S. Taraeva

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

PROOF-READER

Alena V. Bortnikova

LAYOUT, COLOUR CORRECTION

Vladislav V. Taskaev

EDITORIAL BOARD

Anna G. Chunovkina

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

Aleksandr S. Katkov,

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

Leonid A. Konopelko,

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

Anatoliy I. Krylov,

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

Dmitriy Kh. Kulev,

D. Sc. (Eng.), All-Russia Research Institute for Food Additives, the Russian Academy of Agricultural Sciences, Sankt Petersburg, Russian Federation

Ilya Kuselman,

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

Boris Ya. Litvinov,

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

Elena V. Osintseva,

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

Anatoliy I. Pokhodun,

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

Anatoliy I. Potapov,

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

Valeriy A. Slayev,

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

Valeriy V. Stepanovskikh,

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

Vladimir A. Syasko,

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

Учредитель журнала,
и. о. генерального директора
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
А. Н. Пронин



Главный редактор журнала,
директор УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»
С. В. Медведевских



Уважаемые коллеги, читатели!

Несомненно, 2020 год займет особое место в истории. Так уж совпало, что он стал поворотным и в жизни нашего издания. Теперь журнал будет выходить под новым названием «Эталоны. Стандартные образцы».

Для чего мы это сделали? Все просто: как и любой журнал, мы хотим расширить нашу аудиторию. Глобальная цель – приносить пользу большему кругу специалистов, занятых в метрологии и смежных отраслях теоретических и прикладных знаний, а также всем тем, для кого важны вопросы, связанные с разработкой и применением новых эталонов физических величин и стандартных образцов состава и свойств веществ.

В современном мире стремительно растет и усложняется парк средств измерений. Он требует адекватного метрологического обслуживания – с опорой на измерительные возможности, обеспечиваемые эталонной базой и постоянно наращиваемым арсеналом стандартных образцов. Необходимо стремиться к гармоничному сочетанию того и другого, особенно в тех областях, где качество и безопасность продукции определяются физическими, физико-химическими, технологическими, эксплуатационными и другими характеристиками веществ и материалов.

Претендуя на максимальное читательское внимание, мы выделили несколько ключевых рубрик, в рамках которых будут готовиться публикации в журнале.

К печати будут приниматься, например, статьи, посвященные изысканию и использованию новых физических и химических эффектов для развития измерительных возможностей и метрологического обеспечения. Кроме того, на страницах издания мы будем сообщать о разработке и аттестации новых методик измерений состава и свойств веществ и материалов, равно как и о возможностях уже используемых методик и методов. Обязуемся информировать о результатах завершенных сличений при проверке компетентности испытательных и калибровочных лабораторий, при проведении межлабораторных сравнительных испытаний. Отдельная рубрика будет посвящена разбору новых или только планируемых нормативных документов, связанных с тематикой журнала. Наконец, в фокусе нашего внимания будет тематика создания, внедрения и совершенствования эталонов единиц величин, а также темы, связанные с разработкой, производством и применением стандартных образцов.

Искренне надеемся, что журнал будет приносить пользу специалистам, отвечающим за метрологическое обеспечение производства и испытаний продукции. Будем рады обратной связи, что позволит сделать наше издание еще более интересным и полезным!

Работаем для вас, коллеги, и открыты для сотрудничества!

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ / ORIGINAL PAPERS

■ ЭТАЛОНЫ / MEASUREMENT STANDARDS

DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-7-16

УДК 621.317.382.016.25

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕРВИЧНЫЙ
ЭТАЛОН ЕДИНИЦ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МОЩНОСТИ В ДИАПАЗОНЕ
ЧАСТОТ ОТ 1 ДО 2500 Гц ГЭТ 153–2019

© Г. Б. Гублер, А. Ю. Никитин, Е. З. Шапиро, Н. С. Алексеева

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»),
г. Санкт-Петербург, Россия
e-mail: g.b.gubler@vniim.ru, ORCID 0000-0003-1418-3680

Поступила в редакцию – 25 января 2020 г., после доработки – 10 февраля 2020 г.

Принята к публикации – 01 марта 2020 г.

Описаны методы построения, структура, технические и метрологические характеристики многофункционального государственного первичного эталона единиц электрической мощности в диапазоне частот от 1 до 2500 Гц.

Ключевые слова: электроэнергетические величины, измерение мощности, активная мощность, реактивная мощность, первичный эталон

Ссылка при цитировании:

Многофункциональный государственный первичный эталон единиц электрической мощности в диапазоне частот от 1 до 2500 Гц ГЭТ 153-2019 / Г. Б. Гублер [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 1. С. 7–16. DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-7-16.

For citation:

Gubler G. B., Nikitin A. Yu., Shapiro E. Z., Alekseeva N. S. Multifunctional state primary power standard in the frequency range from 1 to 2500 Hz, GET 153-2019. Measurement standards. Reference materials. 2020; 16(1): 7–16. DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-7-16 (In Russ.).

MULTIFUNCTIONAL STATE PRIMARY POWER STANDARD IN THE FREQUENCY RANGE FROM 1 TO 2500 Hz, GET 153–2019

© G. B. Gubler, A. Yu. Nikitin, E. Z. Shapiro, N. S. Alekseeva

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Saint Petersburg, Russia
e-mail: g.b.gubler@vniim.ru, ORCID 0000-0003-1418-3680

Received – 25 January, 2019. Revised – 10 February 2020.

Accepted for publication – 01 March, 2020.

This paper describes measurement techniques, structure, technical characteristics and results of the uncertainty analysis for primary multifunction power standard in the frequency range from 1 Hz to 2500 Hz.

Keywords: primary electrical power standard, active power, reactive power, power quality

Введение

Совершенствование системы измерений электро-энергетических величин (ЭЭВ) относится к одному из приоритетных направлений развития электроэнергетики, важнейшей отрасли экономики страны. Измерения ЭЭВ (более 20 наименований только наиболее используемых) во всем многообразии их проявления, по существу, служат источником исходной информации, необходимой для управления энергетическими объектами (электрические станции, распределительные сети, потребители) и для коммерческих операций на внутренних и внешних энергетических рынках, где электрическая энергия выступает как товар.

Работы по обеспечению единства измерений ЭЭВ как отдельной ветви электрических измерений проводятся во ВНИИМ им. Д. И. Менделеева с 50-х годов прошлого века. Созданный впервые в 1986 г. Государственный первичный эталон (ГПЭ) единицы электрической мощности ГЭТ 153–86 [1] и радикально модернизированный и утвержденный в 2012 г. ГПЭ ГЭТ 153–2012 [2] обеспечили централизованное воспроизведение и передачу экономически наиболее важных единиц ЭЭВ – электрической мощности и энергии. Уровень точности ГПЭ ГЭТ 153 подтвержден ключевыми международными сличениями ССЕМ-K5 (1996–2000 гг.), АРМР.ЕМ-K5.1 (2010–2013 гг.), СООМЕТ.ЕМ-K5 (2017–2019 гг.) и соответствует лучшим мировым образцам.

Требования к точности и объемам измерительной информации, получаемой от средств измерений (СИ)

ЭЭВ, постоянно возрастают, что особенно заметно в последнее десятилетие в связи с массовым переходом к автоматическим информационно-измерительным системам управления и обеспечения безопасности и, в перспективе, к интеллектуальным электрическим сетям (SmartGrid). Наиболее полно этим требованиям отвечают современные цифровые многофункциональные СИ ЭЭВ, позволяющие одновременно регистрировать совокупность ЭЭВ, определяющих текущее состояние сети и характер необходимых управляющих воздействий.

Широкое распространение многофункциональных СИ ЭЭВ, уже составляющих основу парка СИ в электроэнергетике, обострило проблему их метрологического обеспечения на стадиях производства и эксплуатации.

Калибровка и поверка таких СИ сегодня немалыми без соответствующих многофункциональных эталонных СИ, которые позволяют сократить объем аппаратуры и время калибровки (поверки) с нескольких рабочих дней до нескольких часов. Отечественные и зарубежные модели многофункциональных эталонных СИ, в свою очередь, требуют обеспечения метрологической прослеживаемости результатов их измерений к эталонам основных единиц электрических величин. Непосредственная метрологическая прослеживаемость к первичным эталонам единиц электрических величин на переменном токе обеспечена только для среднеквадратических значений (СКЗ) напряжения и силы тока и для электрической мощности. Для остальных ЭЭВ исследования метрологических характеристик эталонных

СИ выполняются на основании различных для каждой ЭЭВ трудоемких экспериментально-расчетных методик оценки неопределенности измерений. Единый подход к разработке таких методик и средствам их аппаратной реализации затрудняет обеспечение единства выполняемых с их помощью измерений.

Задача обеспечения прослеживаемости результатов измерений ЭЭВ потребовала существенной модернизации верхних уровней эталонной базы электроэнергетических измерений с целью централизованного воспроизведения единиц ЭЭВ и их регламентированной передачи рабочим эталонам. Эта задача может быть решена путем создания ряда отдельных ГПЭ единиц ЭЭВ, что экономически и технически нецелесообразно в связи большим количеством ЭЭВ, которое постоянно возрастает с изменениями потребностей электроэнергетики. Более рациональным представляется путь создания единого многофункционального эталонного программно-аппаратного комплекса, который наилучшим образом обеспечит передачу единиц ЭЭВ многофункциональным СИ ЭЭВ и возможность дальнейшего развития. Этот путь реализован в новом многофункциональном государственном первичном эталоне единиц электрической мощности в диапазоне частот от 1 до 2500 Гц ГЭТ 153–2019¹, утвержденном в 2019 г.

В качестве первого этапа решения крупной задачи воспроизведения единиц измерений ЭЭВ выбран ряд

¹Об утверждении Государственного первичного эталона единицы электрической мощности в диапазоне частот от 1 до 2500 Гц»: Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии.

наиболее важных для практической энергетики величин, включающий, помимо активной и реактивной электрической мощности, показатели качества электрической энергии (ПКЭ) и параметры электрических сетей (ПЭС), характеризующие гармонический состав сигналов напряжения и тока, углы сдвигов фаз их основных гармоник и несимметрию трехфазных электрических сетей. Для части характеристик напряжения сети (например, для коэффициентов гармоник или коэффициентов несимметрии в трехфазных сетях) понятия ПЭС и ПКЭ во многом совпадают.

Структура и состав ГПЭ ГЭТ 153–2019

Эталон ГЭТ 153-2019 представляет собой многофункциональную измерительную систему, состоящую из ряда реальных (аппаратно-реализованных) и виртуальных (программно-реализованных) подсистем, каждая из которых воспроизводит единицы одной или нескольких взаимосвязанных электроэнергетических величин, используя частично аппаратуру других подсистем. Принцип «открытой архитектуры», положенный в основу структуры многофункционального эталона, предусматривает возможность дальнейшего расширения его функций, например, в части воспроизведения единиц векторных величин или единиц ЭЭВ, передаваемых цифровыми копиями сигналов тока и напряжения. Структура ГЭТ 153-2019 представлена на рис. 1, а внешний вид – на рис. 2.

Описание рис. 1:

1 – Базовая подсистема – подсистема воспроизведения единиц активной (Вт) и реактивной (вар) электрической мощности, включающая средства общей

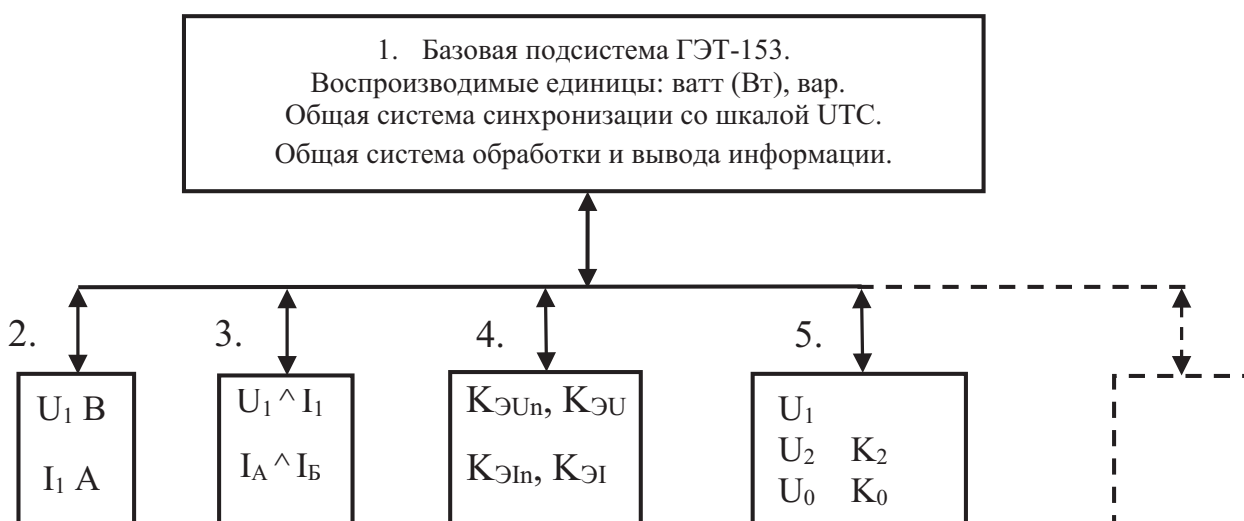


Рис. 1. Обобщенная структура многофункционального ГПЭ ГЭТ 153-2019

Fig. 1. Generalized structure of the multifunctional state primary standard GET 153-2019

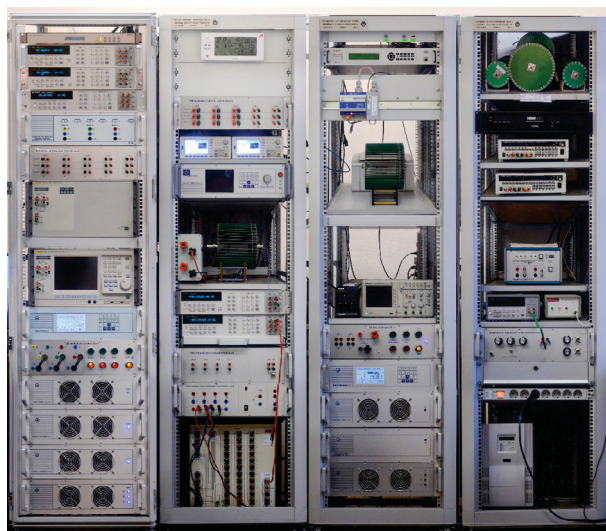


Рис. 2. Внешний вид многофункционального
ГПЭ ГЭТ 153-2019

Fig. 2. Appearance of the state multifunction power standard
GET 153-2019

синхронизации аппаратуры ГЭТ 153-2019 и общие средства математической обработки и представления результатов измерений;

2 – Подсистема воспроизведения единиц напряжения (U_1) и тока (I_1) основных гармоник несинусоидального напряжения и тока;

3 – Подсистема воспроизведения единиц углов сдвига фаз между основными гармониками напряжения U_1 и тока I_1 в однофазных сетях и углов сдвига фаз между основными гармониками любых двух напряжений или двух токов в трехфазных сетях;

4 – Подсистема воспроизведения единиц коэффициентов гармоник ($K_{ЭГ}$): напряжения ($K_{ЭУ}(n)$), тока ($K_{ЭI}(n)$) и суммарных коэффициентов гармоник ($K_{ЭУ}$, $K_{ЭI}$) в области возможных частот электропитания 40–400 Гц;

5 – Подсистема воспроизведения единиц напряжения прямой (U_1), обратной (U_2) и нулевой (U_0) последовательностей и коэффициентов несимметрии напряжения обратной (K_2) и нулевой (K_0) последовательностей в трехфазных сетях;

Пунктиром на рис. 1 показана возможность дальнейшего наращивания функций эталона.

В состав первичного многофункционального ГЭТ 153-2019 входит аппаратура ГПЭ ГЭТ 153-2012 (три стойки справа на рис. 2) и дополнительная установка, обеспечивающая расширение функций нового эталона (стойка слева на рис. 2).

Выбор подсистемы воспроизведения единиц активной и реактивной электрической мощности в качестве базовой обусловлен тем, что в ее состав входит большинство эталонных СИ и вспомогательных элементов, необходимых для создания показанных выше подсистем. Базовая подсистема в полном объеме включает ГПЭ ГЭТ 153-2012 [2], длительные исследования которого, и проведенные с его участием ключевые международные сличения подтвердили корректность оценки составляющих бюджета неопределенности воспроизведения единиц электрической мощности. Эти составляющие далее были использованы при оценке неопределенностей воспроизведения единиц остальных ЭЭВ эталоном ГЭТ 153-2019.

Структура базовой подсистемы ГЭТ 153-2019 представлена на рис. 3.

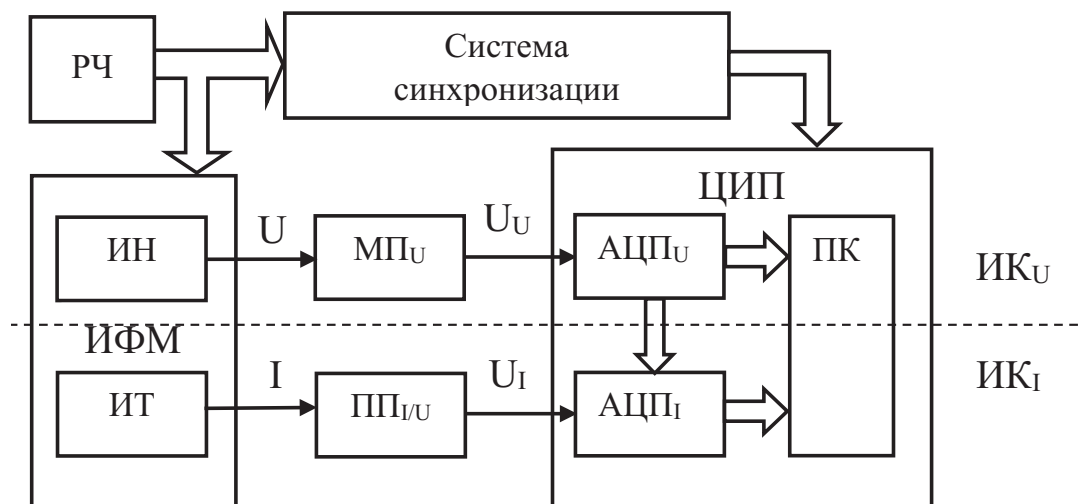


Рис. 3. Обобщенная структура базовой подсистемы ГПЭ

Fig. 3. The generalized structure of the basic subsystem of the power standard

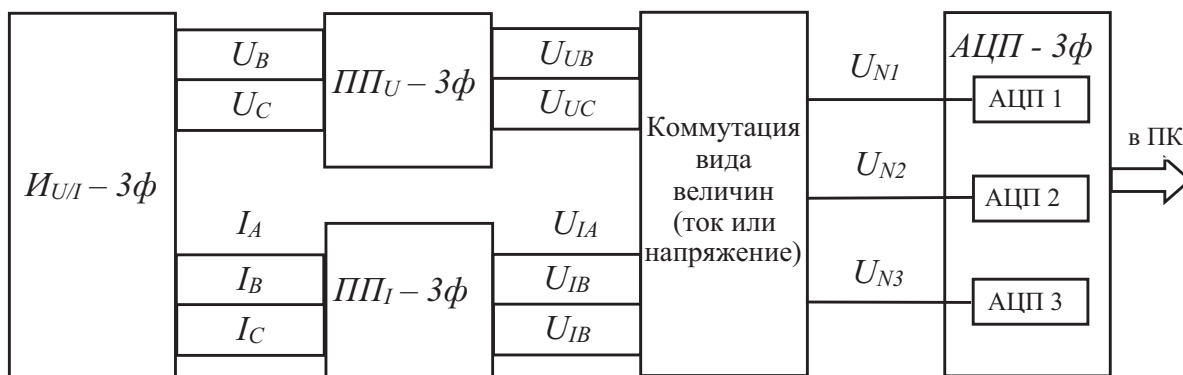


Рис. 4. Структурная схема дополнительной установки

Fig. 4. Block diagram of an additional installation

Описание рис. 3:

ИК_U и ИК_I – измерительные каналы напряжения и тока соответственно;

И_U и И_I – синхронизированные источники напряжения и тока соответственно;

МП_U – масштабный преобразователь напряжения (индуктивный или резистивный делитель напряжения);

ПП_{I/U} – первичный преобразователь тока в напряжение (шунт или электронный измерительный трансформатор тока);

ЦИП – цифровой измерительный преобразователь;

АЦП_U и АЦП_I – синхронизированные АЦП напряжений U_U и U_I ;

ПК – персональный компьютер;

РЧ – радиочасы.

Структура и состав дополнительной установки, обеспечивающей функции подсистем воспроизведения единиц параметров трехфазных сетей, представлены на рис. 4.

Описание рис. 4:

И_{U/I}-3φ – программируемый трехфазный источник напряжения и тока;

ПП_U-3φ и ПП_I-3φ – трехфазные первичный преобразователи напряжения и тока;

АЦП-3φ – трехфазный аналого-цифровой преобразователь, включающий три отдельных АЦП, которые объединены общей системой синхронизации эталона;

КР – коммутатор режима, определяющий вид воспроизводимой единицы.

Воспроизведение единиц ЭЭВ

В крупном плане все подсистемы эталона реализуют основной принцип построения современных СИ

ЭЭВ, состоящий в синхронном аналого-цифровом преобразовании мгновенных значений одного или нескольких электрических сигналов (метод выборок) и последующей обработке массивов результатов этих преобразований.

Для метода выборок существуют специфические составляющие неопределенности воспроизведения единиц всех отмеченных ЭЭВ. Эти составляющие обусловлены частотными и угловыми погрешностями цифрового измерительного преобразователя мощности, несовершенством синхронизации процесса взятия выборок в двух (трех) АЦП, соотношением и некогерентностью частот основной гармоники f_1 преобразуемых сигналов и частоты их дискретизации f_d . В ходе работ по совершенствованию ГЭТ 153 были исследованы эти составляющие и выполнена возможная коррекция с помощью алгоритмов цифровой обработки сигналов (эквалайзеров, фазосдвигающих звеньев) и путем применения специальных весовых окон [2–4]. Далее для каждой подсистемы эталона показаны исходные соотношения, определяющие алгоритмы воспроизведения единиц, диапазоны их воспроизведения и области напряжений, токов и частот, при которых они воспроизводятся.

Подсистема 1 (базовая) воспроизводит единицы активной (P) и реактивной (Q) электрической мощности путем численного интегрирования за установленное число периодов m произведения синхронно полученных мгновенных значений напряжений U_{Uj} и U_{Ij} в соответствии с уравнениями:

$$P = \sum_{j=0}^{N-1} w_j \cdot U_U(t_j) \cdot U_I(t_j), \quad (1)$$

и

$$Q = \sum_{j=0}^{N-1} w_j \cdot U_U(t_j) \cdot U_I(t_j + \frac{T}{4}), \quad (2)$$

где j – номер выборки;

T – период основной частоты f_1 ;

N – количество выборок за m периодов T ;

w_j – весовые коэффициенты окна.

Единицы воспроизводятся в диапазоне от 0 до 50000 Вт (вар) в области частот от 1 до 2500 Гц, в диапазонах напряжения от 0,01 до 1000 В, силы тока от 0,01 до 50 А при любых значениях коэффициентов мощности. Расширение диапазона силы тока до 50А, и, соответственно, мощности до 50000 Вт (вар) обеспечено в ГЭТ 153-2019 по сравнению с ГЭТ 153-2012 за счет эталонного электронного двухступенчатого измерительного трансформатора тока [5].

Подсистема 2 воспроизводит единицы напряжения U_1 и тока I_1 основной гармоники полигармонического сигнала в диапазоне основных частот от 40 до 400 Гц при напряжении от 0,01 до 1000 В, силе тока от 0,01 до 50 А и наличии гармонических составляющих порядка от 2-й до 50-й (частота высшей гармоники не более 2500 Гц). Это виртуальная подсистема, специфика которой определяется алгоритмами воспроизведения единиц и программным обеспечением.

Единица основной гармоники напряжения U_1 воспроизводится в измерительном канале ИКУ подсистемы 1 (рис. 3) путем анализа полигармонического сигнала в частотной области с использованием метода квазикогерентной выборки с последующим оконным преобразованием Фурье и интерполяцией спектра сигнала [4, 6]. Единица U_1 воспроизводится в форме СКЗ напряжения при обязательном условии измерения и регистрации частоты (f_1) основной гармоники, выделенной из полигармонического сигнала. В этом состоит принципиальное отличие единицы напряжения основной гармоники, воспроизведенной с помощью методов анализа в частотной области, от единицы напряжения переменного тока, воспроизведенной классическими методами (например, путем AC/DC преобразования) во временной области.

Процедура воспроизведения единицы силы тока основной гармоники I_1 аналогична процедуре воспроизведения единицы U_1 . Отличие состоит в необходимости первичного преобразования переменного тока в пропорциональное ему напряжение U_1 с помощью шунта или электронного измерительного трансформатора в измерительном канале тока подсистемы 1. С учетом этого далее для одноименных единиц рассматриваются только процедуры воспроизведения единиц напряжения.

Подсистема 3 воспроизводит единицу угла сдвига фаз ($\varphi_{Y1/Y2}$) между векторами Y_1 и Y_2 основных гармоник двух полигармонических сигналов. В однофазной сети это угол сдвига фаз между напряжением и током ($\varphi_{U/I}$), в трехфазной сети это угол сдвига фаз между двумя фазными напряжениями U_A и U_B (φ_{UaUb}) или между двумя токами I_A и I_B (φ_{IaIb}), например, для фаз А и В. Единица угла сдвига фаз воспроизводится в диапазоне от 0 до 360°, в диапазонах напряжения – 0,01 до 500 В, силы тока – 0,01 до 50 А и частоты основной гармоники – 40 до 400 Гц.

В любом случае единица угла воспроизводится путем определения скалярного (SP) и псевдоскалярного (VP) произведения векторов напряжений Y_1 и Y_2 по формулам (3–6):

$$SP = |Y_1| \cdot |Y_2| \cdot \cos \varphi_{Y1/Y2} \quad (3)$$

$$VP = |Y_1| \cdot |Y_2| \cdot \sin \varphi_{Y1/Y2} \quad (4)$$

$$\varphi_{Y1/Y2} = \arccos (SP / |Y_1| \cdot |Y_2|) \quad (5)$$

$$\varphi_{Y1/Y2} = \arcsin (VP / |Y_1| \cdot |Y_2|) \quad (6)$$

При воспроизведении угла $\varphi_{U/I}$ в однофазной сети SP и VP представляют собой активную и реактивную электрические мощности, воспроизводимые одновременно хорошо исследованной подсистемой 1, что позволяет использовать известную оценку угловой погрешности ГЭТ 153 при воспроизведении угла $\varphi_{U/I}$ и коэффициентов мощности $\cos \varphi_{U/I}$ и $\sin \varphi_{U/I}$. В этом случае Y_1 и Y_2 – это напряжения U_U и U_I соответственно (см. также рис. 3).

Выбор одной из функций воспроизведения (SP или VP) определяется областью значений, в которой воспроизводится угол. Выбирается та функция, значение производной которой (чувствительность по аргументу) в данной области больше.

В областях значений углов $0 \pm 45^\circ$ и $180 \pm 45^\circ$ используется VP и функция $\arcsin$, в областях значений углов $90 \pm 45^\circ$ и $270 \pm 45^\circ$ используется SP и функция $\arccos$.

Единица угла сдвига фаз φ_{UaUb} или φ_{IaIb} между одноименными основными гармониками напряжения или тока в двух разных фазах трехфазной сети воспроизводится с использованием дополнительной установки (рис. 4). Выбор пар фаз, для которых определяются углы между векторами напряжений или токов, и соответствующих пар АЦП определяется заданным состоянием коммутатора.

Подсистема 4 воспроизводит единицу коэффициентов гармоник напряжения ($K_{\Sigma U(n)}$), тока ($K_{\Sigma I(n)}$) и суммарных коэффициентов гармоник ($K_{\Sigma U}$, $K_{\Sigma I}$) порядка

n при значениях n от 2 до 50. Единица воспроизводится в диапазоне от 0,03 до 50 % для гармоник напряжения и от 0,03 до 100 % для гармоник тока в области основных частот электроснабжения от 40 до 400 Гц при значениях напряжения от 0,1 до 500 В и силы тока от 0,01 до 10 А.

Единицы коэффициентов гармоник ($K_{ЭГ}$) воспроизводятся методом суперпозиции сигнала основной гармоники и одной или нескольких гармонических составляющих. Высшие гармонические составляющие полигармонических сигналов определяются в области частот до 2500 Гц, т. е. до 50-й гармоники при основной частоте 50 Гц (что требуют стандарты на ПКЭ) и до 6-й гармоники при основной частоте 400 Гц.

При воспроизведении единицы КЭГ программируемыми источниками напряжения или тока формируются тестовые полигармонические сигналы, несущие воспроизведенные значения КЭГ в виде суммы предуготовленного набора значений гармонических составляющих, например, с гармониками: 2-й (15 %), 5-й (25 %), ... 17-й (1 %).

Коэффициенты гармоник $K_{ЭU(n)}$ и $(K_{ЭI(n)})$ определяются как отношение действующего значения напряжения или тока n-й гармоники к действующему значе-

нию основной гармоники, а суммарные коэффициенты $K_{ЭU}$, $K_{ЭI}$ рассчитываются по формулам:

$$K_{ЭU} = 100 \cdot \frac{\sqrt{\sum_{n=2}^N U_n^2}}{U_1} \%$$

и

$$K_{ЭI} = 100 \cdot \frac{\sqrt{\sum_{n=2}^N I_n^2}}{I_1} \% \quad (7)$$

где N – целое не более 50.

Подсистема 5 воспроизводит единицу напряжений прямой (U_1), обратной (U_2) и нулевой (U_0) последовательностей в трехфазных сетях в диапазонах: напряжений от 0,01 до 500 В, и частот основной гармоники – 40 до 70 Гц и единицу коэффициентов несимметрии напряжений по обратной (K_2) и нулевой (K_0) последовательностям в диапазоне значений от 0 до 50 %.

