

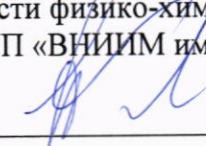
**Федеральное государственное унитарное предприятие  
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»**



Государственная система обеспечения единства измерений  
Титраторы автоматические NLT

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ  
МП 242-2542-2023**

Руководитель  
научно-исследовательского отдела  
государственных эталонов  
в области физико-химических измерений  
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

  
\_\_\_\_\_  
A.V. Колобова

  
\_\_\_\_\_  
Ст. научный сотрудник  
А.Б. Копыльцова

Санкт-Петербург  
2023 г.

## **1 Общие положения**

Настоящая методика поверки распространяется на титраторы автоматические NLT (далее титраторы) производства АО «НеваЛаб», г. Всеволожск, и устанавливает методы их первичной поверки до ввода в эксплуатацию, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Настоящая методика поверки обеспечивает прослеживаемость к:

- ГЭТ 176-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии с применением стандартных образцов посредством Государственной поверочной схемы, утверждённой приказом Росстандарта от 19.02.2021 № 148;

- ГЭТ 208-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твёрдых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии с применением стандартных образцов посредством Государственной поверочной схемы, утвержденной приказом Росстандарта от 10.06.2021 № 988;

- ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидкых веществах и материалах, с применением стандартных образцов посредством Государственной поверочной схемы, утверждённой приказом Росстандарта от 29.12.2018 № 2832;

- ГЭТ 54-2019 Государственный первичный эталон показателя pH активности ионов водорода в водных растворах с применением средств измерений посредством Государственной поверочной схемы, утверждённой приказом Росстандарта от 09.02.2022 № 324;

- ГЭТ 3-2020 Государственный первичный эталон единицы массы (килограмма) с применением средств измерений посредством Государственной поверочной схемы (ГПС), утверждённой приказом Росстандарта от 04.07.2022 года N 1622.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки:

- прямое измерение поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой мерой или стандартным образцом.

Примечания:

1) При пользовании настоящей методикой поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой 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.

2) Методикой поверки предусмотрена возможность проведения периодической поверки для меньшего числа измеряемых величин с обязательной передачей сведений об объеме проведенной поверки в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

## **2 Перечень операций поверки средства измерений**

2.1 При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

| Наименование операции поверки | Обязательность выполнения операций поверки при |                       | Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки |
|-------------------------------|--|-----------------------|--|
|                               | первичной поверке                              | периодической поверке |  |
| 1 Внешний осмотр СИ           | да   | да                    | 7  |

| Наименование операции поверки   | Обязательность выполнения операций поверки при |                       | Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки |
|---|--|-----------------------|--|
|   | первичной поверке                              | периодической поверке |  |
| 2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений   | да   | да                    | 8  |
| 3 Проверка программного обеспечения СИ  | да   | да                    | 9  |
| 4 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям | да   | да                    | 10   |

2.2 Если при проведении одной из операций получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

### 3 Требования к условиям проведения поверки

3.1 При проведении поверки следует соблюдать следующие условия:

- температура окружающей среды, °С от +15 до +25;
- относительная влажность воздуха, % от 30 до 80;
- атмосферное давление, кПа от 86 до 106.

### 4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1 К работе с титраторами и проведению поверки допускаются поверители, ознакомленные с руководством по эксплуатации поверяемого титратора (далее – РЭ), инструкцией по применению стандартных образцов (далее – СО) и прошедшие инструктаж по технике безопасности. Для получения данных, необходимых для поверки, допускается участие операторов, обслуживающих титратор (под контролем поверителя).

