

УТВЕРЖДЕНА
приказом Федерального агентства
по техническому регулированию
и метрологии
от «07» августа 2023 г. № 1569

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПОВЕРОЧНАЯ СХЕМА
ДЛЯ СРЕДСТВ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ (МОЛЯРНОЙ) ДОЛИ
И МАССОВОЙ (МОЛЯРНОЙ) КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ,
А ТАКЖЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВАХ
И МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ**

1. Область применения

1.1. Государственная поверочная схема для средств измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов, а также флуоресценции в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов устанавливает порядок и методы передачи единиц массовой (молярной) доли компонентов – процент (% (абс.)) – и массовой (молярной) концентрации компонентов – грамм на кубический дециметр (г/дм^3) [моль на кубический дециметр (моль/дм^3)] от Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов ГЭТ 196-2023 (далее – ГПЭ), а также относительных единиц флуоресценции¹ (ОЕФ) при помощи ВЭТ и рабочих эталонов средствам измерений с указанием погрешности и неопределенности измерений.

1.2. Настоящая поверочная схема предназначена для определения содержания примесей неорганических (алюминий, железо, медь, цинк, свинец, хром, титан, молибден, магний, марганец, кремний, калий, кальций, натрий и др.) и органических² (метаболиты, белки, непептидные гормоны и др.), в том числе, флуоресцирующих компонентов (флуоресцеин, хинин, родамин и другие органические красители, метки на их основе, квантовые точки и др.) в твердых и жидких веществах и материалах, в том числе, черных и цветных металлах и сплавах, их растворах, биопробах и т.д.

1.3. Графическая часть государственной поверочной схемы для средств измерений массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации, а также флуоресценции компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов приведена в приложении А.

¹ Характеристика вещества или материала, выраженная в относительных единицах флуоресценции (ОЕФ), в пределах применимости пропорциональна концентрации флуоресцирующих компонентов, входящих в его состав. Значение в ОЕФ характеризует аналитическую способность прибора или флуоресцентную, поглощающую и рассеивающую способности вещества или материала. Численно значение в ОЕФ равно отношению регистрируемой прибором интенсивности излучения характеризуемого вещества или материала к опорной интенсивности излучения, измеренной при аналогичных условиях, и может быть получено с использованием коэффициентов пересчёта. За опорную (1 ОЕФ) принимают флуоресцирующую способность водного ($\text{pH}=5,5$) раствора флуоресцеина натрия концентрацией 1 мг/дм^3 на длине волны 514 нм при возбуждении 405 нм .

² Настоящая поверочная схема не устанавливает порядок передачи единиц величин при определении чистоты органических веществ.

2. Термины и сокращения

2.1. В настоящей государственной поверочной схеме применены следующие обозначения и сокращения:

ГПЭ – Государственный первичный эталон;

ВЭТ – вторичный эталон;

СКНП - спектральный коэффициент направленного пропускания;

компаратор - вещество или материал, используемые в качестве компаратора, должны иметь подтверждённую однородность и стабильность;

безразмерностная величина - величина, в размерность которой основные величины входят в степени, равной нулю (РМГ 29-2013 п. 3.13);

S_0 - относительное среднее квадратическое отклонение (относительная случайная погрешность измерений);

θ_0 – относительная неисключенная систематическая погрешность измерений;

$U_{(0,95)}$ - относительная расширенная неопределенность измерений при коэффициенте охвата 2 (доверительная вероятность $P=0,95$);

u_A – относительная стандартная неопределенность по типу А;

u_B - относительная стандартная неопределенность по типу В;

ν - нестабильность первичного эталона за 1 год (по ГОСТ 8.381 «Государственная система обеспечения единства измерений. Эталоны. Способы выражения точности»);

δ_0 – доверительные границы относительной погрешности измерений;

Δ_0 - пределы допускаемой относительной погрешности измерений.

3. Государственный первичный эталон

3.1. ГПЭ предназначен для воспроизведения и хранения единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах (в т.ч. в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках³) на основе спектральных методов и передачи этих единиц средствам измерений при помощи вторичных эталонов (далее – ВЭТ) методом прямых измерений или методом сличения при помощи компаратора, а в случае их отсутствия – при помощи рабочих эталонов и/или напрямую средствам измерений методом прямых измерений или методом сличения при помощи компаратора.