Трехфазная система напряжений с заданными характеристиками несимметрии формируется источником дополнительной установки. При воспроизведении

Таблица 1. Результаты исследований Государственного первичного эталона единицы электрической мощности в диапазоне частот от 1 до 2500 Гц ГЭТ 153-2019 приведены в таблице

Table 1. The research results of the State primary standard of a unit of electric power in the frequency range from 1 to 2500 Hz GET 153-2019 are shown in the table

Величина, (единица)	S (u_a)	Θ	u_b	U_P
Мощность* (Вт) % (вар) %	1,1·10 ⁻⁴ – 2·10 ⁻⁴ 1,3·10 ⁻⁴ – 6,8·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴ – 55·10 ⁻⁴ 21·10 ⁻⁴ – 18·10 ⁻³	3,5·10 ⁻⁴ – 23·10 ⁻⁴ 8,9·10 ⁻⁴ – 7,6·10 ⁻³	7,2·10 ⁻⁴ – 46·10 ⁻⁴ 18·10 ⁻⁴ – 15·10 ⁻³
Основная гармоника* U_1 (В), I_1 (А) %	1·10 ⁻⁴ – 4·10 ⁻⁴	4,9·10 ⁻⁶ – 1,72·10 ⁻⁴	1,7·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻³	4,2·10 ⁻⁴ – 2·10 ⁻³
Углы сдвига фаз** φ_{U1} , φ_{UaUb} , φ_{IaIb} (градус)	5·10 ⁻⁵ – 5·10 ⁻⁴	5,8·10 ⁻⁴ – 5,8·10 ⁻³	2,5·10 ⁻⁴ – 2,5·10 ⁻³	5·10 ⁻⁴ – 5·10 ⁻³ f (40–400) Гц
Коэфф. гармоник $K_{Эг} < 1^{**} \%$ $K_{Эг} > 1^{**} \%$	2·10 ⁻⁵ – 5·10 ⁻⁵ 0,001–0,002	0,8·10 ⁻⁴ – 5,8·10 ⁻⁴ 0,007–0,011	0,3·10 ⁻⁴ – 2,5·10 ⁻⁴ 0,003–0,0045	0,7·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻⁴ 0,006–0,01
U_1 , U_2 , U_0 (В)*** %	4·10 ⁻⁴ – 7·10 ⁻⁴	0,0024–0,0049	0,001–0,002	0,0021–0,0042
K_2 , K_0 ** %	5·10 ⁻⁴ – 1·10 ⁻³	0,0038–0,0075	0,0015–0,003	0,0032–0,0063

* – относительные значения;

** – абсолютные значения;

*** – приведенные к поддиапазону измерений значения

этих единиц коммутатор (см. рис. 4) устанавливает на входах АЦП₁, АЦП₂ и АЦП₃ фазные напряжения U_A , U_B и U_C соответственно.

Единицы напряжений U_1 , U_2 и U_0 воспроизводятся расчетным путем по алгоритму вычисления симметричных векторов трехфазных сигналов [7] как результат обработки массивов синхронизированных выборок мгновенных значений фазных напряжений U_A , U_B и U_C с помощью специализированных блоков ПО, обеспечивающих анализ параметров векторных величин.

Единицы коэффициентов несимметрии K_2 и K_0 воспроизводятся расчетным путем как отношения действующих значений напряжений обратной U_2 и нулевой последовательности U_0 соответственно к напряжению прямой последовательности U_1 в соответствии со стандартом [8].

Результаты исследований ГПЭ ГЭТ 153-2019

В ходе исследований проведены оценки следующих показателей точности эталона: СКО среднего арифметического результатов измерений (S); доверительных границ неисключенной систематической погрешности (НСП) измерения (Θ); неопределенностей воспроизведения единиц по типу А (u_a) и типу В (u_b); суммарной стандартной (U_Σ) и расширенной неопределенности (U_p) при коэффициенте охвата $k=2$.

НСП воспроизведения каждой ЭЭВ оценивалось как композиция неисключенных остатков составляющих погрешностей их измерений, исследованных путем оценки источников погрешности в диапазонах напряжений, токов, частот, отмеченных выше. Методы исследований основных составляющих НСП эталона рассмотрены в [2, 3, 9–11].

По диапазонам и неопределенности воспроизведения единиц ЭВБ и диапазонам напряжений, токов и частот ГЭТ 153-2019 обеспечивает потребности отечественного энергетического приборостроения. По ре-

результатам международной деятельности ВНИИМ включен в проводимые впервые ключевые сличения ВРМ ССЕМ-К13 «Сличения эталонов электрической мощности при измерении гармоник тока и напряжения промышленной частоты» (участие ВНИИМ в 2020 г.). В этих сличениях ВРМ с достаточно ограниченным кругом участников ВНИИМ представляет региональные организации КООМЕТ и АРМР.

Перспективы дальнейшего совершенствования эталона

Принятая в ГЭТ 153-2019 открытая архитектура структуры эталона позволяет наращивать его новыми подсистемами при максимальном использовании аппаратуры и программного обеспечения действующих подсистем. Как одно из первостепенных направлений совершенствования эталона рассматривается расширение его функций в область метрологического обеспечения цифровых подстанций интеллектуальных сетей. Развитие этого направления предусматривает создание подсистем воспроизведения и передачи единиц векторных измерений (параметров синхрофазоров) и единиц ЭВБ, представленных цифровыми копиями аналоговых величин (числовыми потоками в формате протокола IEC 61850–9–2). Традиционная для эталона единиц ЭВБ задача повышения точности и расширения частотного диапазона предусматривает проведение исследований с использованием квантовых мер переменного напряжения [11], [12].

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Государственный специальный эталон единицы электрической мощности / Е.З. Шапиро [и др.] // Измерительная техника. 1990. № 8. С. 3–5.
2. Гублер Г. Б., Шапиро Е. З., Никитин А. Ю. Государственный первичный эталон единицы электрической мощности в диапазоне частот от 1 до 2500 Гц ГЭТ 153-2012 // Измерительная техника. 2016. Т. 59. № 1. С. 3–7.
3. Gubler G. B. On the use of windows for measurements of R.M.S., active power and harmonic parameters // CPEM Digest. 2008. P. 206–207. <https://doi.org/10.1109/CPEM.2008.4574725>
4. Grandke T. Interpolation Algorithms for Discrete Fourier Transforms of Weighted Signals. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 1983. Vol. 32. № 2, pp. 350–355. <https://doi.org/10.1109/TIM.1983.4315077>
5. Захаров Б. В., Шаталов А. Н. Погрешности двухступенчатого трансформатора тока // Измерительная техника. 1980, № 4. С. 41–42.
6. Вьюхин В. Н., Попов Ю. А., Тани Ю. Л. Исследование метода когерентной выборки для тестирования высокочастотных АЦП // Автоматика. 1997. № 5.

7. Теоретические основы электротехники: в 3-х т. Учебник для вузов. Т. 1. 4-е изд. / К. С. Демирчян [и др.]. СПб. 2003. 463 с.
8. ГОСТ 30804.4.30–2013 (IEC 61000–4–30:2008) Электрическая энергия. Совместимость технических средств электромагнитная. Методы измерений показателей качества электрической энергии. М: Стандартинформ, 2014. 9 с.
9. Josephson arbitrary waveform synthesizer as a reference standard for the measurement of the phase of harmonics in distorted waveforms / D. Georgakopoulos et al. // IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 2019. Vol.68 № 6. pp. 1927–1934. <https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2877828>
10. Gubler G. Extension of a waveform reconstruction algorithm for a DVM with an Integrating ADC. Conference on precision electromagnetic measurements (CPEM 2018). Paris, 2018, pp. 1–2. <https://doi.org/10.1109/CPEM.2018.8500991>
11. Aguilar J. D., Salinas J. R., Kieler O. F., Caballero R., Behr R., Sanmamed Y. A., Méndez Á. R. Characterization of an analog-to-digital converter frequency response by a Josephson arbitrary waveform synthesizer. Measurement Science and Technology 2019. Vol. 30. № 3. 035006 <https://doi.org/10.1088/1361-6501%2Faafb27>
12. Katkov A., Shevtsov V., Gubler G. VNIIM 10 V programmable josephson voltage standard. Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM 2018). Paris, 2018, pp. 1–2. <https://doi.org/10.1109/CPEM.2018.8500892>

REFERENCE

1. Shapiro E. Z., Belov V. S., Pushkareva O. G., Nikolaeva G. V. National special standard for the unit of electrical power. Izmer. Tekhn.=Measurement Techniques. 1990; 32(8); 3–5. (In Russ.)
2. Gubler G. B., Nikitin A. Y., Shapiro E. Z. National primary standard for the unit of electrical power at frequencies from 1 to 2500 Hz, GET 153-2012. Measurement Techniques. 2016;59(1);3–7. <https://doi.org/10.1007/s11018-016-0906-4> (In Russ.)
3. Gubler G. On the use of windows for measurements of R.M.S., active power and harmonic parameters. CPEM Digest. 2008;206–2017. <https://doi.org/10.1109/CPEM.2008.4574725>
4. Grandke T. Interpolation Algorithms for Discrete Fourier Transforms of Weighted Signals. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement. 1983;32(2):350–355. <https://doi.org/10.1109/TIM.1983.4315077>
5. Zakharov B. V., Shatalov A. N. Pogreshnosti dvukhstupenchatogo transformatora toka [Errors of a two-stage current transformer]. Izmer. Tekhn.=Measurement Techniques. 1980; (4). pp. 41-42 (In Russ.)
6. V'iukhin V. N., Popov Iu. A., Tani Iu. L. Issledovanie metoda kogerentnoi vyborki dlia testirovaniia vysokorazriadnykh ATsP [Research of the coherent sampling method for testing high-bit ADCs]. Avtometriia. 1997;(5). (In Russ.)
7. Demirchian K. S., Neiman L. R., Korovkin N. V., Chechurin V. L. Teoreticheskie osnovy elektrotekhniki [Theoretical foundations of electrical engineering]. In 3 volumes. Textbook for universities. T. 1. 4th ed. Sankt-Peterburg, 2003. 463 p.
8. ГОСТ 30804.4.30–2013 (IEC 61000–4–30:2008) Electric energy. Electromagnetic compatibility of technical equipment. Power quality measurement methods. Standartinform Publ., 2014. 9 p. (In Russ.)
9. Georgakopoulos D., Budovsky I., Benz S. P. Gubler G. Josephson arbitrary waveform synthesizer as a reference standard for the measurement of the phase of harmonics in distorted waveforms. In IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2019;68(6): 1927–1934. <https://doi.org/10.1109/TIM.2018.2877828>
10. Gubler G. Extension of a waveform reconstruction algorithm for a DVM with an Integrating ADC. Conference on precision electromagnetic measurements (CPEM 2018). Paris, 2018, pp. 1–2. <https://doi.org/10.1109/CPEM.2018.8500991>
11. Aguilar J. D., Salinas J. R., Kieler O. F., Caballero R., Behr R., Sanmamed Y. A., Méndez Á. R. Characterization of an analog-to-digital converter frequency response by a Josephson arbitrary waveform synthesizer. Measurement Science and Technology 2019;30(3):035006. <https://doi.org/10.1088/1361-6501%2Faafb27>
12. Katkov A., Shevtsov V., Gubler G. VNIIM 10 V programmable josephson voltage standard. Conference on Precision Electromagnetic Measurements (CPEM 2018). Paris, 2018, pp. 1–2. <https://doi.org/10.1109/CPEM.2018.8500892>

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гублер Глеб Борисович – канд. техн. наук, руководитель лаборатории государственных эталонов в области электроэнергетики ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», ученый-хранитель ГЭТ 153.

Российская Федерация, 195220,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19,
e-mail: g.b.gubler@vniim.ru
ORCID0000-0003-1418-3680

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Gleb B. Gubler – PhD (Engineering), head of power and energy standards laboratory D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

19 Moskovsky ave.,
St. Petersburg, 190005,
Russian Federation
e-mail: g.b.gubler@vniim.ru
ORCID0000-0003-1418-3680

Шапиро Ефим Зиновьевич – докт. техн. наук, главный научный сотрудник лаборатории государственных эталонов в области электроэнергетики ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», заслуженный метролог Российской Федерации.
e-mail: e.z.shapiro@vniim.ru

Никитин Александр Юрьевич – заместитель руководителя лаборатории государственных эталонов в области электроэнергетики ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 195220,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19,
e-mail: a.nikitin@vniim.ru

Алексеева Надежда Сергеевна – научный сотрудник лаборатории государственных эталонов в области электроэнергетики ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», помощник ученого-хранителя ГЭТ 153.

Российская Федерация, 195220,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19,
e-mail: n.s.alekseeva@vniim.ru

Efim Z. Shapiro – PhD (Engineering), principal research scientist of electric power and energy standards laboratory D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, honoured metrologist of the Russia.
e-mail: e.z.shapiro@vniim.ru

Alexander Yu. Nikitin – deputy head of power and energy standards laboratory D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

19 Moskovsky ave.,
St. Petersburg, 190005,
Russian Federation
e-mail: a.nikitin@vniim.ru

Nadezda S. Alekseeva – research scientist of electric power and energy standards laboratory, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

19 Moskovsky ave.,
St. Petersburg, 190005,
Russian Federation
e-mail: n.s.alekseeva@vniim.ru

РЕЗОНАНСНЫЙ ВАКУУММЕТР

© В. Н. Горобей, Р. Э. Кувандыков, Р. А. Тетерук

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»),
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: V. N. Gorobey@vniim.ru

Поступила в редакцию – 05 февраля 2020 г., после доработки – 17 февраля 2020 г.
Принята к публикации – 01 марта 2020 г.

Данная статья посвящена разработке и исследованию метрологических характеристик преобразователя, реализующего резонансный метод и предназначенного для измерения абсолютного давления в широком диапазоне 10 до 10000 Па.

Ключевые слова: вакуум, давление, резонансный метод, МЭМС преобразователь

DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-17-23

RESONANT VACUUM GAUGE

© V. N. Gorobey, R. E. Kuvandykov, R. A. Teteruk

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Sankt Petersburg, Russia
E-mail: V. N. Gorobey@vniim.ru

Received – 05 February, 2020. Revised – 17 February, 2020.
Accepted for publication – 01 March, 2020.

This article is devoted to development and research of sensitive elements, transducers and vacuum gauges created by resonant method and intended for measuring absolute pressure in a wide range from 10 to 10⁴ Pa.

Keywords: vacuum, pressure, resonant method, MEMS transducer

Введение

На сегодняшний день в области измерений низкого абсолютного давления (вакуума) существует ряд проблем, связанных, в первую очередь, с отсутствием

на рынке высокоточных отечественных средств измерений (СИ) низких абсолютных давлений. Можно обозначить следующие основные проблемы.

Ссылка при цитировании:

Горобей В. Н., Кувандыков Р. Э., Тетерук Р. А. Резонансный вакуумметр // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 1. С. 17–23.
DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-17-23.

For citation:

Gorobey V. N., Kuvandykov R. E., Teteruk R. A. Resonant vacuum gauge. Measurement standards. Reference materials. 2020; 16(1): 17–23.
DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-17-23 (In Russ.).

1. Отсутствие серийно выпускаемых отечественных высокоточных СИ, соответствующих эталонам 1 и 2 разрядов по ГОСТ 8.107–81. С 2008 г. по настоящее время прошли испытания в целях утверждения типа всего два вакуумметра отечественного производства из более чем тридцати испытанных, причем их метрологические характеристики не удовлетворяют требованиям к эталонам 1 и 2 разрядов [1].

2. Санкционные ограничения, введенные западными странами, не позволяют осуществлять закупку целого ряда высокоточных СИ иностранного производства.

Для решения указанных проблем во ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» проводится разработка отечественных вакуумметров [2], к которым предъявлены следующие требования:

- компактные размеры чувствительных элементов;
- слабая зависимость от рода газа;
- комплектующие отечественного производства;
- низкая стоимость.

Обзор

В настоящее время преобразователи, измеряющие низкое и среднее абсолютное давление газа по принципу действия, подразделяют на следующие типы: деформационные, гидростатические, тепловые, ионизационные, магнитные, кинето-молекулярные, вязкостные.

Чувствительный элемент деформационного вакуумметра состоит из ячейки, разделенной на две части туго натянутой плоской вакуумпрочной диафрагмой (мембраной), образуя сравнительную и измерительную камеры. В сравнительной камере с помощью откачных средств постоянно поддерживается давление газа на 3–4 порядка ниже измеряемого давления газа. Деформационный метод измерения вакуума основан на измерении величины деформации вакуумпрочной

диафрагмы чувствительного элемента, пропорциональной разности давлений в измерительной и сравнительной камерах. Из недостатков данного метода можно выделить: сложность изготовления вакуумпрочной мембраны, необходимость поддерживать давление в сравнительной камере, кроме того, метод не является абсолютным.

Гидростатический метод основан на измерении высоты столбца рабочего тела, компенсирующего разность давлений. Недостатки гидростатического метода измерения вакуума: требуется поддержание давления в сравнительной камере.

Тепловой метод измерения вакуума основан на косвенном измерении давления газа через измерение параметров теплового переноса (например, теплопроводность). Из недостатков можно выделить зависимость от рода газа, температуры газа, а также то, что метод не является абсолютным.

Ионизационные и магнитные методы используют косвенное измерение вакуума через измерение параметров электрического тока, протекающего через газ. Из недостатков можно выделить зависимость от рода газа, температуры газа. Эти методы также не являются абсолютными.

Кинето-молекулярные и вязкостные методы измеряют вакуум через косвенное измерение параметров движения чувствительных элементов преобразователей. Из недостатков можно выделить зависимость от рода газа, температуры газа, также методы не являются абсолютными.

Материалы и методы

Для устранения зависимости от рода газа при разработке отечественного вакуумметра был использован резонансный метод измерения давления газа. В данном

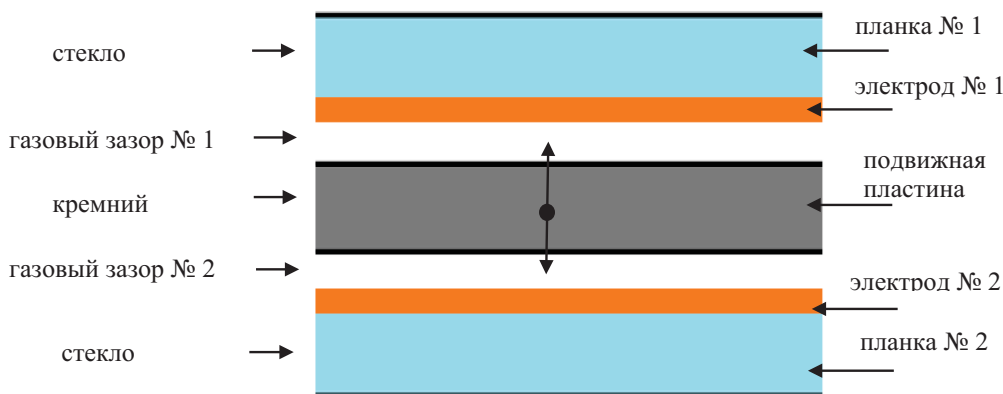


Рис. 1. Пневматическая схема

Fig. 1. Pneumatic circuit

методе роль упругого подвеса колеблющейся массы выполняет газовая пружина. Пневматическая схема чувствительного элемента представлена на рис. 1. В процессе колебания, при плоскопараллельном движении подвижной пластины (ПП) в сторону одного из электродов, объем газа в одном из зазоров уменьшается, а давление увеличивается. В другом зазоре объем увеличивается, а давление падает. Это приводит к возникновению пневматической силы, действующей на ПП и направленной против смещения ПП, и создает условия для возникновения гармонических колебаний. При достаточно большом соотношении линейных размеров ПП и величины зазоров, а также большой частоте колебаний ПП перетеканием газа на границах зазоров можно пренебречь и считать объем газа в зазорах постоянным.

Преобразователь вакуумметра, измеряющий абсолютное давление газа через жесткость газовой пружины, изготовленный по технологии МЭМС, конструктивно представляет из себя кремниевую пластину на упругих подвесах, плоскопараллельно расположенную между стеклянными планками с напылёнными металлическими электродами. Схематично конструкция изображена на рис. 2.

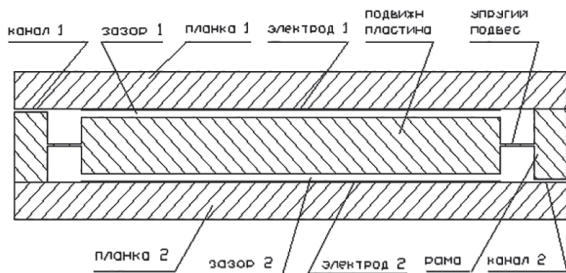


Рис. 2. Схематичная конструкция преобразователя давления

Fig. 2. Schematic design of the pressure transmitter

Метрологически значимые размеры преобразователя изображены на рис. 3.

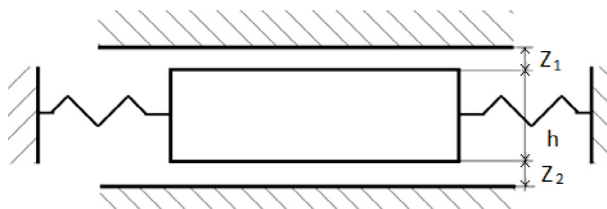


Рис. 3. Метрологически значимые размеры преобразователя

Fig. 3. Metrologically relevant dimensions of the transmitter,

где h – толщина подвижной пластины,

Z_1 – исходное значение величины зазора (толщина газовой пружины) № 1,

Z_2 – исходное значение величины зазора № 2.

Резонансная частота колебаний пластины зависит от жесткости газовой пружины согласно формуле [3] при условии малой амплитуды перемещения подвижной пластины:

$$f_p^2 = \frac{G_M + G_{II}}{4 \times \pi^2 \times m} \quad (1)$$

где G_M – механическая жесткость подвеса,

G_{II} – пневматическая жесткость газовой пружины, m – масса подвижной пластины.

Эквивалентная электрическая схема преобразователя представлена на рис. 4.

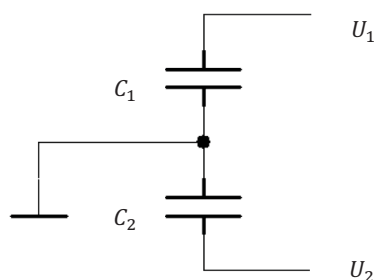


Рис. 4. Электрическая схема преобразователя

Fig. 4. Electric circuit of the transmitter

Обкладки эквивалентных конденсаторов образованы напыленными металлическими электродами и кремниевой подвижной пластиной (общая обкладка).

В общем случае параметры движения кремниевой пластины описываются следующим выражением [4]:

$$m \cdot \frac{(d^2 y)}{(dt^2)} + B \cdot \frac{dy}{dt} + G_M \cdot y - \frac{(\epsilon \cdot \epsilon_0)}{2 \cdot (Z + y)^2} \cdot (U_1^2 - U_2^2) \cdot S = 0 \quad (2)$$

где $y = a \cdot \sin(\omega \cdot t)$ – функция движения пластины,

a – амплитуда колебаний,

ω – циклическая частота колебаний,

B – коэффициент силы вязкого трения газовой среды,

G_M – механическая жесткость подвеса,

ϵ – диэлектрическая проницаемость газовой среды,

ϵ_0 – диэлектрическая постоянная,

U_1 и U_2 – электрические напряжения на электродах,

S – площадь пластины.

Зависимость резонансной частоты колебаний пластины от давления газа можно также получить методом

малых перемещений [5], приравняв количество энергии, запасаемой в газовых пружинах, к изменению механической энергии колебательной системы. Вычислим амплитудное значение энергии, запасаемой в газовых пружинах.

$P_1 = P \cdot (1 + \frac{y}{Z})$ – давление в первой газовой пружине.

$P_2 = P \cdot (1 - \frac{y}{Z})$ – давление во второй газовой пружине.

$\Delta P = P \cdot 2 \cdot \frac{y}{Z}$ – дифференциальное пневматическое давление, действующее на пластину, где P – измеряемое давление.

$F = S \cdot P \cdot 2 \cdot \frac{y}{Z}$ – сила, действующая на пластину.

$E = \int_0^a F dy = P \cdot S \cdot \frac{a^2}{Z}$ – максимальная энергия, запасаемая в газовых пружинах.

Приравниваем амплитудное значение энергии, запасаемой в газовых пружинах при давлении P , приращению энергии колебательной системы при возрастании измеряемого давления от нуля до P , при одинаковых амплитудах.

$$P \cdot S \cdot \frac{a^2}{Z} = m \cdot \frac{a^2 \cdot \Delta \omega^2}{Z}, \quad (3)$$

имея в виду, что $m = h \cdot S \cdot \rho$,

где ρ – плотность материала пластины и $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$.

Получаем формулу зависимости измеряемого давления газа от частоты колебаний пластины.

$$P = 2 \cdot \pi^2 \cdot \rho \cdot h \cdot Z \cdot (f_{p.}^2 - f_{p.m.}^2), \quad (4)$$

где $f_{p.}$ – частота колебаний, $f_{p.m.}$ – резонансная частота механическая предварительно измеренная при $P=0$ (абсолютном давлении газа на 3 порядка ниже измеряемого).

Зависимость давления от квадрата частоты колебаний по теории линейна.

$$P = K \cdot f^2,$$

где $K = 2 \cdot \pi^2 \cdot \rho \cdot h \cdot Z$ – коэффициент преобразования, который может быть вычислен из плотности материала и значений геометрических размеров преобразователя.

Чувствительный элемент (ЧЭ) резонансного типа был изготовлен с применением технологий микросистемной техники. Из-за особенностей способа производства ЧЭ с применением технологий микросистемной техники конструирование изделия и подготовку электронной информации о топологии необходимо делать исходя из послоевого представления изделия. В состав изделия сходят слои, представленные в табл. 1.

На рис. 5–11 показаны оцифрованные данные в этих слоях.

Конструктивно ЧЭ имеет габариты 4,3×4,3 мм. Подвижная пластинка подвешена на четырех S-образных торсионах. Электроды привода и сенсора требуют 4 электрических вывода. Еще 2 вывода предназначены для создания контактов к массе и рамке. Данная конструкция моделировалась для уточнения параметров функционирования.

Внешний вид ЧЭ, датчика и экспериментального вакуумметра в сборе показаны на рис. 12, 13 и 14.

Таблица 1. Технологические слои чувствительного элемента МЭМС

Table 1. Technological layers of the MEMS sensitive element

Название слоя	Номер слоя	Описание
Si_active	51	Подвижный слой кремния – собственная конструкция подвижной пластинки, а также рама и контактные площадки. Толщина 75 мкм.
Si_bonding_top	52	Слои, обеспечивающие зазор в 3 мкм между пластинкой и плоскостями. По этим слоям осуществляется сварка кремния со стеклянными пластинами. Толщина 3 мкм.
Si_bonding_bottom	53	
Al_met_top	54	Слои внутренней металлизации, с электродами привода и сенсора. Толщина 0,15 мкм.
Al_met_bottom	55	
Outer_met	56	Слой внешней металлизации, предназначенной для формирования электрических выводов
Holes	57,58	Слой, описывающий расположение переходных отверстий в стеклянной пластине

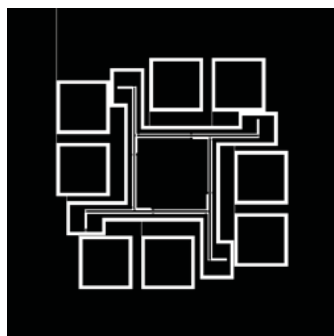


Рис. 5. Слой № 51
Fig. 5. Layer № 51

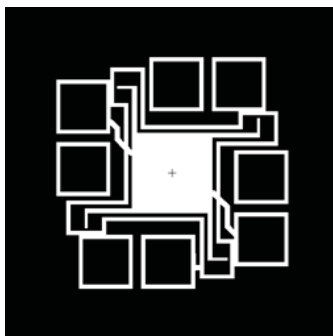


Рис. 6. Слой № 52
Fig. 6. Layer № 52

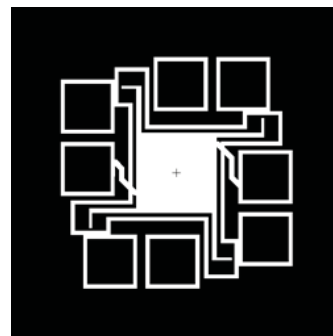


Рис. 7. Слой № 53
Fig. 7. Layer № 53



Рис. 8. Слой № 54
Fig. 8. Layer № 54

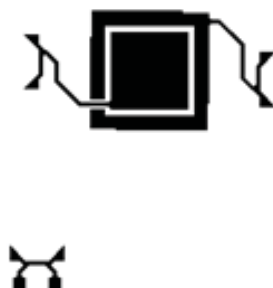


Рис. 9. Слой № 55
Fig. 9. Layer № 55

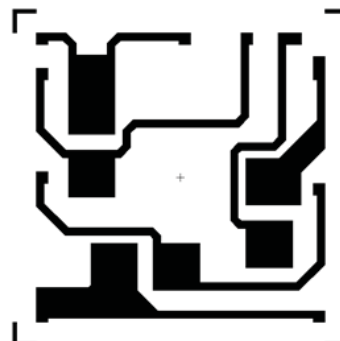


Рис. 10. Слой № 56
Fig. 10. Layer № 56

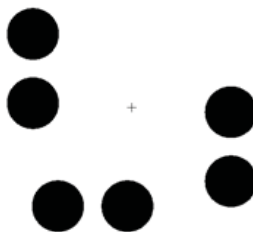


Рис. 11. Слои № 57, 58
Fig. 11. Layer № 57, 58

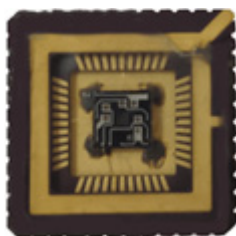


Рис. 12. Чувствительный элемент резонансного типа
Fig. 12. The sensitive element of the resonance type



Рис. 13. Датчик
Fig. 13. The sensor



Рис. 14. Вакуумметр резонансного типа
Fig. 14. The resonance type vacuum gauge

Результаты

В ходе приемочных испытаний опытного образца была произведена исследования метрологических характеристик с помощью эталонного вакуумметра MKS Baratron 690 (верхний предел измерений 1000 Па), входящего в состав **ГЭТ 49–2016** Государственного первичного специального эталона (ГПСЭ) единицы давления для области абсолютных давлений в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ –

$1 \cdot 10^3$ Па¹. Результаты трех серий измерений представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, относительная погрешность показаний опытного образца не превысила 1 %.