### 5 Метрологические и технические требования к средствам поверки

5.1 При проведении поверки применяют средства<sup>1</sup>, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

| Номер пункта методики поверки                                  | Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки  | Перечень рекомендуемых средств поверки                       |
|--|---|--|
| 8.1 1<br>Подготовка к поверке и опробование средства измерений | средства измерений параметров окружающей среды: диапазон измерений температуры от +15 °С до +25 °С, относительной влажности от 10 % до 80 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности по каналам: относительной влажности не более ±3 %, температуры не более ±1,0 °С | Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13 в ФИФ ОЕИ) |

<sup>1</sup> Средства поверки выбираются в зависимости от комплектации конкретной модели СИ в соответствии с рекомендациями Приложения 1.

| Номер пункта методики поверки  | Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки   | Перечень рекомендуемых средств поверки   |
|--|--|--|
| 10.2<br>Определение абсолютной погрешности измерений pH  | буферные растворы (стандарт-титры) – рабочие эталоны pH, соответствующие требованиям к эталонам не ниже 2-го разряда в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09.02.2022 г. № 324                | Стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов СТ-12 (рег. № 43928-10 в ФИФ ОЕИ) или стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 1-го и 2-го разрядов СТ-pH (рег. № 45142-10 в ФИФ ОЕИ) |
|  | вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018   |  |
| 10.3.1<br>Кислотно-основное титрование в водной или неводной среде, аргентометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование | стандартный образец состава раствора соляной кислоты с диапазоном аттестованных значений от 0,099 моль/дм <sup>3</sup> до 0,110 моль/дм <sup>3</sup> и с границами относительной погрешности измерений ±0,05 % при Р=0,95;                             | ГСО 9654-2010  |
|  | стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при Р=0,95; | ГСО 10450-2014   |
|  | стандартный образец состава калия двухромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при Р=0,95;                                       | ГСО 2215-81  |
|  | стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при Р=0,95;                                  | ГСО 2216-81  |
|  | калий фталевокислый, ч.д.а., массовая доля основного вещества (99,8-100,2) % по ГОСТ 5858-68   |  |
|  | стандартный образец состава натрия хлористого 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,9 % до 100,0 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при Р=0,95;   | ГСО 4391-88  |
|  | натрий хлористый (NaCl), ч.д.а., массовая доля основного вещества, не менее 99,9 % по ГОСТ 4233-77   |  |
|  | кислота азотная, не ниже х.ч. по ГОСТ 4461-77  |  |
|  | кислота серная не ниже х.ч. по ГОСТ 4204-77  |  |

| Номер пункта методики поверки               | Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки  | Перечень рекомендуемых средств поверки           |
|---|---|--|
|   | <p>серебро азотнокислое (<math>\text{AgNO}_3</math>), ч.д.а., массовая доля основного вещества, не менее 99,8 % по ГОСТ 1277-75</p> <p>стандарт титр серебра азотнокислого (<math>\text{AgNO}_3</math>) по ТУ 2642-001-33813273-97</p> <p>кислота соляная (<math>\text{HCl}</math>), ч.д.а., массовая доля основного вещества (35 - 38) % по ГОСТ 3118-77</p> <p>кислота уксусная (<math>\text{CH}_3\text{COOH}</math>), ч.д.а., массовая доля основного вещества, не менее 99,5 % по ГОСТ 61-75</p> <p>кислота хлорная по ТУ 6-09-2878</p> <p>соль Мора (Аммоний-железо II сульфат) ч.д.а. по ГОСТ 4208-72</p> <p>хлорбензол, ч.д.а</p> <p>калия гидроокись (КОН), ч.д.а. по ГОСТ 24363-80</p> <p>натрия гидроокись (NaOH), ч.д.а. по ГОСТ 25794.1-83</p> <p>2-пропанол (изопропиловый спирт), хч, массовая доля основного вещества, не менее 99.8 % по ТУ 6-09-402-85</p> <p>кислота бензойная, ч.д.а. по ГОСТ 10521-78</p> <p>спирт этиловый ректифицированный по ГОСТ 5962-2013</p> <p>стандартный образец состава йода, молярная концентрация эквивалента йода в интервале допускаемых значений от 0,0970 моль/дм<sup>3</sup> до 0,1030 моль/дм<sup>3</sup></p> <p>стандарт-титр йод 0,1 н по ТУ 2642-001-33813273-97</p> <p>стандарт-титр тиосульфат натрия, 0,1 н по ТУ 2642-581-00205087-2007</p> |  |
| 10.3.2<br>Титрование по методу Карла Фишера | <p>стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости с диапазоном аттестованных значений от 0,5 % до 5,0 % и относительной погрешностью аттестованного значения <math>\pm 1,5 \%</math> при <math>P=0,95</math>;</p> <p>стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (СО ВФ-ПА-2) с диапазоном аттестованных значений от 0,05 % до 2 % и допускаемой относительной расширенной неопределенностью <math>\pm 1,5 \%</math> при <math>P=0,95</math>;</p> <p>стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (МТ-НВС-1.0) с диапазоном аттестованных значений от 0,090 % до 0,105 % и относительной погрешностью аттестованного значения <math>\pm 2 \%</math> при <math>P=0,95</math>;</p>   | ГСО 10798-2016<br>ГСО 9922-2011<br>ГСО 9233-2008 |
| 10.3.3<br>Фотометрическое титрование        | стандартный образец состава трилона Б 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,7 % до 100,0 % и с границами абсолютной погрешности  | ГСО 2960-84                                      |

