

УТВЕРЖДЕНА
приказом Федерального агентства
по техническому регулированию
и метрологии
от «19» февраля 2021 г. № 148

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОВЕРОЧНАЯ СХЕМА
ДЛЯ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ
СОДЕРЖАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ
В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ И МАТЕРИАЛАХ**

1. Область применения

Государственная поверочная схема распространяется на государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии ГЭТ 176 (далее – государственный первичный эталон ГЭТ 176) и устанавливает порядок передачи единиц ¹⁾ массовой (молярной, атомной) доли компонентов, %, массовой (молярной) концентрации компонентов, г/дм³ (моль/дм³) от государственного первичного эталона вторичным и рабочим эталонам, а также средствам измерений содержания неорганических компонентов ²⁾ в жидких и твердых веществах и материалах с указанием методов передачи единиц и показателей точности эталонов и средств измерений.

Графическая часть Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах представлена в приложении А.

2. Нормативные ссылки

В настоящей поверочной схеме использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 8.563-2009 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 8.600-2003 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Методики выполнения измерений массовой доли основного вещества реактивов и особо чистых веществ титриметрическими методами. Общие требования

ГОСТ Р 8.735.0-2011 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения

РМГ 29-2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Термины и определения

МИ 3560-2016 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Оценка неопределенности измерений массовой доли основного компонента в неорганических веществах

П р и м е ч а н и е – При использовании Государственной поверочной схемы целесообразно проверять действие ссылочных документов в информационной

¹⁾ Передача единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов с помощью эталонов сравнения, вторичных и рабочих эталонов осуществляется при поверке, калибровке, градуировке, испытаниях средств измерений и испытаниях стандартных образцов, аттестации методик измерений, контроле точности измерений, выполняемых по аттестованным методикам (термины и соответствующие определения установлены в РМГ 29 и ГОСТ Р 8.563).

²⁾ Содержание компонента (содержание компонента В) – обобщённое наименование группы величин, характеризующих химический состав веществ и материалов.

системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при использовании государственной поверочной схемы следует руководствоваться заменяющим измененным документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3. Сокращения

КТ – кулонометрическое титрование;

ККП – кулонометрия с контролируемым потенциалом;

МС – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой;

СКО – среднее квадратическое отклонение;

СО – стандартный образец;

ЭУ – эталонная установка.

4. Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии

4.1. Государственный первичный эталон ГЭТ 176 предназначен для воспроизведения единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах методами кулонометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и передачи их вторичным и рабочим эталонам в целях обеспечения единства измерений единиц величин, характеризующих химический состав веществ и материалов.

4.2. В состав государственного первичного эталона ГЭТ 176 входят три эталонные установки и эталоны сравнения:

1) эталонная установка, реализующая метод кулонометрического титрования в составе:

двухэлектродная кулонометрическая ячейка с рабочим и вспомогательным электродами;

высокостабильный источник постоянного тока (гальваностат-интегратор) с функцией интегрирования количества электричества, оснащенный термостатируемым прецизионным резистором;

высокоточный частотомер, синхронизированный с гальваностатом-интегратором;

высокоточный мультиметр;

комплекс средств измерений для определения конечной точки титрования: рН-метр-иономер с ионоселективными электродами и электродом сравнения (потенциометрический метод); модуль индикаторного тока, состоящий из источника постоянного электрического напряжения и вспомогательного резистора, вольтметр, индикаторные электроды

(амперометрический метод с двумя поляризуемыми электродами);

лабораторные электронные весы I (специального) класса точности;
программное обеспечение.

2) эталонная установка, реализующая метод кулонометрии с контролируемым потенциалом в составе:

трехэлектродная кулонометрическая ячейка с рабочим и вспомогательным электродами и электродом сравнения;

высокоточный потенциостат-интегратор с программным обеспечением;

высокоточный мультиметр;

частотомер электронно-счетный;

компаратор массы I (специального) класса точности.