Выводы

Результаты исследований позволяют сделать вывод о перспективности работы по созданию серийно производимого отечественного прецизионного вакуумметра на основе резонансного метода измерения абсолютного давления.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

¹ГЭТ 49–2016 Государственный первичный специальный эталон единицы давления для области абсолютных давлений в диапазоне $1 \cdot 10^{-6}$ – $1 \cdot 10^3$ Па // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397929>

Таблица 2. Результаты измерений, полученные с экспериментального вакуумметра и эталонного вакуумметра MKS Baratron 690

Table 2. The measurement results obtained with the experimental vacuum gauge and standard vacuum gauge MKS Baratron 690

1 серия			2 серия			3 серия			Средн., %	СКО, %
Рез., Па	Бар., Па	Υ, %	Рез., Па	Бар., Па	Υ, %	Рез., Па	Бар., Па	Υ, %		
59.84	59.41	0.7	61.44	61.75	-0.5	60.68	60.64	0.1	0.1	0.6
91.24	91.00	0.3	92.26	92.66	-0.4	91.70	91.81	-0.1	-0.1	0.4
112.0	110.9	1.0	112.4	112.0	0.4	111.6	111.0	0.5	0.6	0.3
303.2	303.7	-0.2	302.8	303.1	-0.1	301.5	301.7	-0.1	-0.1	0.1
598.1	598.3	0.0	603.8	598.9	0.8	600.3	599.5	0.1	0.3	0.4
893.5	893.4	0.0	897.8	892.7	0.6	897.4	893.0	0.5	0.4	0.3

ЛИТЕРАТУРА

1. Испытания современных вакуумметров в целях утверждения типа за последние 10 лет / А. И. Анцукова [и др.] // Вакуумная техника и технологии – 2018: 25 Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием (5–7 июня 2018, Санкт-Петербург): Труды. Санкт-Петербург, 2018.
2. Горобей В. Н., Гаршин А. Я., Кувандыков Р. Э. Резонансный вакуумметрический преобразователь, созданный по технологии МЭМС // Вакуумная техника и технологии – 2017: 24 Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием (6 июня 2017, Санкт-Петербург): Труды. Санкт-Петербург, 2017.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Краткий курс теоретической физики. Механика. М.: Наука, 1969. 304 с.
4. Kurth S. et al. A new vacuum friction gauge based on a Si tuning fork // Sensors and Actuators A: Physical, 2002, V. 97, pp. 167–172.
5. Авдонин А. С. Прикладные методы расчета оболочек и тонкостенных конструкций. М.: Машиностроение, 1969. 405 с.

REFERENCE

1. Antsukova A. I., Gorobei V. N., Pimenova A. A., Chernyshenko A. A. Ispytaniia sovremennykh vakuummetrov v tseliakh utverzhdeniia tipa za poslednie 10 let [Tests of modern vacuum gauges for type approval over the past 10 years]. Trudy 25-i Vserossiiskoi

- nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem «Vakuumnaia tekhnika i tekhnologii–2018» [Proceedings of the 25th All-Russian Scientific and Technical Conference with international participation «Vacuum Engineering and Technology–2018»]. Sankt-Petersburg, 5–7 June 2018. (In Russ.).
2. Gorobei V. N., Garshin A. Ia., Kuvandykov R. E. Rezonansnyi vakuummetricheskii preobrazovatel', sozdannyi po tekhnologii MEMS [Resonance vacuum gauge created using MEMS technology]. Trudy 24-i Vserossiiskoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem «Vakuumnaia tekhnika i tekhnologii–2017» [Proceedings of the 24th All-Russian Scientific and Technical Conference with international participation «Vacuum Engineering and Technology–2017»]. Sankt-Petersburg, 6 June 2017. (In Russ.).
 3. Landau L. D., Lifshits E. M. Kratkii kurs teoreticheskoi fiziki. Mekhanika [Short course of theoretical physics. Mechanics.]. Nauka Publ., Moscow, 1969. 304 p. (In Russ.).
 4. Kurth S. et al. A new vacuum friction gauge based on a Si tuning fork. Sensors and Actuators A: Physical. 2002;97:167–172.
 5. Avdonin A. S. Applied methods for calculating shells and thin-walled structure. Mashinostroenie Publ., Moscow, 1969. 405 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горобей Владимир Николаевич – канд. техн. наук, руководитель лаборатории ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: V. N. Gorobey@vniim.ru

Кувандыков Рустам Эгамбердыевич – ведущий инженер ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: ruskuw@mail.ru

Тетерук Роман Анатольевич – канд. техн. наук, руководитель научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области измерений давления ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
e-mail: R. A. Teteruk@vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vladimir N. Gorobey – PhD (Engineering), head of laboratory D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

19 Moskovsky ave.,
St. Petersburg, 190005,
Russian Federation
e-mail: V. N. Gorobey@vniim.ru

Rustam E. Kuvandykov – engineer, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

19 Moskovsky ave.,
St. Petersburg, 190005,
Russian Federation
e-mail: ruskuw@mail.ru

Roman A. Teteruk – PhD (Engineering), head of the research department of state standards in the field of pressure measurements, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

19 Moskovsky ave.,
St. Petersburg, 190005,
Russian Federation
e-mail: R. A. Teteruk@vniim.ru

■ РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-25-41
УДК 543.08

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА НАНОПОРИСТОГО ЦЕОЛИТА

©Е. П. Собина

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация
Researcher ID: B-8577-2019,
E-mail: sobina_egor@uniim.ru

Поступила в редакцию – 11 ноября 2019 г., после доработки – 15 февраля 2020 г.
Принята к публикации – 01 марта 2020 г.

Статья посвящена разработке стандартного образца сорбционных свойств нанопористого цеолита, обеспечивающего метрологическую прослеживаемость результатов измерений к Государственному первичному эталону единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019. В работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по оптимизации условий пробоподготовки (термотренировки) стандартного образца с помощью термогравиметрического метода и дифференциально-сканирующей калориметрии, сопряженной с масс-спектрометрическим детектированием выделяющихся газов (ТГ-ДСК-МС-анализ). Описаны результаты установления метрологических характеристик стандартного образца, включая стандартную неопределенность, обусловленную способом определения аттестованного значения, а также стандартные неопределенности от неоднородности и нестабильности.

ГСО 10734–2015 стандартный образец сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite CO УНИИМ) имеет аттестованные метрологические характеристики: удельная поверхность (500–1200) м²/г; удельный объем пор (0,1 0,5) см³/г; преобладающий диаметр пор (0,4–0,9) нм; удельная адсорбция аргона (0,001–20,0) моль/кг.

Стандартный образец предназначен для калибровки средств измерений и контроля точности результатов измерений сорбционных характеристик нанопористых материалов. Он может быть применен для аттестации методик соответствующих измерений, для испытаний средств измерений и стандартных образцов в целях утверждения типа и для других видов метрологического контроля.

Ключевые слова: нанопористый цеолит, стандартный образец, государственный первичный эталон, удельная адсорбция газов, удельная поверхность, удельный объем пор, размер пор

Ссылка при цитировании:

Собина Е. П. Разработка стандартного образца нанопористого цеолита // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 1. С. 25–41. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-25-41.

For citation:

Shobina E.P. Development of the reference material of nanoporous zeolite. Measurement standards. Reference materials. 2020;16(1): 25–41. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-25-41 (In Russ.).

DEVELOPMENT OF A REFERENCE MATERIAL
OF NANOPOROUS ZEOLIT

© Egor P. Sobina

UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology
Ekaterinburg, Russian Federation
Researcher ID: B-8577–2019, e-mail: sobina_egor@uniim.ru

Received – 11 November, 2019. Revised – 15 February 2020.

Accepted for publication – 01 March, 2020.

The article is devoted to the development of a reference material of the sorption properties of nanoporous zeolite, which ensures metrological traceability of measurement results to the State primary measurement standard of units for specific gas adsorption, specific surface area, specific pore volume, pore size, open porosity and gas permeability coefficient of solid substances and materials GET 210-2019.

The paper presents the results of theoretical and experimental studies on optimizing the conditions of sample preparation (thermal training) of the reference material using the thermogravimetric method and differential scanning calorimetry, coupled with mass spectrometric detection of the evolved gases (TG-DSC–MS analysis). The results of establishing the metrological characteristics of the reference material are described, including standard uncertainty due to the method of determining the certified value, as well as standard uncertainties from heterogeneity and instability. The GSO 10734–2015 reference material of the sorption properties of nanoporous zeolite (Zeolite SO UNIIM) has certified metrological characteristics: specific surface area (500–1200) m²/g; specific pore volume (0.1–0.5) cm³/g; the predominant pore diameter (0.4–0.9) nm; specific argon adsorption (0.001–20.0) mol/kg.

The reference material is designed to calibrate measuring instruments and to control accuracy of results of sorption characteristics of nanoporous materials measurements; it can be used to certify appropriate measurement procedures, to test measuring instruments and reference materials for type approval and other types of metrological control.

Keywords: nanoporous zeolite, reference material, state primary measurement standard, specific adsorption of gases, specific surface area, specific pore volume, pore size

Введение

Актуальность разработки метрологического обеспечения измерений сорбционных свойств обусловлена необходимостью контроля качества сорбентов и катализаторов, являющихся пористыми веществами. Одними из важнейших характеристик структуры пористых и дисперсных веществ и материалов являются удельная поверхность, удельный объем пор и размер пор. При этом в практике применяется множество различных теорий и соответствующих уравнений для вычисления вышеперечисленных параметров. Для метрологического обеспечения данных измерений на практике во всем мире применяются стандартные образцы пористых веществ, которые охарактеризованы с применением одной из существующих моделей.

Для создания централизованной системы метрологического обеспечения в УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» (г. Екатеринбург) усовершенствован и утвержден в 2019 г. Государственный первичный эталон единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости и коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов ГЭТ 210-2019¹ [1]. В настоящее время в России множество предприятий выпускают нанопористые вещества и материалы (сорбенты, катализаторы, цеолиты и др.). Для

¹Об утверждении Государственного первичного эталона единиц удельной адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема и размера пор твердых веществ и материалов: Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 декабря 2019 г. № 3393.

контроля точности измерений на всех этапах технологического процесса необходимы стандартные образцы (СО) сорбционных свойств с аттестованными характеристиками: удельной адсорбцией азота; удельной поверхностью; удельным объемом пор; средним диаметром пор.

Данная работа посвящена созданию СО сорбционных свойств нанопористого цеолита [2], в котором помимо характеристик сорбционных свойств аттестована изотерма адсорбции, т. е. зависимость удельной адсорбции газа от относительного давления этого газа, которая относится к **первичным данным** и не зависит от применяемой теории обработки результатов измерений. На основе аттестованных значений удельной адсорбции газа от относительного давления газа возможно провести аттестацию интересующих величин (удельной поверхности, удельного объема и размера пор) с применением различных теорий, при этом отсутствует необходимость в проведении дополнительных экспериментальных исследований. В связи с этой особенностью разработанный СО является универсальным.

Материалы и методы

Исходный материал стандартного образца

В качестве материала стандартного образца были исследованы несколько цеолитов, имеющих в продаже:

Образец № 1 – молекулярное сито (диам. пор 4 Å), размер частиц 4–8 меш, кат. № 19726 фирмы Acros Organics. Представляет собой бежевые гранулы, насыпная плотность 710 г/дм³;

Образец № 2 – молекулярное сито (13X powder), размер частиц 2 мкм, кат. № 283592 фирмы Sigma Aldrich (США). Химическая формула $Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$.

Образец № 3 – молекулярное сито (1/8 pellets), кат. № 33.429–4 фирмы Sigma Aldrich (США). Химическая формула $0,8K_2O \cdot Na_2O \cdot 0,2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$.

После предварительных исследований газоадсорбционным методом показано, что хорошо воспроизводимые изотермы, а также наличие узкого пика на распределении пор по размерам наблюдаются для образца № 2

порошка цеолита ($Na_{86}[(AlO_2)_{86}(SiO_2)_{106}] \cdot xH_2O$), в связи с чем он и был выбран в качестве материала СО. Для двух других цеолитов, которые являются гранулами, сорбционное равновесие и, соответственно, время проведения измерений значительно больше, а пик на кривой распределения пор по размерам значительно

меньше. Наименьшая представительная проба СО достаточная для проведения измерений всех показателей сорбционных свойств составляет 0,1 г. В связи с этим СО был расфасован по 3 г в банки из темного стекла с плотно закручивающимися крышками для длительного хранения.

Методы исследований состава, свойств, структуры стандартного образца

Исследование состава, свойств, структуры материала СО проводили различными физико-химическими методами. Исследование по оптимизации параметров подготовки материала СО цеолита проводилось с помощью термогравиметрического метода и дифференциально-сканирующей калориметрии, сопряженной с масс-спектрометрическим детектированием выделяющихся газов (ТГ-ДСК-МС-анализ). Образец был помещен в алюминиевый тигель (с крышкой), скорость нагрева 10 °С/мин в диапазоне (20–1000) °С (см. рис. 1).

Результаты исследования состава, свойств, структуры стандартного образца

Теоретические предпосылки

Удельную адсорбцию газа (аргона) рассчитывают в каждой точке согласно уравнению (в диапазоне P/P_o от $1 \cdot 10^{-6}$ до 0,10)

$$A_i = A_{i-1} + \frac{1}{mV_m} \left[\left[\frac{P_i \cdot V_{sys}}{T_i} - \frac{P'_i \cdot V_{sys}}{T'_i} \right] \cdot \frac{T_{STD}}{P_{STD}} + \frac{V_{fc} (P'_{i-1} - P'_i)}{P_{STD}} + \frac{\alpha V_{Lc} (P'^2_{i-1} - P'^2_i)}{P_{STD}} \right], \quad (1)$$

где $i = 1, 2, \dots, N$, N – количество точек относительных давлений, которые задаются для получения изотермы, равное 46;

m – масса навески анализируемого вещества, кг;

V_{sys} – системный объем, который устанавливается в процессе периодической аттестации эталона, м³;

V_{fc} – объем «холодного» пространства при стандартной температуре, м³;

V_{Lc} – объем пространства пробирки при температуре жидкого азота для учета неидеальности газа в сосуде Дьюара (в случае жидкого аргона около 87 К), м³;

P_{STD} – давление при нормальных условиях 101325,02 Па;

T_{STD} – температура при нормальных условиях 273,15 К;

α – коэффициент неидеальности газа;

Удельная поверхность рассчитывается как

Для оценивания n_m используем модель Лэнгмюра (в диапазоне P/P_o от 0,001 до 0,015), которая задается следующим уравнением:

Удельный объем пор рассчитывается по уравнению ДубининаРадушкевича в диапазоне P/P_0 от 0,005 до 0,10:

где $x = ((P/P_0)_1, (P/P_0)_2, (P/P_0)_3, \dots, (P/P_0)_n)$ – увеличивающаяся последовательность экспериментально полученных n значений относительных давлений и соответствующая им $A_s = (A_{s1}, A_{s2}, A_{s3}, \dots, A_{sn})$ – возрастающая последовательность экспериментально полученных значений сорбционной емкости, см³/г.

где

Уравнение (6) показывает, что заполнение микропор данного размера и формы происходит при характерном

значении относительного давления. Это значение давления напрямую связано с энергией взаимодействия адсорбент–адсорбат.

Саито и Фолей развили метод Хорвата и Кавазое (НК) и рассчитали эффективное распределение пор по размерам для изотерм адсорбции аргона при 87 К на цеолитах. Основой метода Саито и Фолея (SF) является учет цилиндрической геометрии пор. На основе теории НК Саито и Фолей вывели уравнение, аналогичное уравнению НК, которое связывает давление заполнения микропор P/P_o и эффективный диаметр пор (данное уравнение и используется для воспроизведения распределения микропор по размерам):

$$\ln\left(\frac{P}{P_o}\right) = \frac{3}{4} \frac{\pi N_A}{RT} \frac{(N_s K_{As} + N_a K_{Aa})}{d_o^4} f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_o), \quad (12)$$

где

$$f_{SF}(\alpha, \beta, l, d_o) = \sum_{k=0}^{\infty} \left(\left(\frac{1}{1+k} \right) \left(1 - \frac{2d_o}{l} \right)^{2k} \right)$$

$$\left[\frac{21}{32} \alpha_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^{10} - \beta_k \left(\frac{2d_o}{l} \right)^4 \right], \quad (13)$$

Параметры α_k и β_k могут быть рассчитаны с по уравнениям:

$$\alpha_k = \left(\frac{-4,5-k}{k} \right)^2 \alpha_{k-1}, \quad (14)$$

$$\beta_k = \left(\frac{-1,5-k}{k} \right)^2 \beta_{k-1}, \quad (15)$$

где $\alpha_0 = \beta_0 = 1$.

Для выполнения расчетов по методу НК и SF необходимо знать значения параметров адсорбента таких как: $\alpha_s, \chi_s, d_s, N_s$, а равно адсорбционных параметров: α_a, χ_a, d_a и N_a . Ниже в табл. 1, 2 приведены значения данных параметров [3].

Преобладающий диаметр определяется как мода распределения объема пор по диаметрам с величиной модального интервала, равной 0,01 нм, по формуле:

$$d_{\max} = X_o + h \cdot \frac{(f_m - f_{m-1})}{(f_m - f_{m-1}) + (f_m - f_{m+1})}, \quad (16)$$

Таблица 1. Параметры для адсорбента – цеолита

Table 1. Parameters for the adsorbent – zeolite

Величина	Единица измерений	Обозначение	Цеолит
Поляризуемость	10^{-24} см^3	$\alpha_{(s*)}$	2,50
Магнитная восприимчивость	10^{-29} см^3	χ_s	1,30
Поверхностная плотность (атомов на квадратный метр стенки поры)	10^{19} м^{-2}	N_s	1,31
Диаметр	нм	ds	0,28

Таблица 2. Параметры адсорбата – аргона

Table 2. Parameters for the adsorbent – argon

Величина	Единица измерений	Обозначение	Аргон
Поляризуемость	10^{-24} см^3	$\alpha_{(s*)}$	1,63
Магнитная восприимчивость	10^{-29} см^3	χ_s	3,25
Поверхностная плотность (атомов на квадратный метр монослоя)	10^{18} м^{-2}	N_a	8,52
Диаметр	нм	ds	0,34

где X_{mo} – нижняя граница диаметра пор в модальном интервале;

h – величина модального интервала;

f_m, f_{m-1}, f_{m+1} – частоты модальных интервалов соответственно (представляющие собой долю пор, которые заполнены внутри модального интервала).

Экспериментальные данные

Проведенные исследования показали (рис. 1), что основная потеря массы цеолита в результате нагревания обусловлена выделением воды при температуре 300 °С. Кроме того, при температуре 721 °С наблюдается выделение CO_2 ($m/z=44$ а. е. т.), что подтверждается данными суммарного масс-спектра веществ, выделяющихся из микропористого цеолита в результате нагрева. Наблюдаемое при температуре 1050 °С уменьшение массы образца цеолита связано уже не с дегазацией материала, а с его разложением. Общая потеря массы составляет 14,24 %. Ориентировочно на такие значения потери массы необходимо выходить при термотренировке образца перед проведением сорбционных измерений на ГЭТ 210.

Анализ цеолита с применением электронного микроскопа AURIGA с энергодисперсионной приставкой показал, что исследуемый цеолит содержит в основ-

ном следующие элементы: Al, O, Na, Si – которые входят в состав цеолита $\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Имеются лишь небольшие примеси K, Ca, содержание которых менее 0,1 %. Наличие кристаллизационной воды подтверждено методом ИК Фурье спектроскопии, т. к. на ИК-спектре имеются следующие полосы:

- в области 3500 см^{-1} – это валентные колебания молекул воды;
- в области 1600 см^{-1} – это деформационные колебания молекул воды;
- в области ниже 1000 см^{-1} – полосы поглощения полисиликатов.

На микрофотографии (см. рис. 2) хорошо видны кристаллы цеолита различной формы сечением около (1–4) мкм, составляющие образец, что хорошо согласуется с данными изготовителя, который приводит средний размер частиц 2,34 мкм. Значения диаметра пор в цеолитах находятся в диапазоне от 0,5 до 2 нм, поэтому увидеть поры с помощью растрового электронного микроскопа затруднительно. Наличие микропор в диапазоне от 0,5 до 0,9 нм подтверждено газоадсорбционным методом.

По результатам измерений газоадсорбционным методом выявлено, что для материала СО характерен I тип изотерм сорбции, который наблюдается для ми-

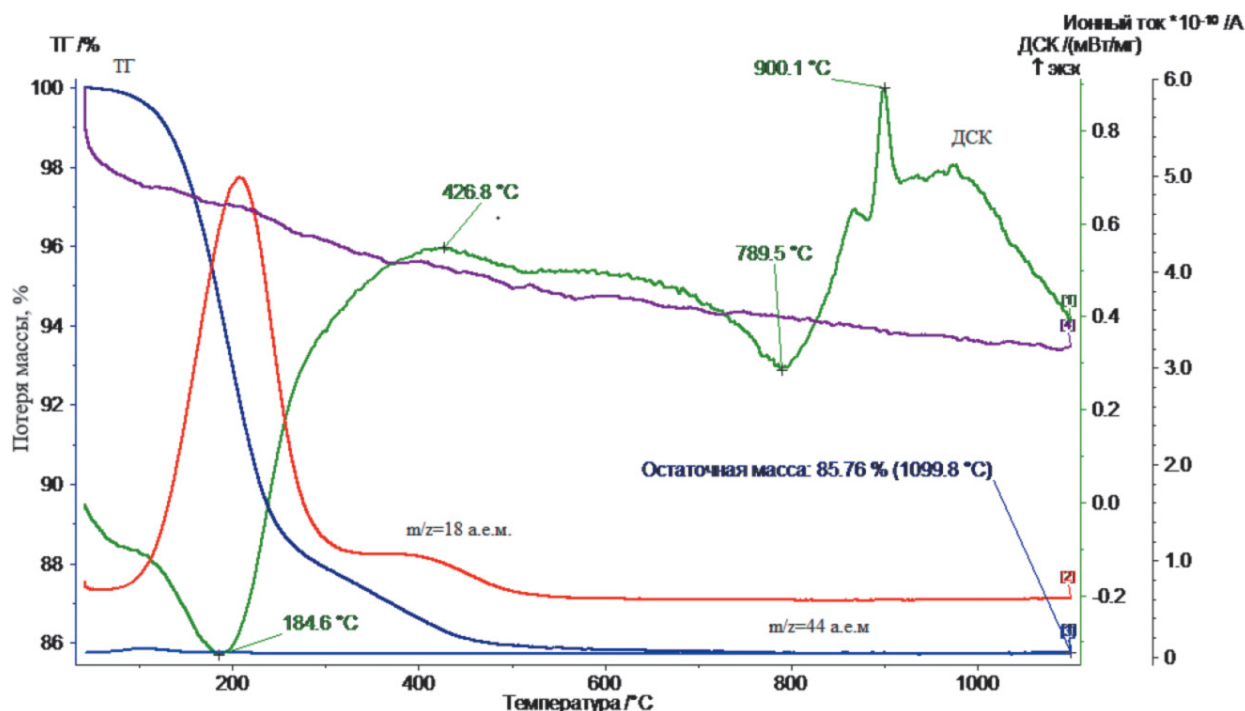


Рис. 1. ТГ-ДСК данные для микропористого цеолита

Fig. 1. TG-DSC data for the microporous zeolite

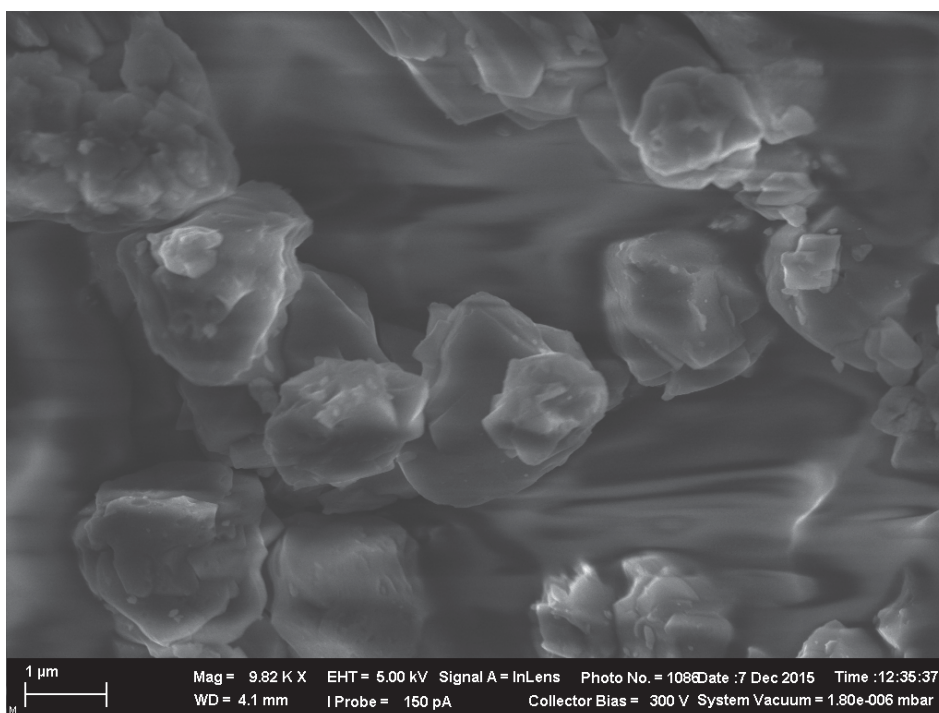


Рис. 2. Характерные микрофотографии микропористого цеолита (электронный микроскоп AURIGA).
Отрезок соответствует 2 мкм

Fig. 2. Typical micrographs of the microporous zeolite (AURIGA electron microscope). The segment corresponds to 2 μm

кропористых веществ (см. рис. 3). Типичный вид изотермы сорбции аргона исследуемым СО представлен на рис. 3, а типичные результаты обработки по теории Лэнгмюра, Хорвата-Кавазое и Саито-Фолля приведены на рис. 4–5.

Определение метрологических характеристик стандартного образца

Для определения сорбционных свойств микропористого цеолита был использован ГЭТ 210-2019 Государственный первичный эталон единиц удельной

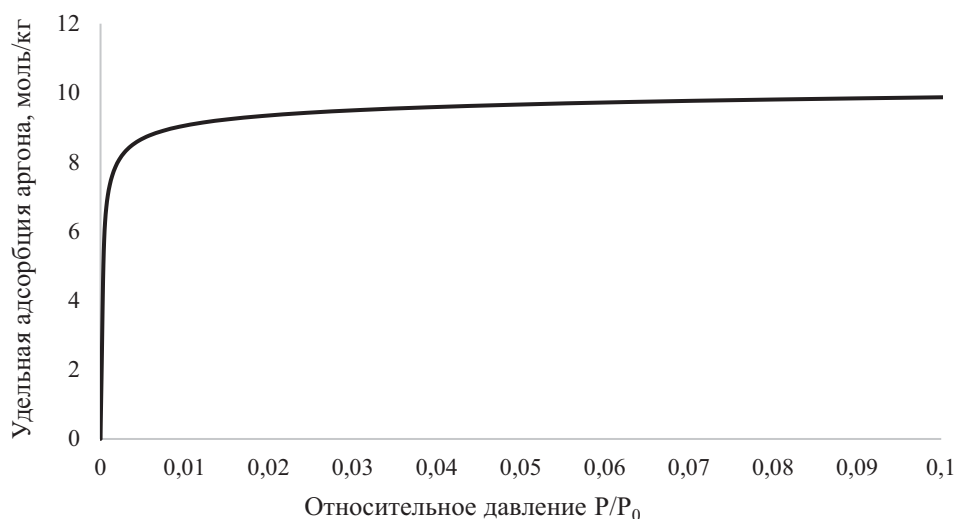


Рис. 3. Изотерма сорбции аргона микропористым цеолитом при 87 К, полученная на ГЭТ 210-2019

Fig. 3. The isotherm of argon sorption by microporous zeolite at 87 K obtained on GET 210-2019

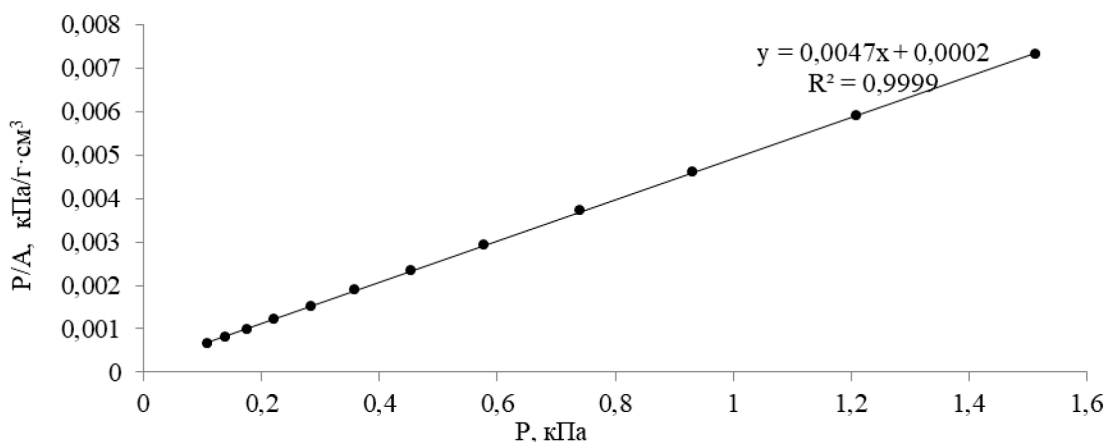


Рис. 4. График в координатах Лэнгмюра для вычисления удельной поверхности, полученный на ГЭТ 210-2019

Fig. 4. The graph in the Langmuir coordinates for calculating the specific surface area obtained on GET 210-2019

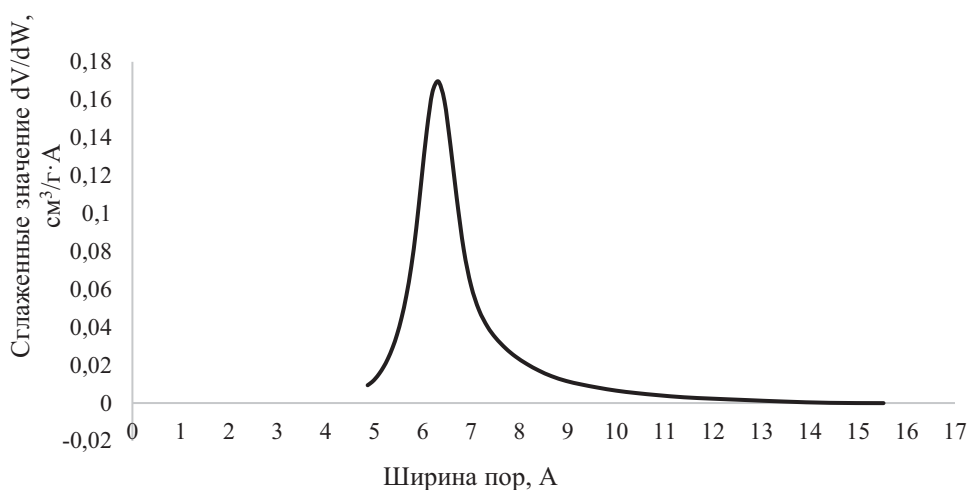


Рис. 5. Распределение пор по диаметрам для микропористого цеолита, построенное с применением теории Хорвата-Кавазое с Сайто-Фолея, полученное на ГЭТ 210-2019.