3.2. ГПЭ состоит из четырёх основных комплексов, а именно:

спектральный комплекс;

масс-спектрометрический комплекс;

люминесцентный комплекс;

рамановский комплекс.

3.2.1. спектральный комплекс включает в себя:

атомно-абсорбционные установки различных типов атомизации;

³ Настоящая поверочная схема не устанавливает порядок передачи единиц содержания компонентов в покрытиях.

спектральные лампы с полым катодом;
 атомно-эмиссионную установку;
 рентгено-флуоресцентную установку;
 спектрофотометрические установки;
 интерферометрическую установку для калибровки эталонных
 спектральных ламп по длине волны;
 спектрометрическую установку для калибровки эталонных
 спектральных ламп по энергетической освещенности;
 лазеры;
 источники излучения на базе ртутно-гелиевой, дейтериевой
 и галогеновых ламп;
 меры состава и толщины покрытий;
 меры оптической плотности, диффузного отражения, волновых чисел;
 комплекты светофильтров;
 стандартные образцы;
 эталоны сравнения.

3.2.2. масс-спектрометрический комплекс включает в себя
 масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой;
 газовый хромато-масс-спектрометр;
 стандартные образцы;
 эталоны сравнения.

3.2.3. люминесцентный комплекс включает в себя
 спектрофлуориметр;
 биосенсор;
 меры люминесценции и флуоресценции;
 стандартные образцы.

3.2.4. рамановский комплекс включает в себя
 рамановский микроскоп;
 раман-люминесцентный спектрометр;
 меры для рамановских спектрометров.

3.3. Для обеспечения функционирования ГПЭ используют единицы
 величин – длины волны [нанометр (нм)], волнового числа [обратный сантиметр
 (см^{-1})], массы [килограмм (кг)], объём [кубический метр (м^3)], оптической
 плотности [бел (Б)], спектрального коэффициента направленного пропускания
 (далее – СКНП) [безразмерностная величина] и спектральной плотности
 энергетической яркости [Ватт на кубический метр ($\text{Вт}/\text{м}^3$)], заимствованные
 у эталонов из других поверочных схем и получаемые в процессе поверки
 соответствующих средств измерений, входящих в состав эталона.

3.4. ГПЭ обеспечивает воспроизведение единиц массовой (молярной)
 доли и массовой (молярной) концентрации компонентов, с метрологическими
 характеристиками, представленными в таблице 1.

Таблица 1 - Метрологические характеристики ГПЭ

Наименование физической величины, диапазон измерений	Относительное средне-квадратическое отклонение, %	Относительная неисключенная систематическая погрешность, %	Стандартная неопределенность ²⁾ , %			Расширенная неопределенность ^{1) 2)} при $k^4) = 2$ ($U_{(0,95)}$), %
			По типу А (u_A)	По типу В (u_B)	Суммарная	
Массовая доля компонентов, % от $1 \cdot 10^{-10}$ до 99,99 в т.ч. газовых составляющих от 0,01 до 6,0	0,035 - 0,700 при $n^3)=10$	0,086 - 1,000	0,035 - 0,700	0,029 - 0,600	0,043 - 1,000	0,086 - 2,000 в т.ч. для газовых составляющих от 0,5 до 1,2
Молярная доля компонентов, % от $1 \cdot 10^{-10}$ до 99,99	0,035 - 0,700 при $n=10$	0,086 - 1,000	0,035 - 0,700	0,029 - 0,600	0,043 - 1,000	0,086 - 2,000
Массовая концентрация компонентов, г/дм ³ от $1 \cdot 10^{-9}$ до 99,99	0,01 - 0,50 при $n=10$	0,045 - 1,200	0,01 - 0,50	0,013 - 0,700	0,016 - 0,900	0,032 - 1,800
Молярная концентрация компонентов, моль/дм ³ от $1 \cdot 10^{-9}$ до 2,0	0,01 - 0,50 при $n=10$	0,045 - 1,200	0,01 - 0,50	0,013 - 0,700	0,016 - 0,900	0,032 - 1,800
Массовая доля компонентов в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках, % от $1 \cdot 10^{-2}$ до 99,99	1,0-2,0 При $n=10$	2,0-4,0	1,0-2,0	2,0-4,0	2,2-4,5	3,4-9,0
¹⁾ Доверительная вероятность – 0,95 ²⁾ Относительная стандартная неопределенность, Относительная расширенная неопределенность ³⁾ n – количество измерений ⁴⁾ k – коэффициент охвата						