3) эталонная установка, реализующая метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в составе:

масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой;

лабораторные электронные весы I (специального) класса точности;

оборудование для пробоподготовки.

4) эталоны сравнения: высокочистые химические вещества, в том числе изотопно-обогащенные.

4.3. Воспроизведение единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах с использованием государственного первичного эталона ГЭТ 176 базируется на применении кулонометрических методов, в основе которых лежит фундаментальная константа – постоянная Фарадея¹. Эталонные установки, входящие в состав государственного первичного эталона, реализующие две разновидности метода кулонометрии, используются независимо друг от друга для воспроизведения единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в различных объектах и в разных диапазонах. Эталонная установка, реализующая метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, используется для воспроизведения единицы атомной доли изотопов элементов, массовой доли примесей и массовой доли основного компонента на основе косвенного способа «100 % минус сумма примесей» в соответствии с МИ 3560-2016.

Для обеспечения функционирования государственного первичного эталона ГЭТ 176 используют единицы величин – массы [килограмм (кг)], времени [секунда (с)], напряжения [вольт (В)] и электрического сопротивления [ом (Ом)], заимствованные у эталонов из других поверочных схем и получаемые в процессе поверки (калибровки) соответствующих средств измерений, входящих в состав эталона.

4.4. Государственный первичный эталон ГЭТ 176 обеспечивает воспроизведение единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой

¹ Значение постоянной Фарадея опубликовано в статьях CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants. Следует использовать значение из наиболее поздней публикации CODATA на текущий момент.

(молярной) концентрации с метрологическими характеристиками, указанными в таблицах 1, 2 и 3, для компонентов, указанных в таблицах 4, 5 и 6.

Т а б л и ц а 1 – Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод кулонометрического титрования

Наименование характеристики	Значение характеристики			
	Массовая доля компонента	Молярная доля компонента	Массовая концентрация компонента	Молярная концентрация компонента
Диапазон	от 99,000 % до 100,000 %	от 99,000 % до 100,000 %	от 5,0 до 100 г/дм ³	от 0,1 до 2 моль/дм ³
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n=7$)	от 0,0015 до 0,003	от 0,0015 до 0,003	от 0,007 до 0,009	от 0,007 до 0,009
Относительная неисключённая систематическая погрешность, θ_0 , %, не более	0,006	0,006	0,013	0,013
Относительная стандартная неопределённость типа А ($n=7$), u_{A0} , %	от 0,0015 до 0,003	от 0,0015 до 0,003	от 0,007 до 0,009	от 0,007 до 0,009
Относительная стандартная неопределённость типа В, u_{B0} , %, не более	0,004	0,004	0,009	0,009

Т а б л и ц а 2 – Метрологические характеристики эталонной установки, реализующей метод кулонометрии с контролируемым потенциалом

Наименование характеристики	Значение характеристики			
	Массовая доля компонента	Молярная доля компонента	Массовая концентрация компонента	Молярная концентрация компонента
Диапазон	от 1,000 % до 100,000 %	от 1,000 % до 100,000 %	от 0,1 до 100 г/дм ³	от 0,002 до 2 моль/дм ³
Относительное СКО результата измерений, S_0 , % ($n = 7$)	от 0,003 до 0,10	от 0,003 до 0,10	от 0,009 до 0,10	от 0,009 до 0,10
Относительная неисключённая систематическая погрешность, θ_0 , %	от 0,007 до 0,03	от 0,007 до 0,03	от 0,013 до 0,07	от 0,013 до 0,07
Относительная стандартная неопределённость типа А ($n=7$), u_{A0} , %	от 0,003 до 0,10	от 0,003 до 0,10	от 0,009 до 0,10	от 0,009 до 0,10
Относительная стандартная неопределённость типа В, u_{B0} , %	от 0,005 до 0,020	от 0,005 до 0,020	от 0,009 до 0,05	от 0,009 до 0,05

4.5. Государственный первичный эталон ГЭТ 176 применяют для передачи единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов вторичным и рабочим эталонам методом косвенных измерений и непосредственным сличением.