Fig. 5. The pore diameter distribution for microporous zeolite, constructed using the Horvath-Kavazoe and Saito-Foley theory, obtained on the GET 210-2019.

адсорбции газов, удельной поверхности, удельного объема пор, размера пор, открытой пористости, коэффициента газопроницаемости твердых веществ и материалов, который имеет метрологические характеристики, представленные в табл. 3.

Исследование однородности стандартного образца

Исследование однородности материала образцов проводили в соответствии с [4]. Материал СО был тщательно перемешан и расфасован по 3 г в стеклянные банки в количестве 40 экз. Отбирали от 1 партии случайным образом ($N = 8$ экземпляров) и проводили ($J = 2$)

измерений каждой аттестуемой характеристики. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, представлена в табл. 4, 5, где P – давление аргона, P_0 – давление насыщенных паров аргона.

Стандартную неопределенность, обусловленную неоднородностью между экземплярами, оценим по формуле

$$u_h = \sqrt{(MS_s - MS_1)/J}, \quad (17)$$

где

$$MS_s = J \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{\bar{X}})^2 / (N-1) \quad (18)$$

Таблица 3. Метрологические характеристики ГЭТ 210-2019

Table 3. Metrological characteristics of GET 210-2019

Наименование характеристики	Значение характеристики					
	Удельная адсорбция	Удельная поверхность	Удельный объем пор	Размер пор	Открытая пористость	Коэффициент газопроницаемости
Диапазон	от 0,001 до 250 моль/кг	от 0,10 до 2500 м ² /г	от 0,05 до 2,00 см ³ /г	от $0,4 \cdot 10^{-9}$ до $70 \cdot 10^{-6}$ м	от 3 до 50 %	от $1 \cdot 10^{-3}$ до 5 мкм ²
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n = 5$)	от 0,02 до 1,0	от 0,05 до 0,8	от 0,09 до 0,9	от 0,09 до 2,0	от 0,002 до 1,5	от 0,04 до 1,2
Границы относительной неисключенной систематической погрешности, θ_0 , % ($P = 0,95$)	от 0,2 до 1,0	от 0,4 до 1,1	от 0,1 до 1,1	от 0,25 до 5,0	от 0,04 до 2,1	от 0,17 до 2,7
Относительная стандартная неопределенность типа А (для 5 независимых измерений), u_{A0} , %	от 0,02 до 1,0	от 0,05 до 0,8	от 0,09 до 0,9	от 0,09 до 2,0	от 0,002 до 1,5	от 0,04 до 1,2
Относительная стандартная неопределенность типа В, u_{B0} , %	от 0,09 до 0,5	от 0,2 до 0,6	от 0,05 до 0,6	от 0,13 до 2,6	от 0,02 до 1,1	от 0,09 до 1,4

Таблица 4. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, для удельной поверхности (Лэнгмюр) S , удельного объема пор V , преобладающий диаметр D порTable 4. The estimation of standard uncertainty due to heterogeneity for specific surface area (Langmuir) S , specific pore volume V , predominant pore diameter D

Номер экземпляра СО	S (Лэнгмюр), м ² /г		V , см ³ /г		D , нм	
1	805,5	808,9	0,2913	0,2929	0,6329	0,6371
2	835,0	807,4	0,2882	0,2928	0,6373	0,6382
3	804,1	790,4	0,2912	0,2868	0,6381	0,6386
4	800,1	801,7	0,2909	0,3022	0,6382	0,6401
5	802,3	808,2	0,2907	0,2896	0,6377	0,6363
6	791,0	791,9	0,2917	0,2942	0,6439	0,6460
7	810,4	808,4	0,2934	0,2938	0,6381	0,6388
8	809,9	800,0	0,2926	0,2863	0,6424	0,6377
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью	6,6 м ² /г		0,0019 см ³ /г		0,0026 нм	

– дисперсия между результатами, полученными для разных банок с цеолитом;

$$MS_1 = \sum_{n=1}^N (X_{nj} - \bar{X}_n)^2 / [N(J-1)] \quad (19)$$

– дисперсия, обусловленная результатами измерений в одном экземпляре; X_{nj} – j -й результат единичного измерения в n -м экземпляре;

$$\bar{X}_n = \sum_{j=1}^J X_{nj} / J; \bar{\bar{X}} = \sum_{n=1}^N \bar{X}_n / N \quad (20)$$

Повторяемость измерений в данном случае сравнима с их прецизионностью, поэтому в случае, если $MS_2 \leq MS_1$, то стандартную неопределенность оценим как

$$u_h = \sqrt{MS_1 / J} \sqrt{2 / \nu_{MS_1}}, \quad (21)$$

$\nu_{MS_1} = N(J-1)$ – число степеней свободы.

В качестве стандартной неопределенности от неоднородности принимали максимальное значение, вычисленное по формулам (17) и (21).

На рис. 6 представлена зависимость стандартной неопределенности от неоднородности (СКО от неоднородности) удельной адсорбции аргона цеолитом от относительного давления, которая хорошо описывается логарифмической функцией вида

$u_h = 0.11551n(P/P_0) + 1,5465$ (в случае получения отрицательных значений стандартной неопределенности от неоднородности (u_h) при низких относительных давлениях $P/P_0 \leq 0,5 \cdot 10^{-6}$ в качестве оценки использовали

$\frac{1}{3} \cdot u_A$, где u_A – стандартная неопределенность типа

А воспроизведения единицы удельной адсорбции аргона цеолитом на ГЭТ 210.

Исследование стабильности стандартного образца

Стабильность СО, выражающуюся в неизменности значений аттестованной характеристики во времени при соблюдении условий хранения и применения, исследовали классическим методом согласно рекомендациям, приведенным в [4–6]. Результаты измерений обрабатывали методом регрессионного анализа [4]:

$$y = b_0 + b_1 t, \quad (22)$$

где y – исследуемая характеристика (удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и преобладающий диаметр пор); b_0 , b_1 – неопределенные коэффициенты модели, оцениваемые методом наименьших квадратов; t – количество дней, прошедших с момен-

Таблица 5. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, для удельной адсорбции аргона A

Table 5. The estimation of standard uncertainty due to heterogeneity for specific argon adsorption A

Номер экземпляра СО	Удельная адсорбция аргона при температуре жидкого аргона A , см ³ /г, при относительном давлении P/P_0							
	1,10 · 10 ⁻⁶		1,11 · 10 ⁻⁵		1,31 · 10 ⁻⁴		1,1 · 10 ⁻³	
1	2,200	2,267	5,476	5,786	34,877	34,374	164,364	164,983
2	2,239	2,137	5,347	5,142	33,195	32,815	162,484	164,289
3	2,224	2,217	5,383	5,318	32,849	32,079	162,484	160,671
4	2,203	2,199	4,893	4,499	31,978	34,521	162,707	159,039
5	2,209	2,240	5,423	5,691	33,470	33,717	163,595	166,580
6	2,242	2,231	5,401	5,474	33,776	33,449	162,723	162,918
7	2,244	2,229	5,471	5,258	35,212	34,532	164,392	163,514
8	2,229	2,262	5,740	5,108	34,854	32,338	165,790	161,292
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, см ³ /г	0,17		0,23		0,43		0,71	

Таблица 6. Оценка стандартной неопределенности, обусловленной неоднородностью, для удельной адсорбции аргона A Table 6. The estimation of standard uncertainty due to heterogeneity for specific argon adsorption A

Номер экземпляра СО	Удельная адсорбция аргона при температуре жидкого аргона A , см ³ /г, при относительном давлении P/P_0			
	$1,20 \cdot 10^{-2}$		$1,01 \cdot 10^{-1}$	
1	204,818	205,416	221,230	222,514
2	202,224	204,896	218,813	222,268
3	204,354	200,871	221,428	217,881
4	203,136	202,449	220,828	227,309
5	203,850	206,010	220,901	220,502
6	200,164	200,065	220,817	223,571
7	205,556	204,895	222,233	223,029
8	205,657	200,364	222,525	217,681
Стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью, см ³ /г	1,13		1,25	

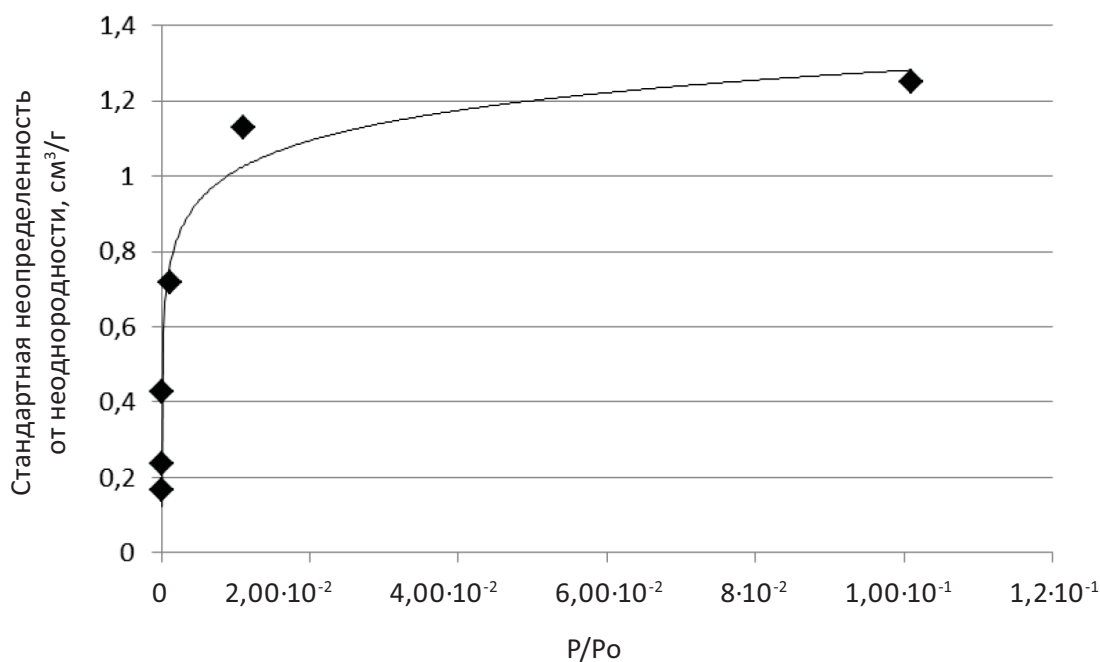


Рис. 6. Зависимость стандартной неопределенности от неоднородности удельной адсорбции аргона цеолитом от относительного давления

Fig. 6. The dependency relation of standard uncertainty due to the heterogeneity of specific adsorption of argon by zeolite from relative pressure

Таблица 7. Результаты измерений сорбционных свойств с течением времени
 Table 7. The results of measurements of sorption properties over the time

дни	S, м ² /г	V, см ³ /г	D, нм	A (4,5 · 10 ⁻⁶), см ³ /г	A (1,1 · 10 ⁻⁵), см ³ /г	A (1,3 · 10 ⁻⁴), см ³ /г	A (1,1 · 10 ⁻³), см ³ /г	A (1,1 · 10 ⁻²), см ³ /г	A (1,01 · 10 ⁻¹), см ³ /г
1	805,50	0,2913	0,633	1,376	5,476	34,877	164,364	204,818	221,230
3	808,90	0,2929	0,637	1,683	5,786	34,374	164,983	205,416	222,514
26	835,00	0,2882	0,637	1,913	5,347	33,195	162,484	202,224	218,813
34	807,40	0,2928	0,638	1,875	5,142	32,815	164,289	204,896	222,268
37	804,10	0,2912	0,638	2,034	5,383	32,849	163,871	204,354	221,428
42	790,40	0,2868	0,639	1,738	5,318	32,079	160,671	200,871	217,881
47	800,10	0,2909	0,638	1,766	4,893	31,978	162,707	203,136	220,828
58	801,70	0,3022	0,640	1,668	4,499	34,521	159,039	202,449	227,309
62	802,30	0,2907	0,638	2,039	5,423	33,470	163,595	203,850	220,901
63	808,20	0,2896	0,636	2,177	5,691	33,717	166,580	206,010	220,502
71	791,00	0,2917	0,644	1,614	5,401	33,776	162,723	200,164	220,817
74	791,90	0,2942	0,646	1,698	5,474	33,449	162,918	200,065	223,571
76	810,40	0,2934	0,638	1,750	5,471	35,212	164,392	205,556	222,233
79	808,40	0,2938	0,639	1,696	5,258	34,532	163,514	204,895	223,029
146	809,90	0,2926	0,642	2,038	5,740	34,854	165,790	205,657	222,525
151	789,30	0,2863	0,638	1,906	5,108	32,338	161,292	200,364	217,681
600	800,00	0,2918	0,64	1,802	5,380	33,60	163,400	204,000	221,500

та начала исследования стабильности материала СО. Результаты представлены в табл. 7.

После оценки коэффициентов b_0 , b_1 оценим значимость коэффициентов регрессии по t -критерию. Сравним полученное значение $\hat{t}$ с квантилем распределения Стьюдента. Гипотезу о незначимости коэффициента регрессии b_1 принимают, если выполняется неравенство

$$\hat{t} \leq t_{f; 0,95}, \quad (23)$$

где $t_{f; 0,95}$ – квантиль распределения Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 и числе степеней свободы, равным f .

В случае если коэффициент регрессии b_1 незначим, то стандартную неопределенность, обусловленную нестабильностью, рассчитаем по формуле

$$u_s = t_n u_{b_1}, \quad (24)$$

где t_n – количество дней, которое приписывается как срок годности СО в паспорте; u_{b_1} – стандартная неопределенность коэффициента регрессии b_1 . Результаты обработки представлены в табл. 8.

На рис. 7 представлена зависимость стандартной неопределенности от нестабильности (СКО от нестабильности) удельной адсорбции аргона цеолитом от относительного давления, которая хорошо описывается логарифмической функцией вида $u_s = 0,1517 \ln(P/P_0) + 2,0368$ (в случае получения отрицательных значений стандартной неопределенности от нестабильности (u_s) при низких относительных давлениях $P/P_0 \leq 0,5 \cdot 10^{-6}$ в качестве оценки исполь-

зовали $\frac{1}{3} \cdot u_A$, где u_A – стандартная неопределенность

типа А воспроизведения единицы удельной адсорбции аргона цеолитом на ГЭТ 210.

Таблица 8. Результаты статистической обработки данных табл. 7 для оценки стандартной неопределенности, обусловленной нестабильностью

Table 8. The results of the statistical processing of the data in table 7 for evaluation of standard uncertainty due to instability

Аттестуемая характеристика	Наклон зависимости b_i	Стандартная неопределенность b_i, u_{b_i}	Стандартная неопределенность, обусловленная нестабильностью $u_s (t_n = 360 \text{ дней})$
Удельная поверхность, м ² /г	-0,01	0,02	7,2
Удельный объем пор, см ³ /г	-0,000001	0,000007	0,0024
Преобладающий диаметр пор, нм	0,000002	0,000006	0,002
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 4,5 \cdot 10^{-6}$, см ³ /г	0,0001	0,0004	0,1322
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,1 \cdot 10^{-5}$, см ³ /г	0,0001	0,0006	0,2117
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,3 \cdot 10^{-4}$, см ³ /г	0,000003	0,0019	0,6803
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,1 \cdot 10^{-3}$, см ³ /г	-0,0001	0,0035	1,2487
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,1 \cdot 10^{-2}$, см ³ /г	0,0001	0,0039	1,4003
Удельная адсорбция аргона при $P/P_o = 1,01 \cdot 10^{-1}$, см ³ /г	-0,0003	0,0042	1,5253

В результате установлено, что срок годности составляет 12 месяцев.

Аттестованное значение СО $\hat{A}$ оценивали как среднеарифметическое всех результатов:

$$\hat{A} = \sum_{i=1}^n X_i / n. \quad (25)$$

Расширенную неопределенность аттестованного значения оценим как

$$U = 2\sqrt{u_A^2 + u_B^2 + u_h^2 + u_s^2}, \quad (26)$$

где u_A – стандартная неопределенность типа A , оцениваемая по экспериментальным данным согласно [7]; u_B – стандартная неопределенность типа B в соответствии с паспортом на ГЭТ 210; u_h – стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью СО; u_s – стандартная неопределенность, обусловленная нестабильностью СО.

Бюджеты неопределенности аттестованных значений СО приведены в табл. 9, 10. Документы на разработанный СО оформлены в соответствии с [8].

Для оценки пригодности СО и исследования его коммутативности были проведены измерения в сторонних лабораториях и показана применимость разработанного СО по измерению преобладающего диаметра пор не только при использовании в качестве адсорбата – аргона, а также азота. Проведенные испытания показали пригодность разработанного СО для поверки и калибровки различных типов газоадсорбционных анализаторов, в которых имеется функция анализа микропор. Также разработанный СО был использован при испытаниях анализатора газоадсорбционного Quantachrome в целях утверждения типа.

Заключение

В результате проведенных исследований создан СО сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ). Стандартный образец расфасован по 3 г в банки с завинчивающимися крышками. Срок годности СО – 12 месяцев. Стандартный образец предназначен для калибровки средств измерений и контроля точности результатов измерений сорбционных характеристик микропористых материалов, может быть применен для аттестации

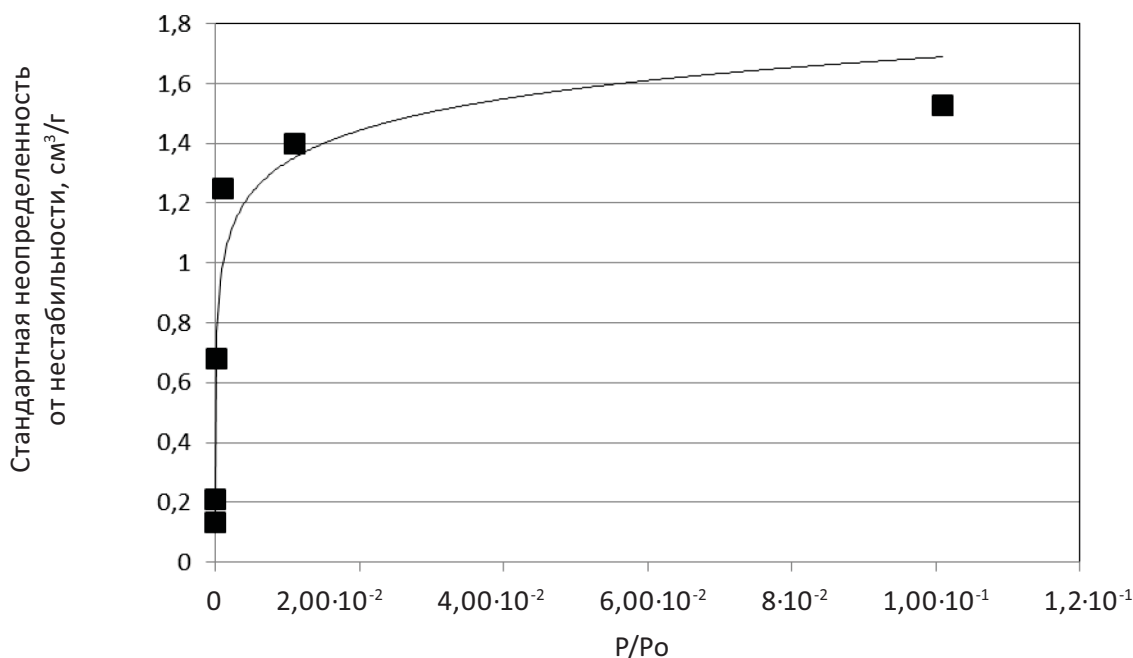


Рис. 7. Зависимость стандартной неопределенности от нестабильности удельной адсорбции аргона цеолитом от относительного давления

Fig. 7. The dependency relation of standard uncertainty due to the instability of specific adsorption of argon by zeolite from relative pressure

Таблица 9. Бюджет неопределенности аттестованных значений СО

Table 9. The uncertainty budget of the reference material certified values

Аттестованная характеристика	Аттестованные значения СО	u_s	u_h	u_c	$U(k=2, P=0,95)$	$Uo(k=2, P=0,95), \%$
Удельная поверхность, м²/г	804,0	7,2	6,6	10,5	20,9	2,6
Удельный объем пор, см³/г	0,2918	0,0024	0,0019	0,003	0,0064	2,2
Преобладающий диаметр пор, нм	0,639	0,002	0,003	0,007	0,014	2,2

Таблица 10. Аттестованные значения зависимости удельной адсорбции аргона при температуре жидкого аргона от относительного давления жидкого аргона P/P_o и их бюджет неопределенности

Table 10. The certified values of the dependency relation of specific argon sorption at the liquid argon temperature from the relative liquid argon pressure P/P_o and their uncertainty budget

№	P/P_o	$As, \text{см}^3/\text{г}$	$A, \text{моль/кг}$	$u_c, \text{см}^3/\text{г}$	$u_h, \text{см}^3/\text{г}$	$u_s, \text{см}^3/\text{г}$	$U, \text{см}^3/\text{г}$	$U(k=2), \text{моль/кг}$
1	$1,011 \cdot 10^{-6}$	0,233	0,0104	0,027	0,009	0,009	0,060	0,0027
2	$1,217 \cdot 10^{-6}$	0,353	0,0158	0,048	0,016	0,016	0,107	0,0048
3	$1,565 \cdot 10^{-6}$	0,492	0,0219	0,023	0,008	0,008	0,051	0,0023
4	$1,638 \cdot 10^{-6}$	0,489	0,0218	0,074	0,025	0,016	0,158	0,0071

Продолжение табл. 10
Continued tabl. 10

№	P/P_0	$As, \text{см}^3/\text{г}$	$A, \text{моль}/\text{кг}$	$u_c, \text{см}^3/\text{г}$	$u_n, \text{см}^3/\text{г}$	$u_s, \text{см}^3/\text{г}$	$U, \text{см}^3/\text{г}$	$U(k=2), \text{моль}/\text{кг}$
5	$2,019 \cdot 10^{-6}$	0,830	0,0370	0,041	0,032	0,048	0,141	0,0063
6	$2,622 \cdot 10^{-6}$	0,990	0,044	0,113	0,062	0,087	0,311	0,014
7	$3,418 \cdot 10^{-6}$	1,417	0,063	0,057	0,093	0,127	0,335	0,015
8	$4,419 \cdot 10^{-6}$	1,971	0,088	0,060	0,122	0,166	0,430	0,019
9	$5,750 \cdot 10^{-6}$	2,28	0,102	0,191	0,153	0,206	0,64	0,029
10	$7,531 \cdot 10^{-6}$	3,03	0,135	0,259	0,184	0,247	0,81	0,036
11	$9,854 \cdot 10^{-6}$	3,74	0,167	0,422	0,215	0,288	1,11	0,049
12	$1,292 \cdot 10^{-5}$	4,83	0,216	0,388	0,246	0,329	1,13	0,050
13	$1,699 \cdot 10^{-5}$	6,85	0,306	0,084	0,278	0,371	0,94	0,042
14	$2,227 \cdot 10^{-5}$	8,62	0,384	0,144	0,309	0,412	1,07	0,048
15	$2,908 \cdot 10^{-5}$	10,92	0,487	0,177	0,340	0,452	1,19	0,053
16	$3,802 \cdot 10^{-5}$	13,50	0,602	0,275	0,371	0,493	1,35	0,060
17	$4,891 \cdot 10^{-5}$	17,17	0,766	0,210	0,400	0,531	1,39	0,062
18	$6,306 \cdot 10^{-5}$	21,02	0,938	0,266	0,429	0,570	1,52	0,068
19	$8,057 \cdot 10^{-5}$	26,86	1,198	0,238	0,458	0,607	1,59	0,071
20	$1,028 \cdot 10^{-4}$	33,28	1,485	0,347	0,486	0,644	1,76	0,078
21	$1,308 \cdot 10^{-4}$	42,52	1,897	0,379	0,514	0,680	1,87	0,083
22	$1,684 \cdot 10^{-4}$	55,47	2,475	0,364	0,543	0,719	1,94	0,087
23	$2,124 \cdot 10^{-4}$	71,70	3,199	0,591	0,570	0,754	2,23	0,099
24	$3,433 \cdot 10^{-4}$	111,59	4,979	0,486	0,625	0,827	2,29	0,102
25	$4,347 \cdot 10^{-4}$	127,52	5,689	0,535	0,652	0,863	2,41	0,108
26	$5,414 \cdot 10^{-4}$	139,50	6,224	0,738	0,678	0,896	2,69	0,120
27	$6,855 \cdot 10^{-4}$	148,76	6,637	0,988	0,705	0,932	3,06	0,137
28	$8,707 \cdot 10^{-4}$	157,35	7,020	0,655	0,733	0,968	2,76	0,123
29	$1,096 \cdot 10^{-3}$	163,26	7,284	0,898	0,759	1,003	3,09	0,138
30	$1,393 \cdot 10^{-3}$	170,19	7,593	0,730	0,787	1,039	2,99	0,133
31	$2,251 \cdot 10^{-3}$	180,45	8,051	0,762	0,842	1,112	3,18	0,142
32	$3,613 \cdot 10^{-3}$	188,32	8,402	0,965	0,897	1,184	3,54	0,158
33	$4,571 \cdot 10^{-3}$	193,10	8,615	0,687	0,924	1,219	3,35	0,150

Окончание табл. 10
End of tabl. 10

№	P/P_o	$As, \text{см}^3/\text{г}$	$A, \text{моль}/\text{кг}$	$u_c, \text{см}^3/\text{г}$	$u_n, \text{см}^3/\text{г}$	$u_s, \text{см}^3/\text{г}$	$U, \text{см}^3/\text{г}$	$U(k=2), \text{моль}/\text{кг}$
34	$5,771 \cdot 10^{-3}$	195,24	8,711	0,957	0,951	1,255	3,68	0,164
35	$7,298 \cdot 10^{-3}$	197,93	8,831	0,972	0,978	1,290	3,78	0,169
36	$9,385 \cdot 10^{-3}$	201,65	8,997	0,914	1,007	1,329	3,80	0,170
37	$1,180 \cdot 10^{-2}$	203,36	9,073	0,971	1,034	1,363	3,93	0,176
38	$1,512 \cdot 10^{-2}$	205,75	9,179	0,844	1,062	1,401	3,90	0,174
39	$1,900 \cdot 10^{-2}$	207,60	9,262	0,860	1,089	1,436	3,99	0,178
40	$2,411 \cdot 10^{-2}$	210,14	9,375	0,928	1,116	1,472	4,13	0,184
41	$3,056 \cdot 10^{-2}$	212,13	9,464	0,913	1,144	1,508	4,20	0,187
42	$3,882 \cdot 10^{-2}$	213,88	9,542	0,924	1,171	1,544	4,29	0,192
43	$4,912 \cdot 10^{-2}$	215,60	9,619	0,911	1,198	1,580	4,36	0,195
44	$6,219 \cdot 10^{-2}$	217,37	9,698	0,920	1,226	1,615	4,45	0,199
45	$8,074 \cdot 10^{-2}$	220,13	9,821	0,932	1,256	1,655	4,55	0,203
46	$1,016 \cdot 10^{-1}$	222,47	9,926	0,910	1,282	1,690	4,62	0,206

методик соответствующих измерений, для испытаний СИ и СО в целях утверждения типа и для других видов метрологического контроля при соответствии его метрологических характеристик установленным требованиям.

Разработанный СО имеет прямую прослеживаемость к ГЭТ 210-2019 и зарегистрирован в Государственном реестре утвержденных типов стандартных образцов Российской Федерации под номером ГСО 10734-2015².

²ГСО 10734–2015 СО сорбционных свойств нанопористого цеолита (Zeolite СО УНИИМ) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Офиц. сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/389448>

На основе аттестованных значений удельной адсорбции аргона от относительного давления аргона возможно провести аттестацию интересующих величин (удельной поверхности, удельного объема и размера пор) с применением различных теорий, при этом отсутствует необходимость в проведении дополнительных экспериментальных исследований. В связи с этой особенностью, разработанный СО является универсальным.

Конфликт интересов

Автор является членом редакционной коллегии журнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sobina E. P. Development of alumina-based porosity reference materials for the mercury porosimetry method. In: Medvedevskikh S., Kremleva O., Vasil'eva I., Sobina E. (eds). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2018. Springer, Cham. 2020. pp. 91–106.
2. ГОСТ Р 56085–2014/ISO/TS80004–4:2011 Нанотехнологии. Часть 4. Материалы наноструктурированные. Термины и определения. М: Стандартинформ, 2014. 9 с.
3. ISO 15901–3:2007 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.
4. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 57 с.
5. РМГ 93–2015 ГСИ. Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2016. 27 с.
6. Р 50.2.058–2007. ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2008. 28 с.

7. ГОСТ 34100.3–2017 /ISO/IEC Guide 98–3:2008 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. М.: Стандартинформ, 2018. 118 с.
8. МИ 3300–2010. ГСИ. Рекомендации по подготовке, оформлению и рассмотрению материалов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа. Екатеринбург: ФГУП УНИИМ, 2010.

REFERENCE

1. Sobina E. P. Development of alumina-based porosity reference materials for the mercury porosimetry method. In: Medvedevskikh S., Kremleva O., Vasil'eva I., Sobina E. (eds). Reference Materials in Measurement and Technology. RMMT 2018. Springer, Cham. 2020. pp. 91–106.
2. GOST R56085–2014/ISO/TS80004–4: 2011 Nanotechnologies. Part 4. Nanostructured materials. Terms and definitions. Standartinform Publ., 2014. 9 p. (In Russ.).
3. ISO 15901–3:2007 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption – Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.
4. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Standartinform Publ., 2016. 57 p. (In Russ.).
5. RMG 93–2015 State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Standartinform Publ., 2016. 57 p. (In Russ.).
6. R.50.2.058-2007 State system for ensuring uniform measurement. Evaluation of certified values uncertainties of reference materials. Standartinform Publ., 2008. 28 p. (In Russ.).
7. ГОСТ 34100.3–2017 /ISO/IEC Guide 98–3:2008 Uncertainty of measurement. Part 3. Guide to the expression of uncertainty in measurement. Standartinform Publ., 2018. 118 p. (In Russ.).
8. MI 3300–2010. State system for ensuring uniform measurement. Recommendations on the preparation, design and review of test materials for reference materials for type approval. Ekaterinburg. UNIIM, 2010.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Собина Егор Павлович – канд. хим. наук, заместитель директора по инновациям, заведующий лабораторией метрологического обеспечения и nanoиндустрии Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева», член-корреспондент Метрологической академии.