Относительная нестабильность ГПЭ составляет $v=0,01$ %.

3.5. Эталоны сравнения используются для хранения и передачи единиц величин, воспроизводимых ГПЭ, для исследования его метрологических характеристик, сличения с другими ГПЭ, а также национальными эталонами

других стран. Эталоны сравнения должны иметь метрологические характеристики не хуже, представленных в таблице 2.

Таблица 2 - Требования к метрологическим характеристикам эталонов сравнения (высокочистых одноэлементных химических веществ с установленным содержанием основного компонента)

Основной компонент	Диапазон значений массовой доли основного компонента, %	Абсолютная расширенная неопределенность, % (при $k=2$)
Никель Титан Алюминий Магний	от 99,500 до 100,000	от 0,001 до 0,050
Примечание – в качестве эталонов сравнения могут быть использованы другие высокочистые одноэлементные химические вещества с установленным содержанием основного компонента, обладающие стабильным изотопным и химическим составом		

4. Вторичные эталоны

4.1. В качестве ВЭТ используются:

стандартные образцы⁴ / меры⁵;

высокоточные измерительные установки, принцип действия которых основан на спектральных методах.

4.2. ВЭТ – стандартные образцы / меры – предназначены для хранения, воспроизведения единиц массовой (молярной) доли компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ % до 99,99 % (абс.) и массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до 99,99 г/дм³ (от $1 \cdot 10^{-9}$ до 2,0 моль/дм³) в жидких и твердых веществах и материалах, массовой доли компонентов в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках в диапазоне от $1 \cdot 10^{-2}$ % до 99,99 % на основе спектральных методов, а также относительных единиц флуоресценции в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^5$ ОЕФ для флуоресцирующих компонентов и рамановских линий и передачи указанных единиц средствам измерений при помощи рабочих эталонов, а в случае их отсутствия – напрямую методом прямых измерений.

Доверительные границы относительной погрешности⁶ (расширенной неопределенности) ВЭТ – стандартных образцов / мер – (при доверительной вероятности 0,95) составляют:

⁴ Здесь и далее под стандартными образцами подразумеваются однородные жидкие или твердые вещества или материалы фиксированного состава, в том числе их растворы, метрологические характеристики которых определены спектральными методами.

⁵ Здесь и далее под мерами подразумеваются однородные или неоднородные жидкие или твердые вещества, материалы или конструкции с фиксированными спектральными свойствами.

⁶ Погрешность (неопределенность) эталонов и средств измерений может быть ранжирована по участкам диапазона измерений. Ранг эталона определяется его предполагаемым применением в рамках требований настоящей поверочной схемы. При передаче единицы вниз по поверочной схеме при доверительной вероятности 0,95 должен быть предусмотрен, по меньшей мере, двукратный запас по точности.

от 0,1 % до 5,0 % при определении содержания примесей неорганических (алюминий, железо, медь, цинк, свинец, хром, титан, молибден, магний, марганец, кремний, калий, кальций, натрий и др.) и органических (метаболиты, белки, непептидные гормоны и др.), в том числе, флуоресцирующих компонентов (флуоресцеин, хинин, родамин и другие органические красители, метки на их основе, квантовые точки и др.) в твердых и жидких веществах и материалах, в том числе, черных и цветных металлах и сплавах, их растворах, биопробах и т. д.;

от 5,0 % до 10,0 % для массовой доли компонентов в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках.