П р и м е ч а н и е – Здесь и далее по тексту настоящей поверочной схемы методы прямых и косвенных измерений используются для передачи единиц величин от стандартных образцов измерительным установкам или от измерительных установок стандартным образцам, при этом метод прямых измерений подразумевает использование СО и его аттестованного значения из паспорта как есть, без дополнительных процедур приготовления; метод косвенных измерений предполагает применение процедур разбавления СО и расчета аттестованного значения приготовленного раствора. Метод непосредственного сличения применяют при передаче единиц величин от измерительной установки измерительной установке, метод сличения при помощи компаратора – при передаче единиц величин от стандартного образца стандартному образцу.

4.6. Эталоны сравнения используются для хранения и передачи единиц величин, воспроизводимых ГЭТ 176, для исследований метрологических характеристик ГЭТ 176, для сличений с национальными эталонами других стран. Требования к метрологическим характеристикам эталонов сравнения приведены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Требования к метрологическим характеристикам эталонов сравнения

Матрица	Компонент	Диапазон значений	Относительная расширенная неопределенность, % (при $k=2$)
Чистые вещества	Калий фталевокислый кислый (бифталат калия), натрий углекислый (карбонат натрия), калий двуххромовокислый (дихромат калия), натрий щавелевокислый (оксалат натрия), трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), натрий хлористый (хлорид натрия), калий хлористый (хлорид калия), йодат калия, кислота сульфаминовая (аминосульфоновая); медь, цинк, железо, германий, кобальт, серебро, свинец, кадмий, никель, хром, ванадий, молибден, марганец	массовой доли от 99,5000 % до 100,0000 %	0,0013–0,03
Изотопно-обогащенные чистые вещества	Медь, цинк, серебро, кадмий, никель, хром, магний, таллий, оксид свинца, оксид стронция	атомной доли от 1,00 % до 99,99 %	0,014 - 12
П р и м е ч а н и е – В качестве эталонов сравнения могут быть использованы другие чистые твердые химические вещества, обладающие стабильным изотопным и химическим составом.			

5. Вторичные эталоны

5.1. В качестве вторичных эталонов используют:

высокоточные измерительные установки;

стандартные образцы состава веществ и материалов, растворов химических веществ.

5.2. Вторичные эталоны – высокоточные измерительные установки – предназначены для измерений массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах и могут быть основаны на методах кулонометрии (кулонометрического титрования, кулонометрии с контролируемым потенциалом), титриметрии, гравиметрии, масс-спектрометрии и др.

П р и м е ч а н и е – При измерении массовой доли основного компонента чистых химических веществ с применением вторичных эталонов – высокоточных измерительных установок, принцип действия которых основан на методе титриметрии, в соответствии с ГОСТ Р 8.600 используют методы прямого, обратного, косвенного и реверсивного титрования, основанные на окислительно-восстановительных, комплексонометрических, кислотно-основных реакциях и реакциях осаждения.

Доверительные границы относительной погрешности вторичных эталонов – высокоточных измерительных установок (при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm \delta_0$, составляют:

от 0,015 % до 4 % в диапазоне массовой доли компонентов от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 100 %,

от 0,07 % до 0,5 % в диапазоне молярной доли компонентов от 1 % до 100 %,

от 0,04 % до 20 % в диапазоне атомной доли изотопов элементов от 0,01 % до 99,9 %;

от 0,15 % до 4 % в диапазоне измерений массовой концентрации компонентов от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 г/дм³ и в диапазоне измерений молярной концентрации компонентов от $2 \cdot 10^{-6}$ до 2 моль/дм³.

5.3. Требования к метрологическим характеристикам вторичных эталонов – стандартных образцов состава чистых веществ и их растворов приведены в таблице 5.