Российская Федерация, 620075,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: sobina_egor@uniim.ru
Researcher ID: B-8577–2019

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Egor P. Sobina – PhD (Chem.), Deputy director for innovation, head of laboratory of metrological assurance and nanoindustry, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendeleev Institute for Metrology, corresponding member of the Russian Academy of Metrology.

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg, 620075,
Russian Federation
e-mail: sobina_egor@uniim.ru
Researcher ID: B-8577–2019

НОВЫЙ СТАНДАРТНЫЙ ОБРАЗЕЦ СОСТАВА ХЛОРБЕНЗОЛА ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ, ПОВЕРКИ И КАЛИБРОВКИ

© И. Ю. Ткаченко, А. Г. Будко, А. Ю. Михеева, А. И. Крылов

ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева»
(ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»),
г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: ti@b10.vniim.ru

Поступила в редакцию – 12 января 2020 г., после доработки – 25 февраля 2020 г.

Принята к публикации – 01 марта 2020 г.

Статья посвящена разработке стандартного образца состава хлорбензола, обеспечивающего метрологическую прослеживаемость результатов измерений к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208.

В работе рассмотрен косвенный метод определения чистоты исходного вещества, описаны основные этапы разработки стандартного образца и представлены результаты оценивания метрологических характеристик стандартного образца, в том числе исследования гомогенности и стабильности.

Стандартный образец состава хлорбензола имеет метрологические характеристики: массовая доля хлорбензола (от 993,0 до 999,8 мг/г); молярная доля хлорбензола (от 99,30 % до 99,98 %); относительная расширенная неопределенность аттестованных характеристик составляет 0,02 % (при $k = 2$).

Стандартный образец обеспечивает метрологическую прослеживаемость средств измерений и результатов измерений, предназначен для поверки, калибровки и градуировки.

Ключевые слова: хлорбензол, государственный первичный эталон, стандартный образец, метрологическая прослеживаемость, измерения, поверка, калибровка

Ссылка при цитировании:

Новый стандартный образец состава хлорбензола для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений, поверки и калибровки / И. Ю. Ткаченко [и др.] // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 1. С. 43–55. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-43-55.

For citation:

Tkachenko I. Y., Budko A. G., Mikheeva A. Y., Krylov A. I. The new certified reference material of chlorobenzene as a means of providing the metrological traceability for calibration and measurements. Measurement standards. Reference materials. 2020;16(1): 43–55. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-43-55 (In Russ.).

THE NEW CERTIFIED REFERENCE MATERIAL OF CHLOROBENZENE AS A MEANS OF PROVIDING THE METROLOGICAL TRACEABILITY FOR CALIBRATION AND MEASUREMENTS

© I. Y. Tkachenko, A. G. Budko, A. Y. Mikheeva, A. I. Krylov

D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM),
Sankt Petersburg, Russia
E-mail: ti@b10.vniim.ru

Received – 12 January, 2020. Revised – 25 February 2020.

Accepted for publication – 01 March, 2020.

The article is devoted to the development of a reference material of chlorobenzene composition, providing metrological traceability of measurement results to the State primary measurement standard of units of mass (molar) fraction and mass (molar) concentration of organic components in liquid and solid substances and materials based on liquid and gas chromatography-mass spectrometry with isotopic dilution and gravimetry GET 208-2014.

The paper considers an indirect method for determining the purity of the starting substance, describes the main stages of development of the reference material, and presents the results of the evaluation of the reference material metrological characteristics, including studies on homogeneity and stability.

The reference material of the composition of chlorobenzene has the following metrological characteristics: mass fraction of chlorobenzene (from 993.0 to 999.8 mg/g); molar fraction of chlorobenzene (from 99.30 % to 99.98 %); the expanded uncertainty of the certified characteristics is 0.02 % (at $k = 2$).

The reference material ensures metrological traceability to units of measuring instruments and measurement results, and is intended for verification, and calibration and graduations.

Keywords: chlorobenzene, state primary standard, certified reference material, metrological traceability, measurements, calibration

Введение

Хлорбензол – летучее органическое соединение, представляющее собой бесцветную жидкость с характерным запахом (миндалевидным или подобным запаху нафталиновых шариков и бензола) [1]. Хлорбензол свободно растворяется в липидах и различных органических растворителях, плохо растворим в воде [2, 3]. При взаимодействии с водой образует азеотропную смесь. Физико-химические свойства хлорбензола приведены в справочной литературе [4, 5]. Хлорбензол является важным продуктом органического синтеза, широко применяется при производстве пестицидов, фенола, дихлорбензолов и некоторых красителей. Хлорбензол используется в процессе синтеза поликарбонатов и часто содержится в полимере в остаточных количествах, может мигрировать в водную и воздушную среды из готовых изделий, а также поступать в окружающую среду в рамках технологических процессов.

Хлорбензол оказывает наркотическое действие, влияет на кровь и кроветворные органы, вызывает острые отравления и хронические интоксикации, обладает кумулятивным эффектом. Основное поступление хлорбензола в организм человека происходит через дыхательные пути, неповрежденные кожные покровы и желудочно-кишечный тракт путем употребления питьевой воды или пищи, загрязненных хлорбензолом. В соответствии с ГОСТ 12.1.005–88 [6] хлорбензол классифицируется как умеренно опасное вещество (3-й класс опасности). Предельно допустимая концентрация хлорбензола в воздухе рабочей зоны – 100/50 мг/м³, в атмосферном воздухе – 0,1/0,1 мг/м³ (в числителе – максимальная разовая, в знаменателе – среднесменная или среднесуточная) [6], в питьевой воде и воде водоемов хозяйственно-бытового пользования – 0,02 мг/дм³ [7].

Некоторые принятые в Российской Федерации методики (методы) измерений, требующие применения

стандартного образца состава хлорбензола (СО), представлены в табл. 1.

Таким образом, разработка стандартного образца состава хлорбензола безусловно актуальна для целей государственного экологического контроля, надзора в сфере защиты прав потребителей и бла-

гополучия человека, профпатологии и экологии человека, а также для обеспечения Технических регламентов Таможенного союза ТР ТС 005/2011 «О безопасности упаковки», ТР ТС 007/2011 «О безопасности продукции, предназначенной для детей и подростков», ТР ТС 008/2011 «О безопасности

Таблица 1. Методики измерений с использованием хлорбензола
Table 1. Methods by using Chlorobenzene

Наименование МИ	Метрологические характеристики МИ		Требования к СО
	Диапазон измерений	Границы от- носительной погрешности измерений, %	
ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционной трубки с последующей термодесорбцией и газохроматографическим анализом на капиллярных колонках. Часть 1. Отбор проб методом прокачки	0,0005–100 мг/м ³	25	Хлорбензол, для хроматографии
ГОСТ Р ИСО 16200-1-2007 Качество воздуха рабочей зоны. Отбор проб летучих органических соединений с последующей десорбцией растворителем и газохроматографическим анализом. Часть 1. Отбор проб методом прокачки	1–1000 мг/м ³	25	Хлорбензол, для хроматографии
МУК 4.1.1205–03 Газохроматографическое определение бензола, трихлорэтилена, толуола, тетрахлорэтилена, хлорбензола, этилбензола, м-, п-ксилолов, о-ксилола, стирола, изопропилбензола, о-хлортолуола и нафталина в воде	0,005–20 мг/дм ³	13,2	Хлорбензол по ГОСТ 646–84
МУК 4.1.739–99 Хромато-масс-спектрометрическое определение бензола, толуола, хлорбензола, этилбензола, о-ксилола, стирола в воде	0,005–2,0 мг/дм ³	20	Хлорбензол по ГОСТ 646–73
МУ 2776–83 Методические указания по фотометрическому измерению концентраций хлорбензола и бромбензола в воздухе рабочей зоны	2,5–100 мг/м ³	25	Хлорбензол по ГОСТ 13488–78*
МУК 4.1.598–96 Методические указания по газохроматографическому определению ароматических, серосодержащих, галогенсодержащих веществ, метанола, ацетона и ацетонитрила в атмосферном воздухе	0,001–0,05 мг/м ³	19,7	Хлорбензол по ГОСТ 646–73
МУ 2215–80 Методические указания на газохроматографическое определение бензола, хлорбензола, 1,2- и 1,4-дихлорбензола, 1,2,4-трихлорбензола, 1,2,4,5-тетрахлорбензола в воздухе промышленных предприятий	2,5–100 мг/м ³	20	Хлорбензол, для хроматографии

Окончание табл. 1
End of tabl. 1

Наименование МИ	Метрологические характеристики МИ		Требования к СО
	Диапазон измерений	Границы от- носительной погрешности измерений, %	
МУК 4.1.2114–06 Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (моча) газохроматографическим методом	0,044–2,0 мкг/см ³	16	ГСО 7142–95
МУК 4.1.2112–06 Определение массовой концентрации хлороформа, 1,2-дихлорэтана, тетрахлорметана, хлорбензола в биосредах (кровь) газохроматографическим методом	0,011–0,200 мкг/ см ³	15,4	ГСО 7142–95
ГОСТ 33342–2015 Нефть. Методы определения органического хлора	0–50 ppm	2 ppm (воспроизводи- мость)	ГСО 3308–85 или ГСО 7142–95
ГОСТ Р 52247–2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений	0–50 ppm	2 ppm (воспроизводи- мость)	ГСО 3308–85 или ГСО 7142–95

*ГОСТ отменен без замены, см. ИУС 8–1986

игрушек», ТР ТС 009/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты».

Отдельной крайне важной метрологической задачей является первичная и периодическая поверка и/или калибровка средств измерений (СИ). В соответствии с действующими нормативными документами проведение процедуры поверки анализаторов хлора в нефтепродуктах требует применения ГСО 7142–95 СО состава хлорбензола [8–13]. На текущий момент, согласно данным Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, выпуск данного СО прекращен, при этом аналогичные коммерчески доступные продукты также отсутствуют. В сложившихся обстоятельствах очевидно, что разработка СО состава хлорбензола является необходимым условием функционирования существующей системы обеспечения единства измерений.

В соответствии с международным соглашением CIPM MRA [14] обеспечение единства измерений реализуется посредством сличений национальных эталонов соответствующих единиц величин. В Российской Федерации решение данной задачи в области органического анализа находится в сфере компетенции и применения Государственного первичного эталона

ГЭТ 208¹, который предназначен для воспроизведения, хранения и передачи единиц величин содержания органических компонентов [15]. Важно заметить, что в области органического анализа формирование цепочек метрологической прослеживаемости начинается с чистых органических веществ с аттестованным значением массовой (молярной) доли основного компонента. Например, в нашем случае, с хлорбензола.

Экспериментальная часть

Все аналитические измерения в рамках аттестации чистого вещества хлорбензола были выполнены на оборудовании, включенном в состав ГЭТ 208 [16].

Для характеристики материала СО использовали традиционный, международно признанный косвенный метод определения чистоты органических соединений – метод «массового баланса», который предполагает измерение

¹ГЭТ 208-2014. 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 // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397896>

в чистом органическом веществе содержания четырех вероятных групп примесей (родственные соединения, летучие органические соединения, нелетучие вещества и вода) и последующий расчет массовой доли основного компонента по формуле «100% минус сумма примесей» [17–18]. Данный метод рекомендован Консультативным комитетом по количеству вещества Международного комитета мер и весов (CIPM CCQM)² и успешно реализуется национальными метрологическими институтами разных стран [11–12], в том числе ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.

В качестве материала для разрабатываемого СО использовали чистое органическое вещество – хлорбензол по ТУ 2631-028-44493179-99 (массовая доля основного компонента – 99,9%), страна происхождения – Россия.

Идентификация основного компонента была выполнена методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии (ГХ/МС) с использованием библиотеки масс-спектров NIST 14 и хроматографических индексов удерживания.

Определение массовой доли примесей родственных соединений (РС) и летучих органических соединений (ЛОС) было выполнено методом ГХ/МС. Условия выполнения измерений представлены в табл. 2.

²Bureau International des Poids et Mesures, BIPM – <http://www.bipm.org/en/about-us>

Определение массовой доли примесей нелетучих соединений (НС) было выполнено методами термogrавиметрии (ТГА) и гравиметрии. Условия выполнения измерений методом ТГА приведены в табл. 3. Взвешивание выполняли на весах электронных специального класса точности GH-252.

Содержание воды в образце хлорбензола определяли методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру на установке Mettler Toledo C30 с использованием базовых настроек прибора.

Работы по созданию стандартного образца состава хлорбензола (ХЛБ-ВНИИМ) были выполнены в соответствии с ГОСТ Р ISO Guide 34–2014³ [21], ГОСТ 8.315–97 «Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения» [22].

³ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева» имеет:

– Свидетельство о признании системы менеджмента качества в соответствии со стандартом ISO 17034 (Свидетельство QSF-R63 от 02.10.2019 Форума качества KOOMET);

– Свидетельство о признании системы менеджмента качества в соответствии со стандартом ИСО/МЭК 17025 (Свидетельство QSF-R39 от 27.08.2015 Форума качества KOOMET) и аккредитован в соответствии с Федеральным законом «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» от 28.12.2013 № 412-ФЗ.

Таблица 2. Условия выполнения измерений содержания примесей РС и ЛОС методом ГХ/МС

Table 2. Measurement conditions for related structure impurities (RSs) and volatile organic compounds (VOCs) by GC/MS

Хроматограф Agilent 7890B	
Колонка	HP5-MS, 30 m×0,25 mmID×0,25 µm df
Температура инжектора	280 °C
Расход газа-носителя (гелий) в режиме постоянного потока (Constant Flow)	1 см ³ /мин
Режим газа-носителя	Постоянный поток (ConstantFlow)
Режим ввода пробы	С делением потока 1/50 (Split 1/50)
Температурная программа термостата колонки	40 °C (5 мин) – 10 °C/мин – 280 °C (35 мин)
Задержка на выход растворителя	без задержки
Объем пробы	1 мм ³
Масс-спектрометр Agilent 5977B	
Температура ионного источника	230 °C
Температура квадруполя	150 °C
Энергия ионизирующих электронов	70 Эв
Режим регистрации	TIC m/z 33–550

Таблица 3. Условия выполнения измерений содержания НС методом ТГА
Table 3. Measurement conditions for non-volatile compounds by TGA

Система синхронного термического анализа NETZCH Jupiter 449 F5	
Газ продувочный	воздух
Газ защитный	воздух
Скорость продувочного газа см ³ /мин	80
Скорость защитного газа см ³ /мин	40
Начальная температура печи, °C	25
Выдержка при начальной температуре печи, мин	–
Скорость нагрева, °C/мин	15
Конечная температура печи, °C	110
Выдержка при конечной температуре печи, мин	30
Скорость охлаждения, °C/мин	40
Материал тигля	Платина, корунд
Объем тигля, см ³	Не менее 0,2
Масса пробы, мг	130–180

Результаты исследования и их обсуждение

1. Характеризация чистого вещества хлорбензола

Идентичность основного компонента была подтверждена методом ГХ/МС на основании данных библиотеки масс-спектров NIST 14, в качестве подтверждающей информации использовались значения хроматографических индексов удерживания. Масс-спектр материала СО и соответствующий библиотечный масс-спектр представлены на рис. 1.

Совпадение масс-спектра аттестуемого вещества с библиотечным масс-спектром составило 93 %, что полностью соответствует критерию надежной идентификации.

В соответствии с основными физико-химическими свойствами хлорбензол относится к группе органических соединений, пригодных к очистке методом перегонки (возгонки), что позволяет выполнять определение примесей РС и ЛОС в рамках одного аналитического метода ГХ/МС.

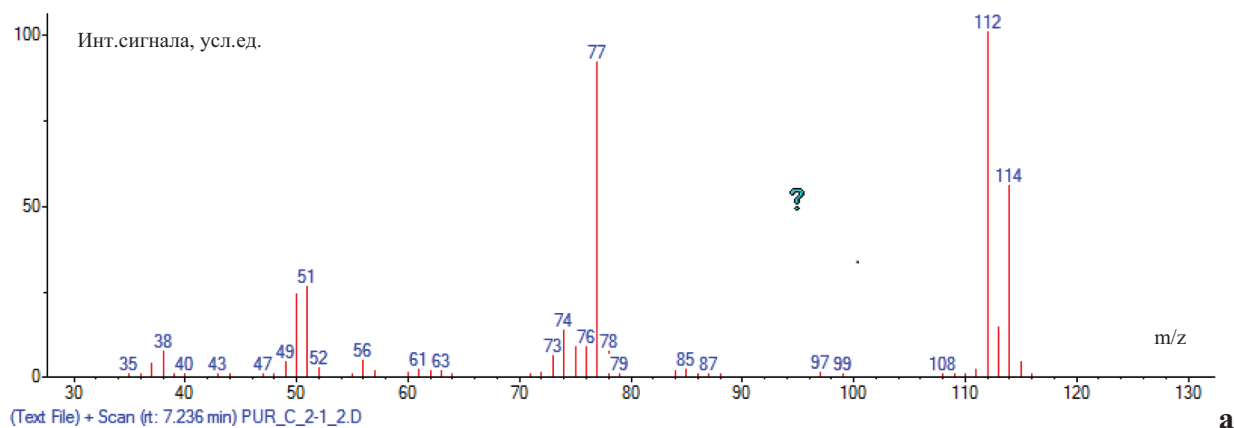
Пример типичной масс-хроматограммы хлорбензола представлен на рис. 2.

В результате исследований были обнаружены пять примесных компонентов ЛОС и РС: бензол, толуол, 1,3-дихлорбензол, 1,4-дихлорбензол и 1,2-дихлорбензол. Предварительные измерения содержания приме-

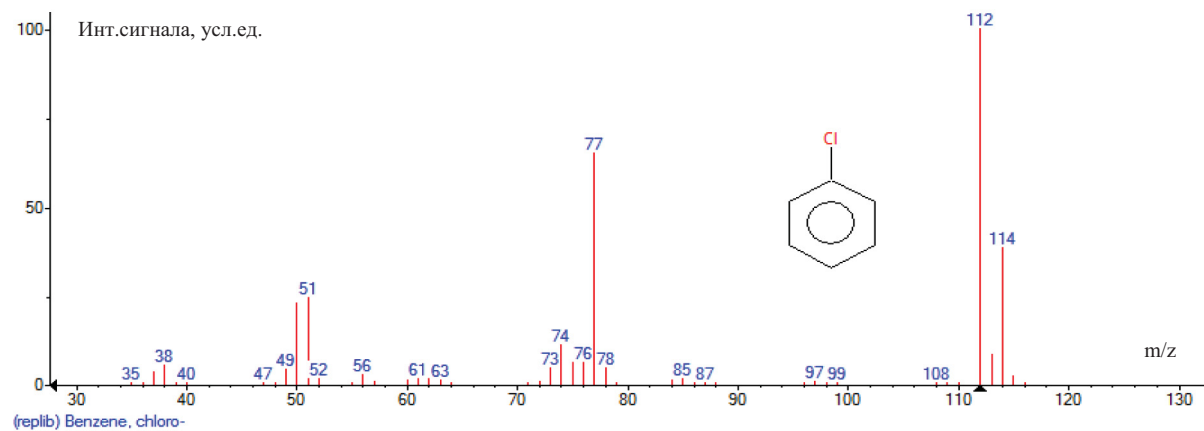
сей РС и ЛОС для определения диапазона построения градуировочных характеристик были выполнены методом нормализации. Высокоточные измерения примесей РС и ЛОС выполнены методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали орто-фтортолуол. В качестве стандартов были выбраны: для бензола – бензол, для толуола – толуол, для изомерных дихлорбензолов – 1,2-дихлорбензол. Точечные градуировочные характеристики были построены в соответствии с ожидаемым количеством обнаруженных примесей.

Содержание примесей НС измерено методом ТГА. Метод основан на испарении навески хлорбензола в условиях контролируемого нагрева образца в токе инертного газа и измерении массы навески после завершения анализа. В качестве альтернативного был использован гравиметрический метод. Для этого навеску хлорбензола упаривали при температуре 250 °C и атмосферном давлении, что гарантировало исчерпывающее удаление воды и ЛОС. Навеску взвешивали до и после упаривания на весах специального класса точности.

Обобщенные результаты измерений массовой доли примесных компонентов в чистом органическом веществе хлорбензоле (по группам примесей и суммарно) представлены в табл. 5.



а



б

Рис. 1. Масс-спектры: аттестуемого вещества (а), хлорбензола из библиотеки масс-спектров NIST 14 (б)

Fig. 1. Mass spectra: pretender (а), Chlorobenzene from the NIST 14 (б)

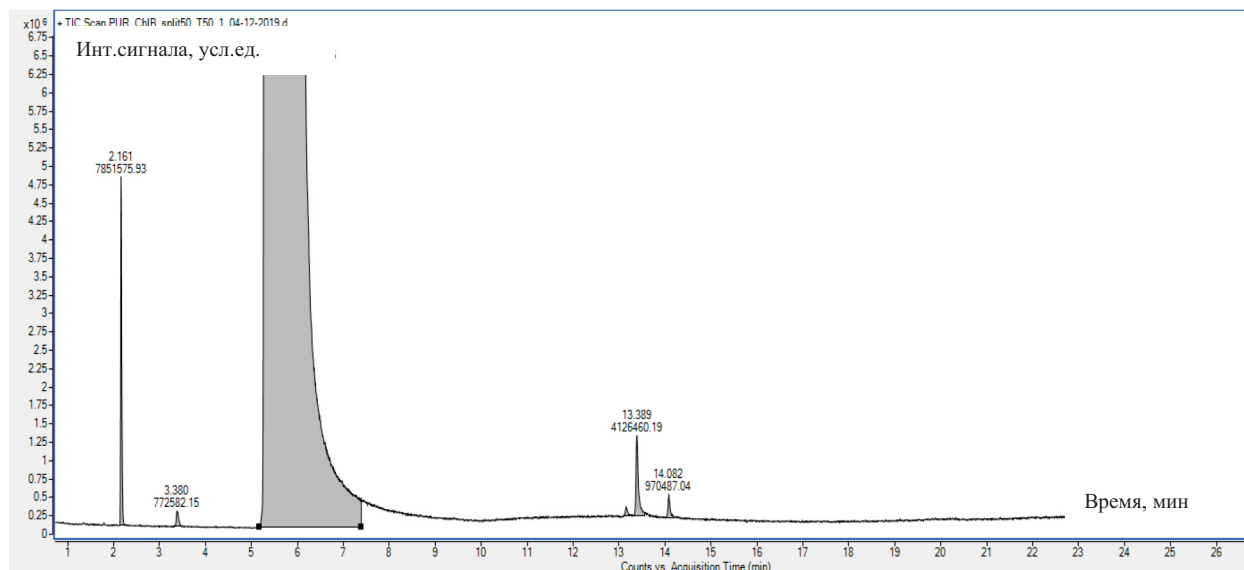


Рис. 2. Масс-хроматограмма хлорбензола: 2,16 – бензол; 3,38 – толуол; 6,05 – хлорбензол; 13,14 – 1,3-дихлорбензол; 13,39 – 1,4-дихлорбензол; 14,08 – 1,2-дихлорбензол

Fig. 2. Mass-chromatogram of Chlorobenzene: 2,16 – Benzene; 3,38 – Toluene; 6,05 – Chlorobenzene; 13,14 – 1,3- Dichlorobenzene; 13,39 – 1,4- Dichlorobenzene; 14,08 – 1,2- Dichlorobenzene

Таблица 5. Результаты измерений массовой доли примесей в хлорбензоле

Измеряемая величина	Значение массовой доли примеси (суммарно), мг/г	Стандартная неопределенность, мг/г
Массовая доля примесей РС и ЛОС (суммарно), $w_{I(PC+ЛОС)i}$	0,192	0,037
Массовая доля примесей НС, $w_{2(НС)}$	менее 0,005	*
Массовая доля примеси воды, $w_{3(H_2O)}$	0,091	0,003

* Значение стандартной неопределенности от измерения массовой доли примеси НС при расчете суммарной стандартной неопределенности было принято равным 0.003 мг/г.

Массовую долю основного компонента, w_B , вычисляли методом «массового баланса» по формуле

$$w_B = 1000 - \sum_{n=1}^3 \sum_{i=1}^{k_n} w_{ni}, \quad (1)$$

где w_B – массовая доля основного компонента В в чистом органическом веществе, мг/г;

w_{ni} – массовая доля i -го примесного компонента в n -ой группе примесей, мг/г;

n – количество групп примесей (3);

k_n – количество компонентов в n -ой группе (от 1 до 5);

$$\sum_{n=1}^3 \sum_{i=1}^{k_n} w_{ni}$$
 – сумма массовых долей примесных компонентов всех групп, вычисляемая по формуле

$$\sum_{n=1}^3 \sum_{i=1}^{k_n} w_n i = \sum_{i=1}^{k_1} w_{1(PC+JOC)_i} + w_{2(HC)} + w_{3(H;Q)}, \quad (2)$$

где $w_{(PC+ЛОС)i}$ – массовая доля i -го примесного компонента ЛОС и/или РС, мг/г;

$w_{2(\text{HC})}$ – массовая доля нелетучих примесей, мг/г;

 $W_{3(H_2O)}$ – массовая доля воды, мг/г.

Массовая доля основного компонента составила $w_p = (1000 - 0,283) = 999,717$ мг/г.

Суммарную стандартную неопределенность результатов измерений массовой доли хлорбензола u_w (в мг/г) оценивали по формуле

$$u_w = \sqrt{u(w_{\text{PC+JOC}})^2 + u(w_{\text{HC}})^2 + u(w_{\text{H}_2\text{O}})^2}, \quad (3)$$

где $u(w_{\text{PC+ЛОС}})$ – стандартная неопределенность измерения массовой доли РС и ЛОС, мг/г;

$u(w_{\text{H}_2\text{O}})$ – стандартная неопределенность измерения массовой доли воды, мг/г;

$u(w_{\text{HC}})$ – стандартная неопределенность измерения массовой доли нелетучих соединений, мг/г.

Расчет молярной доли основного компонента выполняли по формуле

$$x_R = 100 - \sum_{n=1}^2 \sum_{i=l}^{k_n} x_{ni}, \quad (4)$$

где x_B – молярная доля основного компонента В в чистом органическом веществе, %;

x_{ni} – молярная доля i -го примесного компонента в n -ой группе примесей, %;

n – количество групп примесей (2);

k_n – количество компонентов в n -ой группе (от 1 до 5).

Молярную долю примесей (суммарно) в хлорбензо-
ле вычисляли по формуле

$$\sum_{n=1}^2 \sum_{i=1}^{k_n} x_{ni} = \sum_{i=1}^{k_1} x_{1(PC+\text{ЛЮС})_i} + x_{2(H_2O)_i}, \quad (5)$$

где $x_{1(PC+ЛОС)i}$ – молярная доля i -го примесного компонента ЛОС и РС, %;

 $x_{2(H_2O)}$ – молярная доля воды, %.

Результаты характеристики чистого вещества хлорбензола приведены в табл. 6.

2. Исследование однородности материала
СО и оценивание стандартной неопределенности
от неоднородности

Оценивание стандартной неопределенности от неоднородности материала СО по показателям «массовая доля РС и ЛОС» и «массовая доля воды» проводили одновременно с определением аттестованного значения. Дизайн эксперимента был составлен в соответствии со схемой однофакторного дисперсионного анализа ANOVA [17, 18].

Значение стандартной неопределенности от неоднородности СО составило $u_h = 0,005$ мг/г, значение относительной стандартной неопределенности от неоднородности материала СО составило 0,0005 %. По результатам исследований сделан вывод о том, что статистически значимого изменения за период исследования однородности не обнаружено, партия СО признана однородной ($F < F_{кр}$).

3. Исследование стабильности материала CO и оценивание стандартной неопределенности от нестабильности

Таблица 6. Результаты характеристики чистого вещества хлорбензола
Table 6. Characterization of pure substance Chlorobenzene

Наименование вещества	Хлорбензол
Массовая доля основного компонента, мг/г	999,72 ± 0,10
Массовая доля воды, мг/г	0,091 ± 0,006
Массовая доля примеси нелетучих соединений, мг/г	< 0,005
Массовая доля примеси летучих органических соединений и родственных соединений (суммарно), мг/г	0,192 ± 0,074
Молярная доля основного компонента, %	99,918 ± 0,011

Для установления срока годности СО, условий его хранения и применения, а также стандартной неопределенности от долговременной нестабильности использовали метод ускоренного старения (изохронный метод). Для расчета времени старения (τ , сут) использовали уравнение Вант-Гоффа [19]

$$\tau = \frac{T}{2^{\frac{t-t_0}{10}}}, \quad (6)$$

где T – назначаемый срок годности СО, сутки; t_0 – температура хранения СО, °C; t – критическая температура испытания материала СО, °C.

В качестве индикаторов нестабильности материала СО приняли те же показатели, что и при исследовании однородности. Результаты измерений массовой доли РС и ЛОС и массовой доли воды, полученные при оценивании неопределенности от долговременной нестабильности, были обработаны методом линейной

аппроксимации [20]. Полученные данные представлены в табл. 7 и 8, а также на рис. 3 и 4 в графическом виде.

По результатам исследований установлен срок годности СО 3 года.