4.3. ВЭТ – высокоточные измерительные установки – предназначены для хранения, воспроизведения единиц массовой (молярной) доли компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ % до 99,99 % (абс.) и массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до 99,99 г/дм³ (от $1 \cdot 10^{-9}$ до 2 моль/дм³ в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках в диапазоне от $1 \cdot 10^{-2}$ % до 99,99 % на основе спектральных методов, а также относительных единиц флуоресценции в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^5$ ОЕФ для флуоресцирующих компонентов и рамановских линий и передачи указанных единиц средствам измерений при помощи рабочих эталонов методом прямых измерений или методом сличения при помощи компаратора, а в случае их отсутствия – напрямую методом сличения при помощи компаратора.

Доверительные границы относительной погрешности (расширенной неопределенности) ВЭТ – высокоточных измерительных установок – (при доверительной вероятности 0,95) составляют:

от 0,1 % до 8,0 % при определении содержания примесей неорганических (алюминий, железо, медь, цинк, свинец, хром, титан, молибден, магний, марганец, кремний, калий, кальций, натрий и др.) и органических (метаболиты, белки, непептидные гормоны и др.), в том числе, флуоресцирующих компонентов (флуоресцеин, хинин, родамин и другие органические красители, метки на их основе, квантовые точки и др.) в твердых и жидких веществах и материалах, в том числе, черных и цветных металлах и сплавах, их растворах, биопробах и т. д.;

от 5,0 % до 10,0 % для массовой доли компонентов в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках.

5. Рабочие эталоны

5.1. В качестве рабочих эталонов используются:

стандартные образцы / меры;

измерительные установки.

5.2. Рабочие эталоны – стандартные образцы/ меры – предназначены для хранения, воспроизведения единиц массовой (молярной) доли компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10}$ % до 99,99 % (абс.) и массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до 99,99 г/дм³ (от $1 \cdot 10^{-9}$ до 2,0 моль/дм³)

в жидких и твердых веществах и материалах, массовой доли компонентов в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках в диапазоне

от $1 \cdot 10^{-2} \%$ до 99,99 % на основе спектральных методов, а также относительных единиц флуоресценции в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^5$ ОЕФ для флуоресцирующих компонентов и рамановских линий и передачи указанных единиц средствам измерений методом прямых измерений или методом косвенных измерений.

Доверительные границы относительной погрешности (расширенной неопределенности) рабочих эталонов – стандартных образцов/мер – (при доверительной вероятности 0,95) составляют:

от 0,3 % до 15,0 % при определении содержания примесей неорганических (алюминий, железо, медь, цинк, свинец, хром, титан, молибден, магний, марганец, кремний, калий, кальций, натрий и др.) и органических (метаболиты, белки, непептидные гормоны и др.), в том числе, флуоресцирующих компонентов (флуоресцеин, хинин, родамин и другие органические красители, метки на их основе, квантовые точки и др.) в твердых и жидких веществах и материалах, в том числе, черных и цветных металлах и сплавах, их растворах, биопробах и т. д.;

от 10,0 % до 20,0 % для массовой доли компонентов в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках.

5.3. Рабочие эталоны – измерительные установки – предназначены для хранения, воспроизведения единиц массовой (молярной) доли в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10} \%$ до 99,99 % (абс.) и массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до 99,99 г/дм³ (от $1 \cdot 10^{-9}$ до 2 моль/дм³) в жидких и твердых веществах и материалах, массовой доли компонентов в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках в диапазоне от $1 \cdot 10^{-2} \%$ до 99,99 %, а также относительных единиц флуоресценции в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^5$ ОЕФ для флуоресцирующих компонентов и рамановских линий и передачи указанных единиц средствам измерений методом сличения при помощи компаратора.

Доверительные границы относительной погрешности (расширенной неопределенности) измерения рабочих эталонов – измерительных установок – (при доверительной вероятности 0,95) составляют:

от 0,3 % до 15,0 % при определении содержания примесей неорганических (алюминий, железо, медь, цинк, свинец, хром, титан, молибден, магний, марганец, кремний, калий, кальций, натрий и др.) и органических (метаболиты, белки, непептидные гормоны и др.), в том числе, флуоресцирующих компонентов (флуоресцеин, хинин, родамин и другие органические красители, метки на их основе, квантовые точки и др.) в твердых и жидких веществах и материалах, в том числе, черных и цветных металлах и сплавах, их растворах, биопробах и т. д.;

от 10,0 % до 20,0 % для массовой доли компонентов в поверхностных слоях твердых объектов и тонких пленках.