Вторичные эталоны - СО состава чистых веществ, в том числе изотопно-обогащенных, и их растворов применяют для хранения и передачи единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов методами прямых измерений, косвенных измерений и сличения при помощи компаратора. Требования к метрологическим характеристикам вторичных эталонов - стандартным образцам приведены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5 – Требования к метрологическим характеристикам вторичных эталонов - стандартным образцам состава чистых веществ, в том числе изотопно-обогащенных, и их растворов

Матрица	Компонент	Диапазон значений	Доверительные границы относительной погрешности, $\pm\delta_o$, % (при $P=0,95$)
Чистые вещества, том числе изотопно-обогащенные, и их растворы	Калий фталевокислый кислый (бифталат калия), натрий углекислый (карбонат натрия), калий двуххромовокислый (дихромат калия), натрий щавелевокислый (оксалат натрия), трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты), натрий хлористый (хлорид натрия), калий хлористый (хлорид калия), йодат калия, кислота сульфаминовая, кислота этилендиаминтетрауксусная, кислота борная, кислота соляная; железо, медь, свинец, нитрат свинца	массовой доли от $1 \cdot 10^{-5} \%$ до 100 %	0,015 – 4
		молярной доли от 1 % до 100 %	0,07 – 0,5
		атомной доли от 0,01 % до 99,99 %	0,04 – 20
		массовой концентрации от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 г/дм ³	0,15 – 4
		молярной концентрации от $2 \cdot 10^{-6}$ до 2 моль/дм ³	0,15 – 4
П р и м е ч а н и е – В качестве вторичных эталонов - СО состава чистых веществ или их растворов могут быть использованы (после утверждения в установленном порядке) стандартные образцы состава других веществ, обладающих стабильным изотопным и химическим составом, или их растворов			

5.4. Вторичные эталоны применяют для передачи единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов рабочим эталонам 1-го и 2-го разрядов и средствам измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах методами прямых измерений, косвенных измерений, непосредственным сличением или методом сличения при помощи компаратора.

6. Рабочие эталоны

6.1. Рабочие эталоны 1-го разряда

6.1.1. В качестве рабочих эталонов 1-го разряда используют:
измерительные установки;

стандартные образцы состава веществ и материалов, растворов химических веществ.

6.1.2. Рабочие эталоны 1-го разряда - измерительные установки - предназначены для измерений массовой (молярной, атомной) доли компонентов и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах могут быть основаны на методах кулонометрии, титриметрии, гравиметрии, вольтамперометрии, масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и др.

Доверительные границы относительной погрешности рабочих эталонов 1-го разряда – измерительных установок (при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta_0$, составляют:

от 0,07 % до 8 % в диапазоне массовой доли компонентов от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 100 %,

от 0,14 % до 1,5 % в диапазоне молярной доли компонентов от 1 % до 100 %,

от 0,08 % до 30 % в диапазоне атомной доли изотопов элементов от 0,01 % до 99,99 %;

от 0,30 % до 8 % в диапазоне массовой концентрации компонентов от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 г/дм³ и в диапазоне молярной концентрации компонентов от $2 \cdot 10^{-6}$ до 2 моль/дм³.

6.1.3. Требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов 1-го разряда – стандартных образцов состава жидких и твердых веществ и материалов приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6 – Требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов 1-го разряда – стандартных образцов состава жидких и твердых веществ и материалов, растворов химических веществ

Матрица СО	Компонент	Диапазон значений	Доверительные границы относительной погрешности, $\pm\delta_0$, % (при $P = 0,95$)
Продукция металлургической, химической промышленности, горные породы, почвы, грунты, порошкообразные смеси и др. Растворы химических веществ	Металлы и неметаллы, их оксиды, гидроксиды и соли. Изотопы элементов.	массовой доли от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 100 %	0,07 – 8
		молярной доли от 1 % до 100 %	0,14 – 1,5
		атомной доли от 0,01 % до 99,99 %	0,08 - 30
	Ионы металлов и неметаллов. Компоненты, которые могут быть переведены в титруемую	массовой концентрации от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 г/дм ³	0,30 – 8
		молярной концентрации	

Матрица СО	Компонент	Диапазон значений	Доверительные границы относительной погрешности, $\pm\delta_o$, % (при $P = 0,95$)
	форму.	от $2 \cdot 10^{-6}$ до 2 моль/дм ³	
П р и м е ч а н и е – Допускается определение метрологических характеристик СО по процедуре приготовления, при этом исходными материалами должны выступать СО, соответствующие требованиям, предъявляемым к вторичным эталонам, или вещества, содержание компонентов в которых установлено с применением вторичного или первичного эталонов.			