4. Результаты аттестации (сертификации) СО состава хлорбензола

Суммарную стандартную и расширенную неопределенность аттестованного (сертифицированного) значения СО состава хлорбензола рассчитывали по формулам общего вида

$$u_{w_B} = \sqrt{u_{char}^2 + u_h^2 + u_{stab}^2} \quad (7)$$

и

$$U = 2 \times u_{w_B}, \quad (8)$$

где u_{w_B} – суммарная стандартная неопределенность аттестованного значения, %;

U – расширенная неопределенность от способа аттестации СО, % (при $k = 2$);

Таблица 7. Результаты оценивания стандартной неопределенности от нестабильности СО (сумма примесей ЛОС и РС, мг/г)

Table 7. Stability assessment (the sum of VOCs and RSs, mg/g)

№	Старение T , сутки	$d = w_{ii} - w_{0i}$	d^2	$d^2/2$	Sr	$d_i * t_i$	t_i^2	Sa
1	1	0,0035697	$1,27 \cdot 10^{-5}$	$6,37 \cdot 10^{-5}$	0,005	0,00357	1	0,00012
2	6	0,0056433	$3,18 \cdot 10^{-5}$	$1,59 \cdot 10^{-5}$		0,0339	36	
3	11	0,0108823	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-5}$		0,1197	121	
4	16	0,0094185	$8,87 \cdot 10^{-5}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$		0,1507	256	
5	21	0,0003659	$1,34 \cdot 10^{-7}$	$6,69 \cdot 10^{-8}$		0,00768	441	
6	26	0,0028291	$8,00 \cdot 10^{-6}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$		0,07356	676	
счет	6		сумма	$1,30 \cdot 10^{-4}$	сумма	0,38907	1531	

Таблица 8. Результаты оценивания стандартной неопределенности от нестабильности СО (примесь воды, мг/г)

Table 8. Stability assessment (water, mg/g)

№	Старение Т, сутки	$d=w_{li}-w_{oi}$	d^2	$d^2/2$	Sr	d_i*t_i	t_i^2	Sa
1	1	0,0013	$1,69\cdot 10^{-6}$	$8,45\cdot 10^{-7}$	0,011	0,0013	1	0,00027
2	6	0,0157	$2,46\cdot 10^{-4}$	$1,23\cdot 10^{-4}$		0,0942	36	
3	11	0,023	$5,29\cdot 10^{-4}$	$2,65\cdot 10^{-4}$		0,2530	121	
4	16	0,0025	$6,25\cdot 10^{-6}$	$3,13\cdot 10^{-6}$		0,04	256	
5	21	0,0012	$1,44\cdot 10^{-6}$	$7,20\cdot 10^{-7}$		0,0252	441	
6	26	0,0189	$3,57\cdot 10^{-4}$	$1,79\cdot 10^{-4}$		0,4914	676	
счет	6		сумма	$5,71\cdot 10^{-4}$	сумма	0,9051	1531	

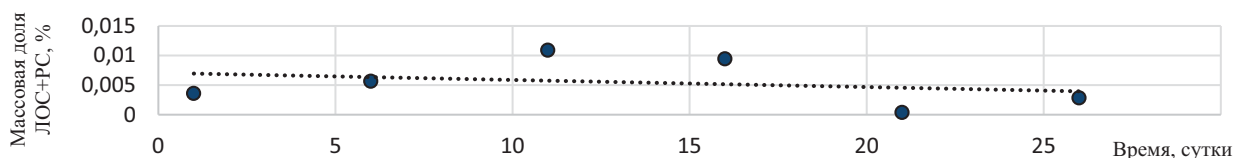


Рис. 3. Результаты исследования долговременной стабильности для СО состава хлорбензола по величине массовой доли суммы РС и ЛОС

Fig. 3. The long-term stability profile of RSs and VOC in Chlorbenzene

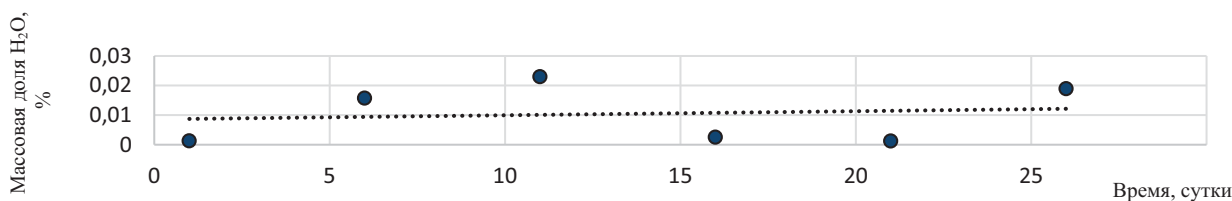


Рис. 4. Результаты исследования долговременной стабильности для СО состава хлорбензола по величине массовой доли воды

Fig. 4. The long-term stability profile of water in Chlorbenzene

u_{char} – стандартная неопределенность от способа аттестации (характеризации) СО, %;

u_h – стандартная неопределенность от неоднородности СО, %;

u_{stab} – стандартная неопределенность от нестабильности СО, %.

Нормированные метрологические характеристики разработанного СО приведены в табл. 9.

Заключение

С применением ГЭТ 208 был выполнен полный комплекс исследований чистого органического вещества

хлорбензола, а также проведены разработка и испытания СО состава хлорбензола в целях утверждения типа. Новый тип СО состава хлорбензола будет коммерчески доступен для российских и зарубежных пользователей после утверждения и внесения в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (ФИФ ОЕИ) во втором квартале 2020 г.

Разработанный СО обеспечивает метрологическую прослеживаемость результатов измерений, калибровки и поверки к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной) доли и массовой (моляр-

Таблица 9. Нормированные метрологические характеристики СО

Table 9. Standardized metrological characteristics of CRM

Индекс СО	Наименование аттестуемой характеристики, ед. изм.	Интервал допускаемых аттестованных значений	Относительная расширенная неопределенность аттестованного значения СО при $k = 2$, %
Хлб-ВНИИМ	молярная доля хлорбензола, %	99,30–99,98	0,02
	массовая доля хлорбензола, мг/г	993,0–999,8	0,02

*Соответствует границам допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО $\pm \delta$ (в %) при $P = 0,95$

ной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии ГЭТ 208 и единицам СИ.

Вклад соавторов

Ткаченко И. Ю.: определение замысла и методологии статьи, сбор и анализ литературных данных, критический анализ экспериментальных данных, изготовление СО, подготовка комплекта документов по разработке

и испытаниям СО, подготовка первоначального варианта и доработка текста статьи.

Будко А. Г.: сбор литературных данных, разработка СО, получение, анализ и обработка экспериментальных данных, перевод на английский язык.

Михеева А. Ю.: разработка дизайна экспериментальных исследований, испытания СО, редакция текста статьи, перевод на английский язык.

Крылов А. И.: формирование концепции работы и постановка исследований, критический анализ результатов и редактирование материалов статьи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование международного опыта выполнения измерений в области определения массовой концентрации хлорбензола в водных и воздушной средах и разработка на этой основе методики определения уровня миграции, выраженного в единицах массовой концентрации, в водные и воздушную среды хлорбензола, содержащегося в изделиях из поликарбоната, в целях применения и исполнения требований технических регламентов евразийского экономического союза и осуществления оценки соответствия объектов технического регулирования требованиям, установленным к данному показателю в технических регламентах Евразийского экономического союза: Отчет о НИР (промежуточ., этап 1) / ГП НПЦГ: Сычик С. И.; Ивашкевич Л. С. [и др.]. Минск. 108 с. Библиогр.: 119 с. Договор № Н-16/48 от 18 июня 2019 //ЕЭК [официальный сайт] URL: <http://www.eurasiancommission.org/ru/NIR/Lists/List/Attachments/269/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B5%D0%B7%D0%BE%D0%BB%20%D0%9E%D1%82%D1%87%D0%B5%D1%82%201%20%D1%8D%D1%82%D0%B0%D0%BF.pdf>.
2. Тоня В. А., Столянова А. Г., Островская Е. Г., Дерикот И. В., Тихонова Т. В., Севастьянова Т. А., Просенюк С. Н. Актуальные проблемы санитарно-гигиенической оценки полимерных материалов для упаковки пищевых продуктов // Актуальные проблемы транспортной медицины. 2006. No 1(3). С. 128–133.
3. Chlorobenzene // Pubchem [сайт] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7964>.
4. Большой энциклопедический словарь. Химия. М.: Научное издательство «Большая Российская Энциклопедия», 2000. 1456 с.
5. Рабинович В. А., Хавин З. Я., Сажин Б. И. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.
6. ГОСТ 12.1.005–88 Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. М.: Стандартинформ, 2008. 49 с.
7. Ошин Л. А., Трегер Ю. А., Моцарев Г. В. и др. Промышленные хлорорганические продукты / Л. А. Ошин [и др.] // Справочник. под ред. Л. А. Ошина. М.: Химия, 1978. 654 с.
8. МП 02-241-2018 Анализаторы общего содержания серы и хлора ТС ОХ-300. Методика поверки. ФГУП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2018.
9. МП 242-2010-2016 Анализаторы серы, азота и хлора серий 6000, 7000. Методика поверки. ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2018.
10. МП 242-1958-2016 Анализаторы хлора CLORA, CLORA 2XP. Методика поверки.
11. МП 242-1491-2013 Анализаторы хлора в нефти и нефтепродуктах MultiEA 5000. Методика поверки. ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2018.
12. МП 242-1314-2012 Анализаторы хлора, серы и азота универсальные модели TOX-100, NSX-2100H, NSX-2100V. Методика поверки. ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева», 2018.
13. МП 113-241-2009 Анализатор хлора CLORA. Методика поверки. ФГУП «ВНИИМ», 2009 г.

14. The CIPM MRA: 2005 Interpretation document. CIPM 2005–06 V4. August 2018. Available at: <https://www.bipm.org/utis/common/documents/CIPM-MRA/CIPM-MRA-Interpretation-Documents.pdf>.
15. Joint BIPM, OIML, ILAC and ISO declaration on metrological traceability. 13 November 2018. Available at: https://www.bipm.org/en/worldwide-metrology/bipm-oiml-ilac-iso_joint_declaration.html.
16. Westwood S. et al. Final report on key comparison CCQM-K55.C (L-(+)-valine): characterization of organic substances for chemical purity. *Metrologia* 2014;51(Tech Suppl):08010.
17. Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds / S. Westwood et al. // *Anal. Chem.*, 2013. Vol. 85, no 6, pp. 3118–3126. <http://dx.doi.org/10.1021/ac303329k>
18. Duewer D. L., Parris R. M. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. NIST SP – 1012. 2004. 55 p. URL: <https://archive.org/details/approachtometrol1012duew/page/12/mode/2up>.
19. ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 57 с.
20. PMG 93–2015 ГСИ. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2011.
21. ГОСТ ISO Guide 34–2014 Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.
22. ГОСТ 8.315–97 ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения (с Изменением N1). М.: Стандартинформ, 2015. 40 с.

REFERENCE

1. Ivashkevich L. S. et al. The study of international experience in measuring the mass concentration of chlorobenzene in aqueous and air environments and the development on this basis of a methodology for determining the level of migration, expressed in units of mass concentration, in the water and air environments of chlorobenzene contained in polycarbonate products, for use and execution the requirements of the technical regulations of the Eurasian Economic Union and the assessment of compliance of technical regulation facilities with the requirements established to this indicator in the technical regulations of the Eurasian Economic Union: research report. Minsk, GP NPCG, 2019, 119 pp. Available at: <http://www.eurasiancommission.org/ru/NIR/Lists/List/Attachments/269/%D0%A5%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%B1%D0%B5%D0%B7%D0%BE%D0%BB%20%D0%9E%D1%82%D1%87%D0%B5%D1%82%201%20%D1%8D%D1%82%D0%B0%D0%BF.pdf>.
2. Tonia V. A. et al. Urgent problems of the sanitary-and-hygienic estimation of polymeric materials for packing foodstuff. Actual problems of transport medicine 2006;1(3):128–133. (In Russ.).
3. Chlorobenzene. Pubchem. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/7964>.
4. Bol'shoj jenciklopedicheskij slovar'. Himija. [Great Encyclopedic Dictionary. Chemistry]. Moscow. Scientific publishing house «Big Russian Encyclopedia», 2000. 1456 p. (In Russ.).
5. Rabinovich V. A., Havin Z. Ja., Sazhin B. I. Kratkij himicheskij spravochnik [Brief chemical reference]. Leningrad. Chemistry, 1991. 432 p. (In Russ.).
6. GOST 12.1.005–88 Occupational safety standards system. General sanitary requirements for working zone air. Standartinform Publ., Moscow, 2008. 49 p. (In Russ.).
7. Oshin L. A., Treger Ju. A., Mocarev G. V. et al. Promyshlennye hlororganicheskie produkty [Industrial organochlorine products]. In Oshin L. A. (eds). Directory. Moscow, 1978, 654 p. (In Russ.).
8. MP 02-241-2018 Analizatory obshhego soedержaniya sery i hlora TS OX-300. Metodika poverki [Analyzers of total sulfur and chlorine content TS OX-300. Verification technique]. VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 2018. (In Russ.).
9. MP 242-2010-2016 Analizatory sery, azota i hlora serij 6000, 7000. Metodika poverki [Sulfur, nitrogen and chlorine analyzers of the 6000, 7000 series. Verification method]. VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 2018. (In Russ.).
10. MP 242-1958-2016 Analizatory hlora CLORA, CLORA 2XP. Metodika poverki [Chlorine analyzers CLORA, CLORA 2XP. Verification Method]. (In Russ.).
11. MP 242-1491-2013 Analizatory hlora v nefti i nefteproduktah MultiEA 5000. Metodika poverki [Chlorine analyzers in petroleum and petroleum products MultiEA 5000. Verification method]. VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 2018. (In Russ.).
12. MP 242-1314-2012 Analizatory hlora, sery i azota universal'nye modeli TOX-100, NSX-2100H, NSX-2100V. Metodika poverki [Chlorine, sulfur and nitrogen analyzers universal models TOX-100, NSX-2100H, NSX-2100V. Verification technique]. VNIIM im. D. I. Mendeleeva, 2018. (In Russ.).
13. MP 113-241-2009 Analizator hlora CLORA. Metodika poverki [CLORA chlorine analyzer. Verification technique]. VNIIM, 2009. (In Russ.).
14. The CIPM MRA: 2005 Interpretation document. CIPM 2005–06 V4. August 2018. Available at: <https://www.bipm.org/utis/common/documents/CIPM-MRA/CIPM-MRA-Interpretation-Documents.pdf>.
15. Joint BIPM, OIML, ILAC and ISO declaration on metrological traceability. 13 November 2018. Available at: https://www.bipm.org/en/worldwide-metrology/bipm-oiml-ilac-iso_joint_declaration.html.
16. Westwood S. et al. Final report on key comparison CCQM-K55.C (L-(+)-valine): characterization of organic substances for chemical purity. *Metrologia* 2014;51(Tech Suppl):08010.
17. Westwood S., Choteau T., Daireaux A., Josephs R. D., Wielgosz R. I., Mass balance method for the SI value assignment of the purity of organic compounds. *Anal. Chem.*, 2013;85(6):3118–3126. <http://dx.doi.org/10.1021/ac303329k>

18. Duewer D. L., Parris R. M. An approach to the metrologically sound traceable assessment of the chemical purity of organic reference materials. NIST SP – 1012. 2004. 55 p. URL: <https://archive.org/details/approachtometrol1012duew/page/12/mode/2up>.
19. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Standartinform Publ., 2016. 57 p. (In Russ.).
20. RMG 93–2015 State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Standartinform Publ., 2011. (In Russ.).
21. GOST ISO Guide 34–2014 General requirements for the competence of reference material producers. Standartinform, Moscow, 2015. (In Russ.).
22. GOST 8.315–97 State system for ensuring the uniformity of measurements. Certified reference materials of composition and properties of substances and materials. Basic principles. Standartinform, Moscow, 2015. 40 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ткаченко Ирина Юрьевна – ведущий инженер научно-исследовательского отдела Госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: ti@b10.vniim.ru

Будко Александра Германовна – научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: aa@b10.vniim.ru
ORCID 0000-0002-4288-2916
ResearcherID O-8550–2018

Михеева Алена Юрьевна – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского отдела госэталонов в области органического и неорганического анализа ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID B-6506–2019

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

Российская Федерация, 190005,
г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19.
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Irina Yu. Tkachenko – leading engineer, scientific and research department of state standards in organic and inorganic analysis sphere, D. I. Mendeleyev Institute for Metrology, (VNIIM).

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg
190005, Russian Federation
e-mail: ti@b10.vniim.ru

Alexandra G. Budko – researcher of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM).

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg
190005, Russian Federation
e-mail: aa@b10.vniim.ru
ORCID 0000-0002-4288-2916
ResearcherID O-8550–2018

Alena Y. Mikheeva – PhD (Chem.), leading researcher, research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis D. I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM).

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg
190005, Russian Federation
e-mail: may@b10.vniim.ru
ResearcherID B-6506–2019

Anatoliy I. Krylov – Dr. Sci. (Chem.), head of the Head of the research department of state standards in the field of organic and inorganic analysis D. I. Mendeleyev Institute for Metrology.

19 Moskovskiy ave., St. Petersburg
190005, Russian Federation
e-mail: akrylov@b10.vniim.ru

■ СЛИЧЕНИЯ / COMPARISONS

DOI: 10.20915/2687-0886-2020-16-1-57-66

УДК 006.91:543.06: 663.5

МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ КРЕПОСТИ ВОДКИ

© Горяева Л. И., Фаткулина Э. К., Щукина Е. П.

УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»,
г. Екатеринбург, Российская Федерация
e-mail: ShchukinaEP@uniim.ru

Поступила в редакцию – 24 декабря 2019 г., после доработки – 05 марта 2020 г.

Принята к публикации – 10 марта 2020 г.

В статье приведен анализ показателей точности измерений крепости водки, выполняемых различными методами по ГОСТ 32035–2013 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа. Описаны результаты двух раундов межлабораторных сличительных испытаний по определению крепости водки, проведенных с целью проверки квалификации аккредитованных испытательных лабораторий.

Приведены сведения о разработке ГСО 11142–2018 стандартного образца объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2), аттестованного на объемную долю этанола в водном растворе, экземпляры которого были использованы при проведении межлабораторных сличений. Сделан вывод об удовлетворительном качестве измерений крепости водки в аккредитованных лабораториях.

Ключевые слова: водка, крепость водки, методы измерений крепости, межлабораторные сличительные испытания, стандартный образец, пределы погрешности результатов измерений

Ссылка при цитировании:

Горяева Л. И., Фаткулина Э. К., Щукина Е. П. Межлабораторные сличительные испытания по определению крепости водки // Эталоны. Стандартные образцы. 2020. Т. 16. № 1. С. 57–66. DOI 10.20915/2687-0886-2018-16-1-57-66.

For citation:

Goryaeva L. I., Fatkulina E. K., Shchukina E. P. Interlaboratory comparisons on determining of alcohol by volume (abv) in vodka Measurement standards. Reference materials. 2020;16(1): 57–66. DOI 10.20915/2687-0886-2020-16-1-57-66 (In Russ.).

INTERLABORATORY COMPARISONS ON DETERMINING
OF ALCOHOL BY VOLUME (ABV) IN VODKA

© Goryaeva L. I., Fatkulina E. K., Shchukina E. P.

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

Received – 24 December, 2019. Revised – 5 March 2020.

Accepted for publication – 10 March, 2020.

The article provides an analysis of accuracy indicators for measuring the alcohol by volume (ABV) in vodka performed by various methods according to GOST 32035–2013 «Vodka and Special Vodka. Acceptance Rules and Methods of Analysis». The results of two rounds of the interlaboratory comparisons on determination of the ABV in vodka conducted to verify the qualifications of accredited testing laboratories are described.

Information is provided on the development of the GSO 11142–2018 reference material for the volume fraction of ethanol in an aqueous solution (VER-2), certified for the volume fraction of ethanol in an aqueous solution, instances of which were used during the interlaboratory comparisons. The conclusion is made about the satisfactory quality of measurements of ABV in vodka in the accredited laboratories.

Keywords: vodka, ABV in vodka, methods for measuring ABV, interlaboratory comparisons, reference material, error limits of measurements

Введение

В соответствии с ГОСТ 12712–2013 [1] водки подразделяются на две группы: водки и водки особые. Обыкновенные водки состоят только из воды и этилового спирта, смешанных в определенной пропорции. К особым относятся водки, при производстве которых помимо воды и спирта использованы различные вкусовые и ароматические добавки. Основными факторами, формирующими качество водки, являются сырье и степень очистки водно-спиртовой смеси. В качестве основного сырья для получения водки используют ректификованный этиловый спирт и мягкую питьевую или исправленную (подготовленную) воду. При производстве особых водок дополнительно применяют различные пряности, ароматические травы, свежие и сушеные плоды, ягоды, овощи. Различие вкусов, присущих водкам разных марок, обусловлено разнообразием исходного сырья, из которого получают спирт-ректификат, качеством воды, вспомогательным сырьем (добавками), а также степенью очистки сводно-спиртовой смеси. При производстве водки используют спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья высшей очистки и сортов «Экстра», «Люкс» и «Альфа» по ГОСТ 5962–2013 [2] и прозрачную, бесцветную, без посторонних вкуса и запаха воду

с жесткостью не более 1°Ж для естественной неумягченной воды и не более 0,2°Ж для исправленной воды.

Основные требования к показателям качества и безопасности водок и водок особых и соответствующие методы испытаний установлены в ГОСТ 12712–2013. Одним из показателей качества водок является крепость – объемная доля безводного ректификованного этилового спирта в процентах. Различают истинную и видимую крепость водок. В соответствии с определениями, приведенными в ГОСТ 33880–2016 [3], истинная крепость спиртного напитка, в том числе водки, это объемная доля безводного ректификованного этилового спирта в дистилляте, полученном после перегонки спиртного напитка. По требованиям ГОСТ 32098–2013 [4] истинная крепость водки должна быть указана на этикетке потребительской тары (бутылки с водкой). Видимой крепостью спиртного напитка называют объемную долю безводного ректификованного этилового спирта в спиртном напитке, установленную без предварительной перегонки. Видимую крепость определяют при производстве спиртных напитков для предварительной оценки крепости купажа. Общие требования к определению крепости водок, а также условия и процедура перегонки водок установлены в ГОСТ 32035–2013 [5].

В настоящей работе проведен анализ показателей точности измерений крепости водки, выполняемых различными методами по ГОСТ 32035–2013, по результатам межлабораторных сличительных испытаний.

Методы

Измерение объемной доли безводного этилового спирта после перегонки водок проводят ареометрическим методом по ГОСТ 32035–2013 или пикнометрическим методом по ГОСТ 3639–79 [6]; допускается также использование электронных измерительных устройств, основанных на различных принципах. В ГОСТ 32035–2013 установлены требования к повторяемости и воспроизводимости результатов измерений. В частности, расхождение между результатами измерений крепости в двух лабораториях, полученными ареометрическим или пикнометрическим методом, не должно превышать 0,15 % (предел воспроизводимости). Для ареометрического метода измерений в стандарте приведены границы абсолютной погрешности результатов измерений крепости, равные $\pm 0,1$ %. Установленные в стандарте значения показателей точности измерений крепости водок ареометрическим методом распространяются как на измерения видимой крепости, так и на измерения истинной крепости с предварительной перегонкой.

Для пикнометрического метода значение границ погрешности результатов измерений крепости приведено в ГОСТ 3639–79 и составляет $\pm 0,06$ %. С учетом того, что данный стандарт распространяется на водно-спиртовые растворы, измерения истинной крепости водок и водок особых пикнометрическим методом проводят после предварительной перегонки. В ГОСТ 32035–2013 приведены также пределы допускаемой погрешности измерений объемной доли этилового спирта в водно-спиртовых и многокомпонентных спиртосодержащих растворах после предварительной перегонки при использовании прибора «Денсимат-Алкомат» и денситометров ДМА 4500 и ДМА 5000, составляющие $\pm 0,04$ %. На основе сопоставления значений показателей точности методов измерений крепости водок можно сделать вывод о том, что эти значения не учитывают вклад в погрешность измерений, связанный с процедурой предварительной перегонки, т. е. являются заниженными.

Требования к компетентности испытательных лабораторий

Подтверждение способности лаборатории выполнять соответствующие измерения с требуемой точ-

ностью является одним из основных требований при аккредитации лаборатории в Национальной системе аккредитации.

В соответствии с Федеральным законом от 28.12.2013 № 412¹, критериями, установленными Приказом Федеральной службы по аккредитации от 30.05.2017 № 326², и требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 [7], система менеджмента любой испытательной лаборатории должна предусматривать как обязательный элемент участие в программах проверки квалификации или в других видах межлабораторных сличительных испытаний (далее – МСИ).

Проверка квалификации лаборатории – это организация, проведение и оценка качества результатов испытаний некоторого объекта по одним и тем же показателям в двух или более лабораториях в соответствии с заранее разработанной схемой.

Участие в проверке квалификации позволяет лаборатории:

- сопоставить свои результаты измерений с результатами других лабораторий, полученными по той же методике измерений;
- сравнить между собой результаты измерений, полученные по различным методикам измерений;
- получить независимую оценку качества результатов измерений внешней организацией.

Основные принципы организации проверок квалификации: добровольность, открытость, компетентность, независимость, отсутствие дискриминации и конфиденциальность.

Проведение межлабораторных сличительных испытаний

В 2019 г. ФГУП «УНИИМ» г. Екатеринбург, являющийся аккредитованным провайдером межлабораторных сличительных испытаний (аттестат аккредитации RA.RU.430158 от 23 сентября 2016 г.), провел два раунда МСИ по определению кажущейся и истинной

¹Об аккредитации в национальной системе аккредитации: Федер. закон Рос. Федерации от 28 декабря 2013 г. № 412-ФЗ: принят Гос. Думой Федер. Собрания Рос. Федерации 23 дек. 2013 г.: одобрен Советом Федерации Федер. Собр. Рос. Федерации 25 дек. 2013 г. // Российская газета. 2013. 31 дек.

²Об утверждении Критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации (с изменениями на 19 августа 2019 г.): Приказ Минэкономразвития России от 30 мая 2017 № 326: Зарегистрировано в Минюсте России 30 июля 2014 № 33362 // Российская газета. 27 августа 2014 г., № 193(6465).

крепости водки. Основной целью МСИ была проверка квалификации лабораторий-участников.

Контрольные образцы

В качестве контрольных образцов при проведении МСИ были использованы экземпляры партий № 2 и № 3 ГСО 11142–2018 стандартного образца объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2)³, разработанного ФГУП «УНИИМ».

В России выпускаются следующие близкие по составу стандартные образцы (далее – СО)⁴:

– ГСО 7969–2001 СО водных растворов этанола (комплект ВРЭ-1) выпускает ООО «Мониторинг», Санкт-Петербург;

– ГСО 8789–2006 – СО состава водного раствора этанола (ВРЭ-2) выпускает ООО «Мониторинг», Санкт-Петербург;

– ГСО 11106–2018/ГСО 11110–2018 стандартные образцы массовой концентрации этанола в водном растворе (набор ВЭР-1) выпускает ФГУП «УНИИМ», Екатеринбург.

СО ВЭР-2 отличается от вышеперечисленных СО по аттестуемой характеристике – объемная доля этанола в отличие от массовой концентрации.

По имеющимся сведениям, за рубежом аналогичные сертифицированные референтные материалы не выпускаются.

³ГСО 11142–2018 СО объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/493130>

⁴ГСО 7969–2001 СО состава водных растворов этанола (комплект ВРЭ-1) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/392024>

ГСО 8789–2006 СО состава водного раствора этанола ВРЭ-2 // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391396>

ГСО 11106–2018/ 11110–2018 СО массовой концентрации этанола в водном растворе (набор ВЭР-1) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/394972>

Требования к метрологическим характеристикам ГСО 11142–2018 приведены в табл. 1.

В соответствии с описанием типа СО предназначен для контроля точности результатов измерений объемной доли этанола в водке, водках особых и других водно-этанольных растворах. Стандартный образец может быть использован для градуировки, поверки и калибровки средств измерений содержания этанола в водке, водках особых и других водно-этанольных растворах.

Приготовление и характеристика материала СО

Материал стандартного образца представляет собой водный раствор спирта этилового ректифицированного из пищевого сырья по ГОСТ 5962–2013 или этилового спирта 95 % по ФС.2.1.0036.15 [8]. Приготовление материала СО проводили по документированной методике, разработанной на стадии предварительных испытаний, включающих эксперимент по оцениванию стабильности материала СО.

Объемная доля этанола (безводного этилового спирта) в материале СО составляет от 5 % до 65 % в зависимости от партии. При приготовлении материала СО используют деионизированную воду I степени очистки по ГОСТ Р 52501–2005 [9], в которую в зависимости от выпускаемой партии могут быть добавлены различные вещества, соответствующие составам водок особых.

При подготовке материала СО исходный этиловый спирт анализируют с целью установления следующих показателей:

- плотности при 20 °С;
- массовой доли воды;
- массовой концентрации токсичных микропримесей (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, изобутанола, изоамилола);
- объемной доли метанола;
- массовой концентрации свободных кислот;
- массовой концентрации сухого остатка.

Таблица 1. Требования к метрологическим характеристикам ГСО 11142–2018 СО объемной доли этанола в водном растворе (ВЭР-2)

Table 1. The requirements for metrological characteristics of the GSO 11142–2018 reference material of volume fraction of ethanol in aqueous solution (VER-2)

Аттестуемая характеристика СО, единица величины	Интервал допускаемых аттестованных значений СО	Границы допускаемой относительной погрешности аттестованного значения СО при P = 0,95
Объемная доля этанола, %	От 5,00 до 65,00 включ.	± 0,3 %

Массовую долю воды в исходном этиловом спирте устанавливают методом кулонометрического титрования по Карлу Фишеру с использованием оборудования, входящего в состав ГЭТ 173-2013 Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах⁵.

Объемную долю метанола и массовые концентрации токсичных микропримесей в исходном этиловом спирте устанавливают газохроматографическим методом в соответствии с ГОСТ 30536–2013 [10] с использованием для градуировки хроматографа комплекта стандартных образцов состава токсичных микропримесей в этиловом спирте ГСО 8404–2003⁶.

Массовую концентрацию свободных кислот в исходном этиловом спирте устанавливают по ГОСТ 32036–2013 [11] методом визуального кислотно-основного титрования с применением стандартного образца состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216–81⁷.

Массовую концентрацию сухого остатка в исходном этиловом спирте определяют гравиметрическим методом по ГОСТ 31685–2012 [12].

Результаты всех предварительных измерений представляют собой средние значения не менее чем 10 единичных измерений, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности.