6. Средства измерений

6.1. Средства измерений могут представлять собой аналитические приборы, которые позволяют проводить прямые измерения массовой (молярной) доли или массовой (молярной) концентрации определенного компонента в веществах и/или материалах в соответствии с эксплуатационной документацией, или приборы, которые получают единицы измеряемой величины в процессе построения градуировочной/калибровочной зависимости и/или при контроле точности измерений.

6.2. Средства измерений массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до $99,99 \text{ г/дм}^3$ (от $1 \cdot 10^{-9}$ до $2,0 \text{ моль/дм}^3$) в жидких и твердых веществах и материалах на основе колориметрии, фотометрии, нефелометрии, турбидиметрии и т.д. могут представлять собой колориметры, фотометры, мутномеры, нефелометры, турбидиметры или иные приборы, принцип действия которых, основан на определении спектральных характеристик, зависящих от концентрации определяемого компонента.

Для указанных средств измерений пределы допускаемой относительной погрешности измерений составляют от 2 % до 30 %.

6.3. Средства измерений массовой (молярной) доли компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-10} \%$ до 99,99 % (абс.) и массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до $99,99 \text{ г/дм}^3$ (от $1 \cdot 10^{-9}$ до $2,0 \text{ моль/дм}^3$) в жидких и твердых веществах и материалах на основе абсорбционной и/или эмиссионной спектрометрии, спектрофотометрии, рентгено-флуориметрии и т.д. могут представлять собой атомно-абсорбционные спектрометры, оптико-эмиссионные спектрометры, спектрометры с индуктивно-связанной плазмой, спектрофотометры, рентгено-флуоресцентные спектрометры или другие аналитические приборы.

Для указанных средств измерений пределы допускаемой относительной погрешности измерений составляют от 1,0 % до 30,0 %.

6.4. Средства измерений массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до $99,99 \text{ г/дм}^3$ (от $1 \cdot 10^{-9}$ до $2,0 \text{ моль/дм}^3$) в жидких и твердых веществах и материалах на основе флуориметрии и/или спектрофлуориметрии, а также относительных единиц флуоресценции в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^5 \text{ ОЕФ}$ для флуоресцирующих компонентов могут представлять собой флуориметры, спектрофлуориметры, флуоресцентные анализаторы или аналогичные приборы.

Для указанных средств измерений пределы допускаемой относительной погрешности измерений составляют от 3,0 % до 30,0 %.

6.5. Средства измерений массовой (молярной) доли компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-2} \%$ до 99,99 % (абс.) в жидких и твердых веществах и материалах на основе рамановской и раман-флуоресцентной спектроскопии, а также относительных единиц флуоресценции в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^5 \text{ ОЕФ}$ для флуоресцирующих компонентов и рамановских линий могут представлять собой рамановские и раман-флуоресцентные спектрометры

(спектрометры комбинационного рассеяния) и микроскопы или аналогичные приборы.

Для указанных средств измерений пределы допускаемой относительной погрешности измерений составляют от 5,0 % до 30,0 %.

6.6. Средства измерений массовой (молярной) концентрации компонентов в диапазоне от $1 \cdot 10^{-5}$ до 99,99 г/дм³ (от $1 \cdot 10^{-5}$ до 2,0 моль/дм³) в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов для биоанализа, а также относительных единиц флуоресценции в диапазоне от 10^{-3} до 10^3 ОЕФ для флуоресцирующих компонентов могут представлять собой анализаторы биопроб (в т.ч. медицинские, ПЦР-анализаторы, амплификаторы), анализаторы биохимические, анализаторы биофизические, анализаторы иммуноферментные, анализаторы люминесцентные и хемилюминесцентные или аналогичные приборы.

Для указанных средств измерений пределы допускаемой относительной погрешности измерений составляют от 5,0 % до 30,0 %.