6.1.4. Рабочие эталоны 1-го разряда применяют для передачи единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов рабочим эталонам 2-го разряда и средствам измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах методами прямых измерений, косвенных измерений, непосредственным сличением или методом сличения при помощи компаратора.

6.2. Рабочие эталоны 2-го разряда

6.2.1. В качестве рабочих эталонов 2-го разряда используют стандартные образцы состава жидких и твердых веществ и материалов, растворов химических веществ.

6.2.2. Требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов – стандартных образцов (СО) состава жидких и твердых веществ и материалов приведены в таблице 7.

Т а б л и ц а 7 – Требования к метрологическим характеристикам рабочих эталонов 2-го разряда – стандартных образцов состава жидких и твердых веществ и материалов, растворов химических веществ

Матрица СО	Компонент	Диапазон значений	Доверительные границы относительной погрешности, $\pm\delta_o$, % (при $P = 0,95$)
Продукция металлургической, химической промышленности, горные породы,	Металлы и неметаллы, их оксиды, гидроксиды и соли.	массовой доли от $1 \cdot 10^{-5}$ % до 100 %	0,3 – 15
		молярной доли от 1 % до 100 %	0,3 – 4,5

Матрица СО	Компонент	Диапазон значений	Доверительные границы относительной погрешности, $\pm\delta_0$, % (при $P = 0,95$)
почвы, грунты, порошкообразные смеси и др. Растворы химических веществ	Изотопы элементов. Ионы металлов и неметаллов. Компоненты, которые могут быть переведены в титруемую форму.	атомной доли от 0,01 % до 99,99 %	0,16 - 45
		массовой концентрации от $1 \cdot 10^{-4}$ до 100 г/дм ³	0,5 – 15
		молярной концентрации от $2 \cdot 10^{-6}$ до 2 моль/дм ³	

Прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ 176 стандартных образцов, метрологические характеристики которых устанавливают по процедуре приготовления, обеспечивают использованием в качестве исходных материалов стандартных образцов состава чистых веществ или веществ, содержание компонентов в которых установлено с применением вторичных эталонов или рабочих эталонов 1-го разряда.

6.2.3. Рабочие эталоны 2-го разряда применяют для передачи единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов средствам измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах методами прямых или косвенных измерений.

7. Средства измерений

7.1. В качестве средств измерений используют:

аналитические приборы специального назначения: анализаторы жидкости (концентратомеры);

аналитические приборы универсального назначения: кулонометры, титраторы, атомно-абсорбционные спектрометры, ионные хроматографы, масс-спектрометры с индуктивно-связанной плазмой и другие с соответствующими методиками измерений (методиками количественного химического анализа).

7.2. Пределы допускаемой относительной погрешности средств измерений Δ_0 составляют от $\pm 0,6$ % до ± 70 % при измерении массовой доли в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ % до 100 %, от $\pm 0,6$ % до ± 70 % при измерении молярной доли в диапазоне от 1 % до 100 %, от $\pm 0,4$ % до ± 70 % при измерении атомной доли в диапазоне от 0,01 % до 99,99 %, от $\pm 1,0$ % до ± 70 % при измерении массовой концентрации в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ до

100 г/дм³ и молярной концентрации в диапазоне от $2 \cdot 10^{-12}$ до 2 моль/дм³ неорганических компонентов¹.

¹ Для аналитических приборов универсального назначения, как правило, нормируют характеристики чувствительности приборов (предел детектирования, отношение сигнал/шум), предел допускаемого значения относительного среднего квадратического отклонения выходного сигнала и др.