Материал СО готовили путем растворения в воде, в которую при необходимости внесены вкусовые добавки (сахар, пищевые кислоты и др.), навески этилового спирта, отобранной на аналитических весах с точностью до 0,001 г. Воду и этиловый спирт предварительно выдерживают в термостате, поддерживающем температуру 20 °С с точностью до ±0,02 °С. Массу навески этилового спирта $m_{эс}$, необходимую для приготовления материала партии СО объемом $V_{со}$, рассчитывают по формуле

$$m_{эс} = \frac{\gamma_э \rho_э \rho_{эс} V_{со}}{(1 - \mu_в) \rho_{эс} - \sum_{i=1}^8 C_{пи} - \gamma_м \rho_м - C_с - C_к}, \quad (1)$$

⁵ГЭТ 173-2017 ГПЭ единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/12/items/397857>

⁶ГСО 8404–2003 СО состава растворов токсичных микропримесей в этиловом спирте (комплект РС) // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/391777>

⁷ГСО 2216–81 СО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений [Официальный сайт]. <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19/items/393978>

где $\gamma_э$ – расчетное значение объемной доли этанола в материале партии СО, в долях единицы;

$\rho_{эс}$ – результат измерений плотности этилового спирта при 20 °С, в г/дм³;

$\rho_э$ – плотность этанола при 20 °С; $\rho_э = 789,2$ г/дм³;

$V_{со}$ – объем материала СО, в дм³;

$\mu_в$ – результат измерений массовой доли воды в этиловом спирте, в долях единицы;

$C_{пи}$ – массовая концентрация i -ой токсичной микропримеси (ацетальдегида, метилацетата, этилацетата, пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, изобутанола, изоамилола) в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в г/дм³;

$\gamma_м$ – результат измерений объемной доли метанола в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в долях единицы;

$\rho_м$ – плотность метанола при 20 °С; $\rho_м = 791,8$ г/дм³;

$C_с$ – результат измерений массовой концентрации сухого остатка в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в г/дм³;

$C_к$ – результат измерений массовой концентрации свободных кислот в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, г/дм³.

Аттестованное значение объемной доли этанола в материале СО и соответствующие границы относительной погрешности аттестованного значения при $P = 0,95$ устанавливают по расчетно-экспериментальной процедуре приготовления с учетом рекомендаций РМГ 93-2015 [13].

Аттестованное значение объемной доли этанола в материале СО (в долях единицы) рассчитывают по формуле

$$\gamma_{со} = \frac{m_{эс}}{\rho_э V_{со}} (1 - \mu_в) - \frac{m_{эс}}{\rho_э \rho_{эс} V_{со}} \left(\sum_{i=1}^8 C_{пи} + \gamma_м \rho_м + C_с + C_к \right). \quad (2)$$

Значения плотности и показателей состава спирта этилового, использованного в качестве исходного материала для партий 2 и 3 СО, представлены в табл. 2.

При оценивании границ погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$ учитывали вклады возможных погрешностей экспериментально определяемых величин, входящих в формулу (2).

Формула для расчета границ погрешности имеет вид

Table 2. The results of measurements of the composition of ethyl alcohol used in the production of the lots 2 and 3 of the GSO 11142–2018 reference material of volume fraction of ethanol in aqueous solution (VER-2)

Наименование показателя	Документ на методу измерений	Результат измерений и границы погрешности при Р = 0,95
Плотность, г/дм ³	ГОСТ 18995.1–73	809,8 ± 2,3
1 Массовая концентрация уксусного альдегида (ацетальдегид), г/дм ³	ГОСТ 30536–2013	< 0,0005 (0,000328)
2 Массовая концентрация метилового эфира уксусной кислоты (метилацетат), г/дм ³		< 0,0005 (0,000144)
3 Массовая концентрация этилового эфира уксусной кислоты (этилацетат), г/дм ³		0
4 Массовая концентрация пропилового спирта (пропанол-1), г/дм ³		0
5 Массовая концентрация изопропилового спирта (пропанол-2), г/дм ³		0,00295 ± 0,00044
6 Массовая концентрация бутилового спирта (бутанол-1), г/дм ³		0
7 Массовая концентрация изобутилового спирта (2-метил-1-пропанол), г/дм ³		0
8 Массовая концентрация изоамилового спирта (3-метил-1-бутанол), г/дм ³		0
Объемная доля метилового спирта (метанол), доли единицы		0,000117 ± 0,000012
Массовая концентрация сухого остатка, г/дм ³	ГОСТ 31685–2012	< 1 (0,86)
Массовая концентрация свободных кислот, г/дм ³	ГОСТ 32036–2013	0,0073 ± 0,0013

$$\begin{aligned} \Delta(\gamma_{\text{co}}) = & \pm \sqrt{\left(\frac{m_{\text{3c}}}{\rho_{\text{3}} V_{\text{co}}} \bullet \Delta(\mu_{\text{B}}) \right)^2 + \left(\frac{(1 - \mu_{\text{B}}) \rho_{\text{3c}} - \left(\sum_{i=1}^8 C_{\text{ni}} + \gamma_{\text{M}} \rho_{\text{M}} + C_{\text{c}} + C_{\text{K}} \right)}{\rho_{\text{3}} \rho_{\text{3c}} V_{\text{co}}} \bullet \Delta(m_{\text{3c}}) \right)^2} \\ & + \frac{\left(\frac{m_{\text{3c}} \left(\sum_{i=1}^8 C_{\text{ni}} + \gamma_{\text{M}} \rho_{\text{M}} + C_{\text{c}} + C_{\text{K}} \right)}{\rho_{\text{3}} \rho_{\text{3c}}^2 V_{\text{co}}} \Delta(\rho_{\text{3c}}) \right)^2 + \left(\frac{m_{\text{3c}} \left((1 - \mu_{\text{B}}) \rho_{\text{3c}} - \left(\sum_{i=1}^8 C_{\text{ni}} + \gamma_{\text{M}} \rho_{\text{M}} + C_{\text{c}} + C_{\text{K}} \right) \right)}{\rho_{\text{3}} \rho_{\text{3c}} V_{\text{co}}^2} \Delta(V_{\text{co}}) \right)^2}{2} \\ & + \left(\frac{m_{\text{3c}} \rho_{\text{M}}}{\rho_{\text{3}} \rho_{\text{3c}} V_{\text{co}}} \Delta(\gamma_{\text{M}}) \right)^2 + \left(\frac{m_{\text{3c}}}{\rho_{\text{3}} \rho_{\text{3c}} V_{\text{co}}} \right)^2 \bullet \left(\sum_{i=1}^8 \Delta^2(C_{\text{ni}}) + \Delta^2(C_{\text{c}}) + \Delta^2(C_{\text{K}}) \right) \end{aligned} \quad (2)$$

$\Delta(m_{\text{эсп}})$ – граница абсолютной погрешности при $P = 0,95$ определения массы этилового спирта, отобранной для приготовления материала СО, в г;

$\Delta(C_{ni})$ – граница абсолютной погрешности при $P = 0,95$ измерений массовой концентрации i -ой токсичной микропримеси в этиловом спирте без пересчета

на безводный спирт, в г/дм³;

$\Delta(\gamma_m)$ – граница абсолютной погрешности при $P = 0,95$ измерений объемной доли метанола в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в долях единицы;

$\Delta(C_{\text{с}})$ – граница абсолютной погрешности при $P = 0,95$ измерений сухого остатка в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в г/дм³;

$\Delta(C_{\text{к}})$ – граница абсолютной погрешности измерений массовой концентрации свободных кислот в этиловом спирте без пересчета на безводный спирт, в г/дм³.

Если результат измерений массовой концентрации токсичной микропримеси $C_{\text{пи}}$ был ниже значения нижней границы диапазона измерений $C_{\text{ни}}$ – по применяемой методике, границы погрешности массовой концентрации такого компонента рассчитывали по формуле

$$\Delta(C_{\text{пи}}) = \sqrt{(\Delta(C_{\text{ни}}))^2 + C_{\text{ни}}^2}, \quad (4)$$

где $C_{\text{ни}}$ – значение нижней границы диапазона измерений массовой концентрации i -й токсичной микропримеси по применяемой методике;

$\Delta(C_{\text{ни}})$ – граница абсолютной погрешности измерений при значении массовой концентрации i -й токсичной микропримеси, равной $C_{\text{ни}}$.

В аналогичных случаях таким же образом рассчитывали границу погрешности массовой концентрации сухого остатка и массовой концентрации свободных кислот.

Поскольку материал СО представляет собой раствор, составляющую погрешности от неоднородности приняли равной нулю. На стадии разработки СО был проведен специальный эксперимент по оцениванию стабильности объемной доли этанола в экземплярах СО в течение предполагаемого срока годности (1 год). Стабильность оценивали по результатам измерений объемной доли этанола в экземплярах опытной партии СО. В течение времени эксперимента экземпляры опытной партии хранили упакованными в помещении лаборатории при комнатной температуре. С интервалом в 30–40 дней в течение 9 месяцев проводили измерения объемной доли этанола в одном из экземпляров СО, отобранном случайным образом. Измерения проводили пикнометрическим методом по ГОСТ 3639–79. Обработка результатов измерений, выполненная в соответствии с рекомендациями ГОСТ ISO Guide 35–2015 [16], показала отсутствие значимой погрешности от нестабильности. При оценивании границ погрешности аттестованного значения СО составляющую погрешности от нестабильности приняли равной нулю.

Полученные результаты

Аттестованные значения объемной доли этанола в материале партий СО, подготовленных для двух раундов МСИ, были равны и составляли 38,85 %, границы относительной погрешности аттестованных значений СО при вероятности $P = 0,95$ равны $\pm 0,3$ %.

Целью проведения первого раунда МСИ (МСИ 251-ПП. ВДК.Креп-01/2019) была проверка квалификации лабораторий-участников по определению кажущейся крепости водки. Материал партии № 2 ГСО 11142-2018 представлял собой водно-этанольный раствор без добавок. Материалом партии № 3 ГСО 11142-2018, использованной для проведения второго раунда МСИ (МСИ 251-ПП. ВДК.Креп-02/2019), являлся водно-этанольный раствор, дополнительно содержащий сахар и лимонную кислоту. В первом раунде приняли участие 11 лабораторий, аккредитованных в Национальной системе аккредитации. Все участники раунда провели измерения крепости ареометрическим методом. Во втором раунде МСИ приняли участие 10 лабораторий, при этом одна лаборатория проводила измерения с применением электронного измерительного устройства денситометрическим методом.

Точность результатов измерений, полученных участниками раундов МСИ, оценивали в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 [15] по числу E_n , которое рассчитывали по формуле

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{\text{lab}}^2 + U_{\text{ref}}^2}}, \quad (5)$$

где x – результат измерений крепости материала контрольного образца, полученный лабораторией-участником;

X – приписанное значение крепости материала контрольного образца;

U_{lab} – расширенная неопределенность результата участника с коэффициентом охвата 2;

U_{ref} – расширенная неопределенность приписанного значения крепости материала контрольного образца с коэффициентом охвата 2.

Приписанное значение крепости материала контрольного образца (%) принимали равным соответствующему аттестованному значению СО, величину U_{ref} принимали равной верхней границе погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$, равной 0,12 %. Величину U_{lab} принимали равной верхней границе погрешности результатов измерений, установленной в ГОСТ 32035-2013 – 0,1 % для результатов, полученных ареометрическим методом, и 0,04 % для результата, полученного денситометрическим методом.

– как неудовлетворительное, если число E_n по абсолютной величине превышало 1,0.

нарушений, планирования и проведения корректирующих мероприятий.

Проведенные раунды МСИ показали, что лаборатории-участники получили преимущественно удовлетворительные результаты измерений контролируемых показателей, что свидетельствует о высоком уровне технической компетентности.

*Все авторы прочитали и одобрили
окончательный вариант рукописи*



Fig. 1. The results of the determination of ABV in vodka obtained by the participants of interlaboratory comparisons round 251-PP. VDK.Krep-01/2019

1. ГОСТ 12712–2013 Водки и водки особые. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.
2. ГОСТ 5962–2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014. 8 с.
3. ГОСТ 33880–2016 Напитки спиртные. Термины и определения. М.: Стандартинформ, 2016. 12 с.
4. ГОСТ 32098–2013 Водки и водки особые, изделия ликероводочные и ликеры. Упаковка, маркировка, транспортирование и хранение. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.

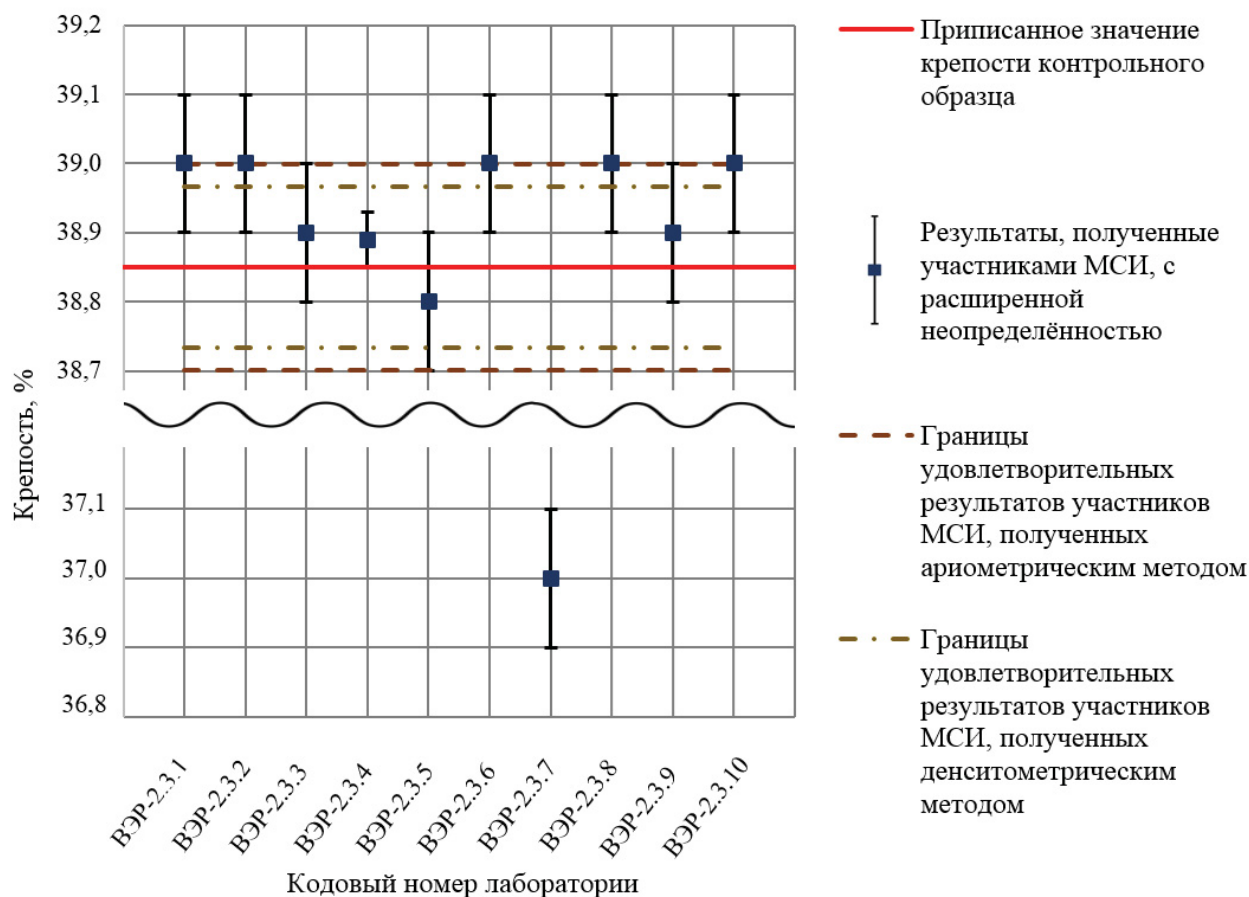


Рис. 2. Результаты определения крепости водки, полученные участниками раунда МСИ 251-ПП.ВДК.Креп-02/2019

Fig. 2. The results of the determination of ABV in vodka obtained by the participants of interlaboratory comparisons round 251-PP. VDK.Krep-02/2019

- ГОСТ 32035–2013 Водки и водки особые. Правила приемки и методы анализа. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.
- ГОСТ 3639–79 Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта. М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. 12 с.
- ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартинформ, 2019. 25 с.
- ФС.2.1.0036.15 Спирт этиловый 95 %, 96 % // Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. 2018. т. III. С. 4804–4810.
- ГОСТ Р 52501–2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2008. 11 с.
- ГОСТ 30536–2013 Водка и спирт этиловый из пищевого сырья. Газохроматографический экспресс-метод определения содержания токсичных микропримесей. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.
- ГОСТ 32036–2013 Спирт этиловый из пищевого сырья. Правила приемки и методы анализа. М.: Стандартинформ, 2014. 27 с.
- ГОСТ 31685–2012 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Метод определения массовой концентрации сухого остатка. М.: Стандартинформ, 2014. 9 с.
- РМГ 93–2015 Государственная система обеспечения единства измерений. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов. М.: Стандартинформ, 2014. 34 с.
- ГОСТ ISO Guide 35–2015 Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). М.: Стандартинформ, 2016. 59 с.
- ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации. М.: Стандартинформ, 2016. 32 с.

REFERENCE

1. GOST 12712–2013 Vodkas and special vodkas. General specifications. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 9 p. (In Russ.).
2. GOST 5962–2013 Rectified ethyl alcohol from edible raw material. Specifications. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 8 p. (In Russ.).
3. GOST 33880–2016 Spirits. Terms and definitions. Standartinform Publ., Moscow, 2016. 12 p. (In Russ.).
4. GOST 32098–2013 Vodkas and special vodkas, liqueur and vodka products. Packing, marking, transportation and storage. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 9 p. (In Russ.).
5. GOST 32035–2013 Vodkas and special vodkas. Acceptance rules and test methods. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 27 p. (In Russ.).
6. GOST 3639–79 Water-alcohol solutions. Methods for the determination of the ethyl alcohol content. IPK Izdatel'stvo standartov Publ., Moscow, 2004. 12 p. (In Russ.).
7. GOST ISO/IEC17025–2019 General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Standartinform Publ., Moscow, 2019. 25 p. (In Russ.).
8. FS.2.1.0036.15 Spirt etilovyi 95 %, 96 % [Ethyl alcohol 95 %, 96 %]. In Gosudarstvennaia farmakopeia Rossiiskoi Federatsii [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. XIV edition. 2018. Vol. III. pp. 4804. (In Russ.).
9. GOST R52501–2005 Water for analytical laboratory use. Specifications. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 9 p. (In Russ.).
10. GOST 30536–2013 Vodka and ethanol from food raw material. Gas-chromatographic express-method for determination of toxic microadmixture content. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 20 p. (In Russ.).
11. GOST 32036–2013 Ethanol from food raw material. Acceptance rules and test methods. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 27 p. (In Russ.).
12. GOST 31685–2012 Ethanol from food raw material. Acceptance rules and test methods. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 9 p. (In Russ.).
13. RMG 93-2015 State system for ensuring the uniformity of measurements. Estimation of metrological characteristics of reference materials. Standartinform Publ., Moscow, 2014. 34 p. (In Russ.).
14. GOST ISO Guide 35–2015 Reference materials. General and statistical principles for certification. Standartinform Publ., Moscow, 2016. 59 p. (In Russ.).
15. GOST ISO/IEC17043–2013 Conformity assessment. General requirements for proficiency testing. Standartinform Publ., Moscow, 2016. 32 p. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Горяева Людмила Ивановна – канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 620075,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Фаткулина Эльвира Касимовна – старший инженер Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 620075,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4

Щукина Евгения Павловна – инженер Уральского научно-исследовательского института метрологии – филиала ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева».

Российская Федерация, 620075,
г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
e-mail: ShchukinaEP@uniim.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Lyudmila I. Goryaeva – PhD (Chem.), leading researcher UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendelev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075, Russian Federation

Elvira K. Fatkulina – senior engineer, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendelev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075, Russian Federation

Eugenia P. Shchukina – engineer, UNIIM – Affiliated Branch of the D. I. Mendelev Institute for Metrology

4 Krasnoarmeyskaya St., Ekaterinburg,
620075, Russian Federation
e-mail: ShchukinaEP@uniim.ru



IUPAC/CITAC Семинар

«МЕТРОЛОГИЯ, КАЧЕСТВО И ХЕМОМЕТРИКА – ВЛИЯНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЯ И БАЛАНСА МАСС НА ОЦЕНКУ СООТВЕТСТВИЯ»

19–20 января 2021, Тель-Авив, Израиль



Дорогие коллеги!

От имени Международного консультативного комитета семинара приглашаю вас принять участие в этом мероприятии, в сочетании с 24-й Конференцией и Выставкой Isranalytica, 19–20 января 2021 г., Тель-Авив, Израиль www.isranalytica.com.

Основной целью Семинара является обсуждение опыта химиков-аналитиков, метрологов и специалистов по качеству в валидации методик измерений-анализа-испытаний, оценке измерительной неопределенности, рисков в оценке соответствия материала или вещества требованиям спецификаций из-за измерительной неопределенности, межлабораторных сличениях, стандартных образцах, обработке лабораторных данных в фармацевтической промышленности, анализе пищевых продуктов, анализе окружающей среды, криминалистике и др. областях. Это обсуждение будет включать также следующие темы:

- корреляция результатов измерений-анализа-испытаний;
- влияние баланса масс или другого ограничения результатов испытаний на неопределенность результатов испытаний и риски в оценке соответствия;
- оценка рисков управления химической аналитической лабораторией в соответствии с требованиями аккредитации.

Семинар организован Израильским обществом аналитической химии (IACS) с участием Израильского подразделения по аккредитации лабораторий (ISRA), в кооперации с Международной организацией теоретической и прикладной химии (IUPAC) и Международной организацией по прослеживаемости в аналитической химии (CITAC), с технической поддержкой компании Bioforum Ltd. Страница вебсайта Семинара будет размещена на www.isranalytica.com (см. также <https://iupac.org/event/metrology-quality-and-chemometrics>).

Тезисы ваших лекций или постеров (до 300 слов на английском языке) и краткую биографию (до 100 слов на английском языке) присылайте до 15 сентября 2020 г. Илье Кусельману – Ilya Kuselman, ilya.kuselman@gmail.com. Все организационные вопросы, касающиеся участия, виз, гостинниц и т.д., направляйте г-же Реут Лазар (на английском языке) – Ms. Reut Lazar, reutl@bioforum.co.il.

**Dr. Ilya Kuselman,
Workshop Chairman**



IV МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ В ИЗМЕРЕНИЯХ И ТЕХНОЛОГИЯХ»

15–17 сентября 2020 года, Екатеринбург, Россия

Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в работе IV Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях», которая состоится с 15 по 17 сентября 2020 года в городе Екатеринбурге (Россия).

Тематика конференции охватывает все направления, в которых стандартные образцы (СО) играют определенную роль. В ходе конференции планируется обсудить вопросы:

- теория и практика создания, производства, распространения и применения стандартных образцов;
- метрологическое обеспечение измерений в различных областях экономики;
- первичные референтные методики измерений и референтные методики измерений;
- метрологической прослеживаемости измерений;
- межлабораторные сличительные испытания;
- международное сотрудничество в области СО;
- вопросы общеметрологического характера.

Конференция предполагает проведение пленарных и секционных заседаний, а также возможность организации тематических

дискуссий в формате Круглого стола, посвященных актуальным проблемам в области СО. Планируется проведение круглого стола, посвященного вопросам СО, предназначенных для нужд фармацевтической промышленности.

К участию в конференции приглашаются зарубежные и российские ученые, преподаватели и аспиранты вузов, специалисты научно-исследовательских и метрологических институтов, центров стандартизации, метрологии и сертификации, предприятий и организаций промышленного сектора, осуществляющие свою деятельность в области создания, распространения и применения стандартных образцов, и другие заинтересованные лица.

Место проведения конференции – г. Екатеринбург, один из крупнейших центров химической науки и промышленности России. Екатеринбург – город с богатым историческим и культурным наследием, имеющий уникальные исторические памятники, музеи, храмы, являющийся научным и деловым центром Уральского региона России.

РЕГИСТРАЦИОННЫЙ ВЗНОС

До 15 июля 2020 г. регистрационный взнос за участие в конференции составляет 27 000 руб. (кроме того НДС 20 %). Взнос включает возможность участия во всех мероприятиях конференции и получения комплекта материалов участника конференции (программу конференции, тезисы докладов конференции, сборник трудов конференции). Расходы, связанные с проездом, проживанием, питанием (завтрак и ужин), участники оплачивают самостоятельно.

После 15 июля 2020 г. регистрационный взнос за участие в конференции составляет 30 000 руб. (кроме того НДС 20 %).

Регистрационный взнос заочного участия составляет 1500 руб. (кроме того НДС 20 %), включает возможность заочного участия и получения комплекта материалов участника конференции.

ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА

Материалы, представляемые на конференцию, оформляются в виде Сборника тезисов докладов и Сборника трудов конференции.

Сборник тезисов докладов готовится до начала конференции и входит в комплект участника конференции.

Сборник трудов конференции компонуется после завершения конференции. По желанию участника конференции и решению

Программного комитета конференции материалы участников могут быть опубликованы в печатном виде на русском языке в журнале «Эталон. Стандартные образцы».

В электронном виде статьи публикуются на английском языке в Сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology 2020» (издательство Springer).

КЛЮЧЕВЫЕ ДАТЫ

01 июня 2020 г. – Прием заявок – регистрационных форм на участие в конференции.

15 июля 2020 г. – Прием тезисов докладов.

15 июля 2020 г. – Оплата организационного взноса за участие в конференции.

ВЕБ-СТРАНИЦА КОНФЕРЕНЦИИ

www.conference.gsso.ru

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Тел.: +7 343 350-72-42, 350-22-45

E-mail: conference@gsso.ru

■ ВОПРОСЫ ВЕДЕНИЯ ГОСУДАРСТВЕННОГО РЕЕСТРА УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / ASPECTS OF MAINTAINING THE STATE REGISTER OF REFERENCE MATERIALS OF APPROVED TYPE

Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов (Госреестр СО) является разделом Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов» и предназначен для регистрации стандартных образцов, типы которых утверждены Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт). Порядок ведения Госреестра СО и регистрации утвержденных типов стандартных образцов (ГСО) изложен в ПР 50.2.020-2007 «ГСИ. Государственный реестр утвержденных типов стандартных образцов. Порядок ведения».

Цели ведения Госреестра СО:

- учет и регистрация в установленном порядке стандартных образцов утвержденных типов, предназначенных для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, а также стандартных образцов, не предназначенных для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, утвержденных по представлению юридических лиц в добровольном порядке;
- создание централизованного фонда документов Госреестра СО, информационных данных о стандартных образцах, допущенных к выпуску и применению на территории Российской Федерации, изготовителях стандартных образцов, испытательных центрах стандартных образцов;
- учет выданных свидетельств об утверждении типов стандартных образцов;
- организация информационного обслуживания заинтересованных юридических и физических лиц, в том числе посредством ведения раздела Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов».

СВЕДЕНИЯ О НОВЫХ ТИПАХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

DATA ON NEW REFERENCE MATERIALS APPROVED IN 2019

С. Т. Агишева

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

В этом разделе продолжается публикация сведений о стандартных образцах, утвержденных Росстандартом в соответствии с Административным регламентом по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений (Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 ноября 2018 г. № 2346, зарегистрирован в Министерстве юстиции Российской Федерации 8 февраля 2019 г. № 53732) и зарегистрированных в Госреестре СО. Сведения об утвержденных типах стандартных образцов представлены также в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry>). Дополнительная информация на СО может быть получена по запросу, направленному на e-mail: uniim@uniim.ru, gsso@gsso.ru.

ГСО 11398–2019 СО ЦВЕТНОСТИ ВОДЫ ПО ХРОМ-КОБАЛЬТОВОЙ ШКАЛЕ (Цв Cr-Co)

СО предназначен для приготовления хром-кобальтовой шкалы цветности, градуировки, поверки и калибровки средств измерений (СИ) цветности по хром-кобальтовой шкале питьевых, природных, сточных вод и водных растворов. СО может быть использован для контроля точности результатов измерений и для аттестации методик измерений цветности воды и водных растворов по хром-кобальтовой шкале.

Область применения – государственный метрологический надзор, здравоохранение, охрана окружающей среды, испытания и контроль качества продукции.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО – цветность, градус цветности (Cr-Co).

Материал СО получают растворением кобальта сернокислого и калия двуххромовокислого в водном растворе серной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³. СО расфасованы не менее чем по 10 см³ в ампулы из темного стекла с этикетками.

ГСО 11399–2019 СО СОСТАВА МОЛОКА СУХОГО (АСМ-3 СО УНИИМ)

СО предназначен для калибровки, градуировки СИ массовых долей лактозы и углеводов в молочных продуктах, в том числе для детского питания, аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовых долей лактозы и углеводов в молочных продуктах, в том числе для детского питания. СО может применяться для поверки СИ применяемых при определении состава молочных продуктов, а также для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля; контроля метрологических характеристик СИ при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа.

Область применения – пищевая промышленность, научные исследования.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля лактозы и углеводов, %.

Материал СО представляет собой молоко сухое обезжиренное по ГОСТ 33629–2015 в виде порошка, расфасованного в двойные герметичные полиэтиленовые или металлизированные пакеты с этикеткой; масса СО составляет от 20 г до 50 г в зависимости от требований заказчика.

ГСО 11400–2019 СО МАССОВОЙ ДОЛИ ГАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ (УГЛЕРОДА) В АЛЮМИНИИ

СО предназначен для аттестации методик (методов) измерений содержания углерода в алюминии, контроля точности результатов измерений содержания углерода в алюминии, испытаний СИ в целях утверждения типа, калибровки и поверки СИ.

Область применения – цветная металлургия.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля углерода, %.

Материал СО представляет собой сплав алюминиевый по ТУ 1-804-431-2009 в виде стружки, расфасованный в пластиковые флаконы вместимостью 50 см³ с этикеткой. Масса образца во флаконе 4 г.

ГСО 11401–2019 СО СОСТАВА ФУНГИЦИДА ДИФЕНОКОНАЗОЛА

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли дифеноконазола методом газовой хроматографии. СО может применяться для градуировки хроматографов при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики градуировки.

Область применения – сельское хозяйство, охрана окружающей среды, химическая промышленность.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля дифеноконазола (цис, транс-4-[4-метил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)-1,3-диоксолан-2-ил]-3-хлорфенил-4-хлорфениловый эфир), %.

СО представляет собой белый мелкокристаллический порошок технического дифеноконазола (цис, транс-4-[4-метил-2-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)-1,3-диоксолан-2-ил]-3-хлорфенил-4-хлорфениловый эфир) с массовой долей основного вещества не менее 95 %. Экземпляр СО массой (0,1; 0,25; 0,5; 1,0) г расфасован в запаиваемые ампулы или стеклянные флаконы с крышкой и этикеткой.

ГСО 11402–2019 СО СОСТАВА ФУНГИЦИДА ПЕНКОНАЗОЛА

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли пенконазола методом газовой хроматографии. СО может применяться для градуировки хроматографов при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики градуировки.

Область применения – сельское хозяйство, охрана окружающей среды, химическая промышленность.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля пенконазола ([1-(2,4-дихлор-бета-пропилфенэтил)-1H-1,2,4-триазол]), %.

СО представляет собой белый мелкокристаллический порошок технического пенконазола ([1-(2,4-дихлор-бета-пропилфенэтил)-1H-1,2,4-триазол]) с массовой долей основного вещества не менее 95 %. Экземпляр СО массой (0,1; 0,25; 0,5; 1,0) г расфасован в запаенные ампулы или стеклянные флаконы с крышкой и этикеткой.

ГСО 11403–2019 СО СОСТАВА ФУНГИЦИДА ТЕБУКОНАЗОЛА

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли тебуконазола методом газовой хроматографии. СО может применяться для градуировки хроматографов при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики градуировки.

Область применения – сельское хозяйство, охрана окружающей среды, химическая промышленность.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля тебуконазола ([[(RS)-1p-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)пентан-3-ил]], %.

СО представляет собой белый мелкокристаллический порошок технического тебуконазола ([[(RS)-1p-хлорфенил-4,4-диметил-3-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил) пентан-3-ил]] с массовой долей основного вещества не менее 95 %. Экземпляр СО массой (0,1; 0,25; 0,5; 1,0) г расфасован в запаенные ампулы или стеклянные флаконы с крышкой и этикеткой.

ГСО 11404–2019 СО СОСТАВА ФУНГИЦИДА ТРИТИКОНАЗОЛА

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли тритиконазола методом газовой хроматографии. СО может применяться для градуировки хроматографов при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики градуировки.

Область применения – сельское хозяйство, охрана окружающей среды, химическая промышленность.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля тритиконазола ([[(±)-(E)-2,2-диметил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)-5-(4-хлор-бензилиден) циклопентан-1-ол]], %, СО представляет собой белый мелкокристаллический порошок технического тритиконазола ([[(±)-(E)-2,2-диметил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-илметил)-5-(4-хлор-бензилиден) циклопентан-1-ол]] с массовой долей основного вещества не менее 95 %. Экземпляр СО массой (0,1; 0,25; 0,5; 1,0) г расфасован в запаенные ампулы или стеклянные флаконы с крышкой и этикеткой.

ГСО 11405–2019 СО СОСТАВА ФУНГИЦИДА ЦИПРОКОНАЗОЛА

СО предназначен для контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений массовой доли ципроконазола методом газовой хроматографии. СО может применяться для градуировки хроматографов при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методики градуировки.

Область применения – сельское хозяйство, охрана окружающей среды, химическая промышленность.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля ципроконазола ([[(2 RS, 3 RS; 2 RS,3 SR)-2-(4-хлорфенил)-3-циклопропил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил) бутан-2-ол]], %.

СО представляет собой белый мелкокристаллический порошок технического ципроконазола ([[(2 RS, 3 RS; 2 RS,3 SR)-2-(4-хлорфенил)-3-циклопропил-1-(1H-1,2,4-триазол-1-ил) бутан-2-ол]] с массовой долей основного вещества не менее 95 %. Экземпляр СО массой (0,1; 0,25; 0,5; 1,0) г расфасован в запаенные ампулы или стеклянные флаконы с крышкой и этикеткой.

ГСО 11406–2019 СО СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА КАДМИЯ (ИСП-СО Cd)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации кадмия в различных веществах и материалах методами атомной абсорбции (ААС), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); поверки и (или) калибровки, градуировки СИ; контроля метрологических характеристик СИ при проведении испытаний, в том числе в целях утверждения типа. СО может применяться в других видах метрологического

контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения – химическая, металлургическая, пищевая промышленность, охрана окружающей среды, геология.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля кадмия, мг/кг; массовая концентрация кадмия, мг/дм³.

СО представляет собой раствор металлического кадмия или его соединений в разбавленной азотной кислоте (2 %). Материал СО расфасован в банки из полиэтилена высокого давления (HDPE), с герметично закрывающейся винтовой крышкой и дополнительной упаковкой крышки в парафиновую ленту для уменьшения испарения материала СО через резьбовое соединение, номинальными объемами (4, 8, 15, 30, 60, 125) см³. На банки наклеены этикетки.

**ГСО 11407-2019 СО СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА
КОБАЛЬТА (ИСП-СО Со)**

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации кобальта в различных веществах и материалах методами атомной абсорбции (ААС), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); поверки и (или) калибровки, градуировки СИ; контроля метрологических характеристик СИ при проведении испытаний, в том числе в целях утверждения типа. СО может применяться в других видах метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения – химическая, металлургическая, пищевая промышленность, охрана окружающей среды, геология.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля кобальта, мг/кг; массовая концентрация кобальта, мг/дм³. СО представляет собой раствор металлического кобальта или его соединений в разбавленной азотной кислоте (2%). Материал СО расфасован в банки из полиэтилена высокого давления (HDPE), с герметично закрывающейся винтовой крышкой и дополнительной упаковкой крышки в парафиновую ленту для уменьшения испарения материала СО через резьбовое соединение, номинальными объемами (4, 8, 15, 30, 60, 125) см³. На банки наклеены этикетки.

**ГСО 11408-2019 СО СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА
ЛИТИЯ (ИСП-СО Li)**

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации лития в различных веществах и материалах методами атомной абсорбции (ААС), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); поверки и (или) калибровки, градуировки СИ; контроля метрологических характеристик СИ при проведении испытаний, в том числе в целях утверждения типа. СО может применяться в других видах метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения – химическая, металлургическая, пищевая промышленность, охрана окружающей среды, геология.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля лития, мг/кг; массовая концентрация лития, мг/дм³.

СО представляет собой раствор соединений лития в разбавленной азотной кислоте (2 %). Материал СО расфасован в банки из полиэтилена высокого давления (HDPE), с герметично закрывающейся винтовой крышкой и дополнительной упаковкой крышки в парафиновую ленту для уменьшения испарения материала СО через резьбовое соединение, номинальными объемами (4, 8, 15, 30, 60, 125) см³. На банки наклеены этикетки.

**ГСО 11409-2019 СО СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА
СВИНЦА (ИСП - СО Pb)**

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли и массовой концентрации свинца в различных веществах и материалах методами атомной абсорбции (ААС), оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС); поверки и (или) калибровки, градуировки СИ; контроля метрологических характеристик СИ при проведении испытаний, в том числе в целях утверждения типа. СО может применяться в других видах метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения – химическая, металлургическая, пищевая промышленность, охрана окружающей среды, геология.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный.



Аттестованная характеристика СО – массовая доля свинца, мг/кг; массовая концентрация свинца, мг/дм³. СО представляет собой раствор металлического свинца или его соединений в разбавленной азотной кислоте (2 %). Материал СО расфасован в банки из полиэтилена высокого давления (HDPE), с герметично закрывающейся винтовой крышкой и дополнительной упаковкой крышки в парафиновую ленту для уменьшения испарения материала СО через резьбовое соединение, номинальными объемами (4, 8, 15, 30, 60, 125) см³. На банки наклеены этикетки.

ГСО 11410-2019/ГСО 11411-2019 СО СОСТАВА РАСТВОРОВ ОЛОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ (набор 800С-ВНИИМ)

СО предназначены для обеспечения метрологической прослеживаемости результатов измерений в рамках проведения международных сличений национальных эталонов единиц величин под эгидой Международного бюро мер и весов (МБМВ) в рамках Соглашения CIPM MRA; разработки и аттестации референтных методик измерений и методик измерений, контроля точности результатов измерений массовой концентрации катионов оловоорганических соединений (ООС) и тетрабутилолова в объектах окружающей среды (почвах и донных отложениях, природных водах), питьевой воде, продукции пищевой и легкой промышленности; калибровки и/или градуировки СИ; испытаний СО в целях утверждения типа; межлабораторных сравнительных испытаний, а также других видов метрологического контроля, при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля.

Область применения – испытания и контроль качества продукции, в т. ч. метрологического назначения, охрана окружающей среды, научные исследования.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО – массовая концентрация катионов ООС и тетрабутилолова, мг/см³. Материал СО (индекс 700С-ВНИИМ) представляет собой мультикомпонентный раствор монобутилолова, дибутилолова, трибутилолова, монооктилолова, диоктилолова, трифенилолова и трициклогексиллолова в метаноле и монокомпонентный раствор тетрабутилолова в изооктане (индекс ООС-ВНИИМ). СО расфасованы по (2,0±0,2) см³ в стеклянные герметично запаиваемые ампулы номинальным объемом 5 см³ с этикеткой, упакованы в коробки из картона для потребительской тары (ГОСТ 7933–89).

Количество типов СО в наборе – 2.

ГСО 11412-2019 СО ФЕРРОХРОМА ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТОГО ТИПА ФХ650Б (ИСО Ф46/1)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений при определении химического состава феррохрома (ГОСТ 4757–91). СО может применяться для поверки (калибровки), градуировки СИ при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках поверки (калибровки) и градуировки соответствующих СИ.

Область применения – металлургия, машиностроение и другие отрасли.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля элементов, %.

Материал СО приготовлен из феррохрома высокоуглеродистого типа ФХ650Б в виде порошка крупностью менее 0,1 мм (ГОСТ 24991–81); материал расфасован в банки вместимостью 100 см³ с пластмассовой крышкой по (50–300) г.

ГСО 11413-2019 СО СОСТАВА НАТАМИЦИНА

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли натамицина исходной фармацевтической субстанции натамицина. СО может использоваться для поверки и калибровки анализаторов, СИ состава натамицина при соответствии метрологических и технических характеристик СО требованиям методик поверки, калибровки СИ.

Область применения – фармацевтическая промышленность, здравоохранение, ветеринария, охрана окружающей среды, научно-исследовательская деятельность, сельскохозяйственная и промышленная биотехнологии, осуществление мероприятий государственного контроля (надзора).

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля натамицина, массовая доля родственных соединений, массовая доля неорганических примесей, суммарная массовая доля воды и органических растворителей, %. Материал СО представляет собой белый или кремовый порошок без запаха, содержащий натамицин; материал расфасован в стеклянные ампулы с этикеткой емкостью 10 см³, закрытые герметичной алюминиевой крышкой, ампулы помещены в картонные футляры, устройство которых предохраняет СО от резких ударов и загрязнения.

ГСО 11414–2019/ГСО 11419–2019 СО СОСТАВА БРОНЗ ОЛОВЯННЫХ ЛИТЕЙНЫХ (набор VSB4.2)

СО предназначены для градуировки СИ, аттестации методик измерений, применяемых при определении состава бронз оловянных марок БрОЦС-4-4-2,5, БрОЦС4-4-4 по ГОСТ 5017–2006, БрО4Ц7С5, БрО3Ц7С5Н1, БрО5Ц5С5, БрО6Ц6С3 по ГОСТ 613–79, БрО3Ц8С4Н1, БрО6Ц6С2х, БрО3Ц13С4, БрО5Ц6С5, БрО3Ц6С5 по ГОСТ 614–79 химическими и физико-химическими методами.

СО могут быть использованы при поверке СИ, испытаниях СИ и СО в целях утверждения типа, контроле точности результатов измерений при условии соответствия их метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках поверки СИ, программах испытаний и методиках измерений.

Область применения – цветная металлургия.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля элементов, %.

Материалы СО изготовлены методом плавления из меди марки М00 (ГОСТ 859–2014) с массовой долей меди не менее 99,99 %, цинка марки Ц0 (ГОСТ 3640–94) с массовой долей цинка не менее 99,97 %, свинца марки С-1 (ГОСТ 3778–98) с массовой долей свинца не менее 99,98 % и олова марки О1 (ГОСТ 860–75) с массовой долей олова не менее 99,9 % с введением примесей в виде двойных лигатур на основе меди. СО изготовлены в виде цилиндров диаметром (45 ± 3) мм, высотой (10–50) мм или стружки толщиной (0,1–0,5) мм. СО в виде цилиндров помещены в индивидуальную упаковку с этикеткой, обеспечивающую сохранность при транспортировке. На нерабочей поверхности цилиндра выбит индекс экземпляра СО. СО в виде стружки расфасованы минимальной массой 50 г в полиэтиленовые пакеты или банки с этикетками. Количество типов СО в наборе – 6.

ГСО 11420–2019 СО ДИФРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ (ОКСИД АЛЮМИНИЯ) (SRM 1976c)

СО предназначен для калибровки рентгеновских дифрактометров, контроля метрологических характеристик при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, контроля точности результатов измерений и аттестации методик измерений методом рентгеновской порошковой дифракции.

СО может применяться для поверки СИ при соответствии метрологических характеристик СО требованиям методик поверки.

Область применения – nanoиндустрия, научные исследования.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – параметры кристаллической решетки, нм; относительная интенсивность дифракционных максимумов, %.

СО представляет собой диск диаметром (25–26) мм и высотой 2,2 мм из спеченного порошка оксида алюминия структуры корунда, с этикеткой. Размеры гранул порошка составляют (5–10) мкм в диаметре и (2–3) мкм по толщине. СО упакован в картонную коробку с этикеткой. СО является аналогом ГСО 10475–2014.

ГСО 11421–2019 СО СОСТАВА СПЛАВА ТИТАНОВОГО ВТ46 (комплект)

СО предназначены для аттестации методик (методов) измерений и контроля точности результатов измерений химического состава сплава титанового ВТ46 и аналогичных по химическому составу, калибровки, градуировки и поверки СИ.

Область применения – авиационная промышленность, цветная металлургия.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля элементов, %.

Комплект состоит из пяти монолитных образцов, изготовленных в виде цилиндров из высокопрочного сплава титанового ВТ46 диаметром 40 мм, высотой 30 мм. Комплект СО упакован в коробку с этикеткой.

ГСО 11422–2019 СО СОСТАВА ВЫСОКОПРОЧНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА ВМД16 (комплект)

СО предназначены для аттестации методик (методов) измерений, контроля точности результатов измерений химического состава сплава магниевого ВМД16 и аналогичных по химическому составу, калибровки, градуировки и поверки СИ.

Область применения – авиационная промышленность, цветная металлургия.

Способ аттестации – использование государственных эталонов единиц величин.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля элементов, %.

Комплект состоит из трех монолитных образцов, изготовленных в виде цилиндров из высокопрочного магниевого сплава ВМД16 диаметром 40 мм, высотой 20 мм. Комплект СО упакован в коробку с этикеткой.

ГСО 11423–2019 СО СОСТАВА ОКСИДА КОБАЛЬТА (КС-1)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовой доли селена в кобальте марок КО, К1Ау, К1А, К1 (ГОСТ 123–2018) и марок NORILSK PRIME, NORILSK I, NORILSK II, NORILSK III (ТУ 24.45.30–231–48200234–2017) спектральными методами по ГОСТ 8776–2010 и аттестованным методикам измерений. СО может быть использован для градуировки СИ совместно со стандартными образцами состава оксида кобальта: ГСО 8382–2003 (комплект КО), ГСО 11072–2018 (комплект ОКД).

Область применения – цветная металлургия.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля селена к кобальту, %.

Материал СО представляет собой синтезированную смесь оксида кобальта и селена в виде порошка крупностью около 0,1 мм. СО расфасован по 100 г в пластиковые банки с крышками, снабженные этикетками.

ГСО 11424–2019/ГСО 11430–2019 СО СОСТАВА ЛАТУНЕЙ МАРОК Л90, Л85 и Л80 (набор VSLT2)

СО предназначены для градуировки СИ, аттестации методик измерений, применяемых при определении состава латуни марок Л90, Л85 и Л80 по ГОСТ 15527–2004 спектральными и химическими методами. СО могут быть использованы при поверке СИ, испытаниях СИ и СО в целях утверждения типа, контроле точности результатов измерений при условии соответствия их метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках поверки, программах испытаний и методиках измерений.

Область применения – цветная металлургия.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля элементов, %.

Материалы СО изготовлены методом плавления из меди марки М00 (ГОСТ 859–2014) с массовой долей меди не менее 99,99 % и цинка марки Ц0 (ГОСТ 3640–94) с массовой долей цинка не менее 99,9 % с введением примесей в виде двойных лигатур на основе меди. СО представляют собой цилиндры диаметром (45±5) мм, высотой (10–50) мм или стружку толщиной (0,1–0,5) мм. СО в виде цилиндров помещены в индивидуальную, снабженную этикеткой упаковку, обеспечивающую сохранность при транспортировке. На нерабочую поверхность каждого цилиндра нанесен индекс СО. СО в виде стружки расфасованы минимальной массой 50 г в полиэтиленовые пакеты или

банки с наклеенными этикетками. Количество типов СО в наборе – 7.

ГСО 11431–2019 СО ЦВЕТНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ (ХРОМ-КОБАЛЬТОВАЯ ШКАЛА) (ЦВ-ЭК)

СО предназначен для приготовления хром-кобальтовой шкалы цветности, градуировки и калибровки фотометрических СИ, используемых для определения цветности водных растворов по хром-кобальтовой шкале, контроля метрологических характеристик СИ при проведении их испытаний, в том числе в целях утверждения типа, аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений цветности водных растворов по хром-кобальтовой шкале по ГОСТ 31868–2012. СО может быть применен для поверки соответствующих СИ при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках поверки соответствующих СИ.

Область применения – санитарный надзор, охрана окружающей среды, гидрометеорология.

Способ аттестации – применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – цветность (хром-кобальтовая шкала), градусы цветности.

Материал СО представляет собой водный раствор кобальта сернокислого и калия двуххромовокислого, стабилизированный серной кислотой с молярной концентрацией 0,018 моль/дм³, расфасованный по 40 см³ в пластиковые флаконы номинальной вместимостью 50 см³ с завинчивающимися крышками. Каждый флакон с этикеткой дополнительно изолирован парафином.

ГСО 11432–2019 СО МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ВОДЫ ПРИРОДНОЙ (МСВ Цв)

СО предназначен для контроля точности результатов измерений массовой концентрации нитрат-ионов, хлорид-ионов, фторид-ионов, фосфат-ионов, сульфат-ионов, железа общего, хрома, кобальта и цветности по хром-кобальтовой шкале в питьевых, природных поверхностных и очищенных сточных водах. СО может быть использован для аттестации методик измерений показателей состава и цветности воды.

Область применения – охрана окружающей среды; контроль качества питьевой воды, природных поверхностных и очищенных сточных вод.

Способ аттестации – расчетно-экспериментальный; применение аттестованных методик измерений.

Аттестованная характеристика СО – массовая концентрация нитрат-ионов, хлорид-ионов, фторид-ионов, фосфат-ионов, сульфат-ионов, железа общего, хрома,

кобальта (мг/дм³); цветность (градус цветности, Cr-Co). Материалом СО является смесь неорганических веществ. При растворении материала экземпляра СО в 1 дм³ дистиллированной воды получают раствор с массовыми концентрациями компонентов и цветностью по хром-кобальтовой шкале, соответствующими аттестованным значениям СО. Материал СО высушен при 105 °С до постоянной массы и расфасован в пакеты из кальки, запаянные в полиэтилен вместе с этикеткой. Масса материала СО в одном экземпляре составляет (250±3) мг.

ГСО 11433–2019/ГСО 11437–2019 СО СОСТАВА МЕДИ (набор VSMS2.2)

СО предназначены для градуировки СИ, аттестации методик измерений, применяемых при определении массовой доли серы в меди марок М1р, М1ф, М2р, М3р, М2, М3 (ГОСТ 859–2014), МЧ0, МЧ1, МЧ2, МЧ3, МЧ4, МЧ5, МЧ6 (ГОСТ Р 54310–2011) спектральными и химическими методами. СО могут быть использованы при испытаниях СИ и СО в целях утверждения типа, контроле точности результатов измерений при условии соответствия их метрологических и технических характеристик критериям, установленным в программах испытаний и методиках измерений.

Область применения – цветная металлургия.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля серы, %.

Материал СО изготовлен методом плавления меди марки М00 (ГОСТ 859–2014) с массовой долей меди не менее 99,99 % с введением серы сорта 9998 (ГОСТ 127.1–93) в виде двойной лигатуры на основе меди. СО представляют собой диски диаметром (45±5) мм, высотой (10–50) мм или стружку толщиной (0,2–0,4) мм. СО в виде дисков помещены в индивидуальную, снабженную этикеткой упаковку, обеспечивающую сохранность при транспортировке. На нерабочую поверхность каждого диска нанесен индекс СО. СО в виде стружки расфасованы минимальной массой 50 г в полиэтиленовые пакеты или банки с наклеенными этикетками. Количество типов СО в наборе 5.

ГСО 11438–2019 СО ШЛАКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО (ИСО Ш17)

СО предназначен для аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений при определении химического состава шлака металлургического. СО может применяться для поверки (калибровки),

градуировки СИ при условии соответствия его метрологических и технических характеристик критериям, установленным в методиках поверки (калибровки) и градуировки соответствующих СИ.

Область применения – черная металлургия, машиностроение и другие отрасли.

Способ аттестации – межлабораторный эксперимент.

Аттестованная характеристика СО – массовая доля компонентов, %.

Материал СО приготовлен из шлака металлургического в виде порошка крупностью не более 0,08 мм, материал расфасован в банки вместимостью 100 см³ с пластмассовой крышкой по (50–150) г.

СВЕДЕНИЯ О СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ УТВЕРЖДЕННЫХ ТИПОВ, СРОК ДЕЙСТВИЯ СВИДЕТЕЛЬСТВ КОТОРЫХ ПРОДЛЕН

DATA ON REFERENCE MATERIALS OF APPROVED TYPE THE PERIOD OF VALIDITY OF WHICH HAS BEEN EXTENDED

С. Т. Агишева

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

Процедура продления срока действия свидетельств об утверждении типов стандартных образцов осуществляется Росстандартом на основании заявок, поступающих от изготовителей стандартных образцов, держателей свидетельств об утверждении типов стандартных образцов. По результатам рассмотрения указанных заявок принимается решение, оформленное в виде приказа Росстандарта «О продлении срока действия свидетельств об утверждении типов стандартных образцов».

В случае принятия положительного решения по продлению срока действия свидетельств изготовителям выдают свидетельства об утверждении типов стандартных образцов нового срока действия. Для стандартных образцов, форма выпуска которых – серийное производство, срок действия свидетельств продлевают на последующие пять лет. Для стандартных образцов, выпущенных единичными партиями, устанавливают срок действия свидетельств, соответствующий сроку годности экземпляров стандартных образцов.

Стандартные образцы, срок действия свидетельств которых продлен в первой половине 2020 г., представлены в табл. 1.

Таблица 1. Стандартные образцы, срок действия свидетельств которых продлен

Номер ГСО в Госреестре СО	Наименование стандартного образца утвержденного типа	Производство СО
<i>Приказ Росстандарта от 9 января 2020 г. № 1</i>		
ГСО 9969–2011	СО состава калия хлористого	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 9 января 2020 г. № 3</i>		
ГСО 9561–2010	СО поверхностной плотности оловянного покрытия на стали (комплект ПП-О/Ст)	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 27 января 2020 г. № 97</i>		
ГСО 10403–2014	СО фракционного состава нефтепродуктов при атмосферном давлении (ФС-1)	серийное
ГСО 10404–2014	СО фракционного состава нефтепродуктов при атмосферном давлении (ФС-2)	серийное
ГСО 10405–2014	СО фракционного состава нефтепродуктов при атмосферном давлении (ФС-3)	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 25 февраля 2020 г. № 394</i>		
ГСО 9381–2009	СО поверхностной плотности оловянного покрытия на стали (комплект ПП-1-О/Ст))	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 25 февраля 2020 г. № 396</i>		
ГСО 9563–2010	СО состава молока сухого (АСМ-1)	серийное

Номер ГСО в Госреестре СО	Наименование стандартного образца утвержденного типа	Производство СО
<i>Приказ Росстандарта от 25 февраля 2020 г. № 397</i>		
ГСО 10583–2015	СО открытой пористости твердых веществ, материалов (имитаторы) (комплект ОПТВ СО УНИИМ)	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 26 февраля 2020 г. № 401</i>		
ГСО 10182–2013	СО объемной доли N-метиланилина в автомобильных бензинах (ОД ММА-1)	серийное
ГСО 10183–2013	СО объемной доли N-метиланилина в автомобильных бензинах (ОД ММА-2)	серийное
ГСО 10184–2013	СО объемной доли N-метиланилина в автомобильных бензинах (ОД ММА-3)	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 26 февраля 2020 г. № 402</i>		
ГСО 7821–2000	СО состава раствора совола в гексане	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 26 февраля 2020 г. № 403</i>		
ГСО 9981–2011	СО смазывающей способности нефтепродуктов (ВСС)	серийное
ГСО 9982–2011	СО смазывающей способности нефтепродуктов (НСС)	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 4 марта 2020 г. № 460</i>		
ГСО 10591–2015	О температуры начала кристаллизации нефтепродуктов (СО ТНК-ПА)	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 4 марта 2020 г. № 461</i>		
ГСО 10572–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-005)	серийное
ГСО 10573–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-008)	серийное
ГСО 10574–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-015)	серийное
ГСО 10575–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-020)	серийное
ГСО 10576–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-025)	серийное
ГСО 10577–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-035)	серийное
ГСО 10578–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-045)	серийное
ГСО 10579–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-065)	серийное
ГСО 10580–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-100)	серийное
ГСО 10581–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-160)	серийное
ГСО 10582–2015	СО гранулометрического состава порошкообразного материала (КМК-270)	серийное
<i>Приказ Росстандарта от 4 марта 2020 г. № 462</i>		
ГСО 7945–2001	СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТЗ-1)	серийное
ГСО 7946–2001	СО температур текучести и застывания нефтепродуктов (ТЗ-2)	серийное

Номер ГСО в Госреестре СО	Наименование стандартного образца утвержденного типа	Производство СО
<i>Приказ Росстандарта от 4 марта 2020 г. № 463</i>		
ГСО 6687–93/6689–93	СО состава водных растворов хлорид-ионов (комплект № 1А)	серийное
ГСО 6696–93/6698–93	СО состава водных растворов нитрат-ионов (комплект № 5А)	серийное
ГСО 7018–93/7020–93	СО состава водных растворов фосфат-ионов (комплект № 6А)	серийное
ГСО 7021–93/7022–93	СО состава водных растворов нитрит-ионов (комплект № 7А)	серийное
ГСО 7853–2000	СО цветности водных растворов (хром-кобальтовая шкала)	серийное

В следующих номерах журнала будет продолжена публикация сведений о вновь утвержденных типах стандартных образцов и стандартных образцах, срок действия свидетельств которых продлен в соответствии с принятыми Росстандартом решениями.

ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ И ЧИТАТЕЛЕЙ

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

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

Приоритетные задачи и направления журнала состоят в создании открытой площадки для обмена научной информацией, отражающие научные взгляды, результаты и достижения фундаментальных и прикладных исследований специалистов, работающих в области метрологии и смежных наук, связанных с вопросами разработки и внедрения новых эталонов единиц физических величин, а также вопросов, связанных со стандартными образцами состава и свойств веществ и материалов на территории Российской Федерации и за рубежом.

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

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

ОСНОВНЫЕ РАЗДЕЛЫ ЖУРНАЛА:

Передовая статья

- Научно-методические подходы, концепции

Оригинальные статьи

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

Методические материалы. Нормативы. Стандарты. Международные стандарты.

Переводы

Материалы конференций

Информация. Новости. События

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

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

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

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

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

Статьи, содержащие результаты диссертационных работ, публикуются вне очереди.

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

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

Журнал входит:

в Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук по группе специальностей 05.11.00 – приборостроение, метрология и информационно-измерительные приборы и системы;

Международный справочник научных изданий Ulrichsweb Global Serials Directory;

Базы данных Всероссийского института научной и технической информации Российской академии наук (ВИНИТИ РАН)

Журнал индексируется и архивируется:

в Российской государственной библиотеке;

Российском индексе научного цитирования (РИНЦ);

электронной библиотеке «КиберЛенинка»

Журнал является членом Cross Ref.

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



INFORMATION FOR AUTHORS AND READERS OF THE JOURNAL

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

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

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

The published materials correspond to the group of specialties:

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

on the following topics:

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

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

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

SECTIONS:

Editorial

- Scientific and methodological approaches, concepts

Original papers

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

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

Guidance papers

Norms. Standards

International standards

Translations

Conference proceedings

Info. News. Events

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

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

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

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

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

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

There is no publication or royalty fee.

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

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

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

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

International directory of scientific publications

Ulrichsweb Global Serials Directory;

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

The journal is indexed and archived in:

the Russian State Library

Russian Science Citation Index (RSCI)

electronic library «CyberLeninka»

The journal is a member of Cross Ref

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



ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

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

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

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

Мониторинг несанкционированного цитирования осуществляется с помощью системы «Антиплагиат».

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

Условия опубликования статьи:

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

Правила предоставления статьи:

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

Правила оформления статьи:

При наборе статьи рекомендуется учитывать следующее:

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

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

Политика редакции

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

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

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

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

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

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

www.rmjournal.ru

© «Эталон. Стандартные образцы», 2020

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

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

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

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

Conditions for paper publication:

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

Paper submission rules:

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

Paper formatting rules:

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

1. Font – Times New Roman, 12-point font size, line spacing – single line, indenting – justified; all margins – 20 mm each, page numbering is required. The paper shouldn't exceed the volume of 20 A4 pages (if the paper exceeds this limit, the editorial staff has the right to divide the paper for publication in two issues).
2. The title of the paper should be short (not more than 10 words) and informative and should cover the paper contents,

the subject-matter and results of the conducted scientific study. The title is to be provided in Russian and English.

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

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

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

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

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

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

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

2) Literature review. It is necessary to describe the principal (most recent) studies and publications relied upon by the author;

modern views on the issue; difficulties in the development of the subject; the allotment of the outstanding issues within the general problem of the article.

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

4) Results. This is the main section, which aims to prove a working hypothesis (or hypotheses) by analysis, synthesis

and data clarification. The study results should be presented briefly, but at the same time contain enough information for the evaluation of conclusions made by the author. The choice of these data should be justified as well. All titles, signatures, and structural elements of graphs, tables, charts etc. should be in Russian and in English.

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

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

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

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

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

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

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

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

Paper review rules

The journal «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).

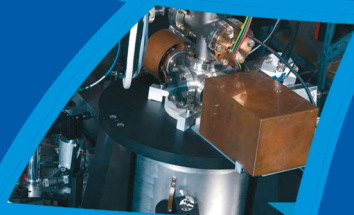
Free recall of journal's material is allowed for personal purposes. Free use is permitted for informational, academic, educational and cultural purposes in compliance with paragraphs 1273 and 1274 of chapter 70, part IV of Civil Codex of Russia and license Creative Commons CC BY 4.0. Other types of use 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», 2020

A photograph of a large periodic table of elements mounted on a wall. The table is titled "ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА" (Periodic System of Elements D. I. Mendeleev). It lists elements from Hydrogen (H) to Oganesson (Og) in Russian.