| Номер пункта методики поверки   | Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки  | Перечень рекомендуемых средств поверки                   |
|---|---|--|
|   | измерений $\pm 0,03\%$ при $P=0,95$ ;   |  |
|   | стандартный образец общей жесткости воды (А4.3.С-018-ЦСО), аттестованное значение от 95 до 105 $^{\circ}\text{Ж}$ и допускаемого значения относительной погрешности аттестованного значения при $k=2$ , равной $\pm 1,5\%$ ( $P=0,95$ )   | ГСО 9284-2008  |
|   | стандарт-титр 0,1 н Трилон Б по ТУ 2642-001-33813273-97   |  |
|   | стандартный образец жесткости воды (КОМПЛЕКТ 36Ж) с интервалами допускаемых аттестуемых значений от 95 до 105 $\text{г}/\text{дм}^3$ , от 950 до 1050 $\text{г}/\text{дм}^3$ , от 1261 до 1393 $\text{г}/\text{дм}^3$ и относительной расширенной неопределенностью при $k=2$ , равной 1 % ( $P=0,95$ ) | ГСО 9914-2011  |
|   | индикаторы «Эриохром черный Т» или «Кислотный хромовый синий Т» по ТУ 6-09-1760-72, ТУ 6-09-3870-84 соответственно  |  |
|   | индикатор «Метиловый оранжевый» по ТУ 6-09-5171-84  |  |
|   | индикатор фенолфталеин ч.д.а. по ТУ-6-09-5360-88  |  |
| Вспомогательное оборудование и средства   |   |  |
| 10<br>Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям | весы лабораторные класса точности «специальный» по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с максимальным пределом взвешивания не менее 200 г;  | Весы лабораторные ВЛА-220С-0 (рег. № 73040-18 в ФИФ ОЕИ) |
|   | термометр с диапазоном измерений не менее чем от 0 $^{\circ}\text{C}$ до 50 $^{\circ}\text{C}$ с ценой деления не более 0,1 $^{\circ}\text{C}$ ;  | ТЛ-4м (рег. № 28208-09 в ФИФ ОЕИ)                        |
|   | пипетки 1-1-2-0,5 (аналогично вместимостью 2,0; 5,0; 10,0 $\text{cm}^3$ ) по ГОСТ 29227;  | -  |
|   | колбы мерные 2-100-2 (аналогично вместимостью 25,0; 50,0 $\text{cm}^3$ ) по ГОСТ 1770;  | -  |
|   | микрошприцы для хроматографии (М-10 или МШ-10, МШ-100), относительная погрешность дозирования $\pm 1\%$ ;   | -  |
|   | средства обеспечения стабильности температуры раствора (например, термостат жидкостной, нестабильность поддержания температуры не более 0,2 $^{\circ}\text{C}$ )  | Термостат лабораторный циркуляционный типа LT или FT     |

5.2 Допускается применение не перечисленных в таблице 2:

- средств измерений с метрологическими характеристиками, обеспечивающими требуемый уровень точности передачи единицы величины;
- стандартных образцов, реактивов, контрольных растворов и вспомогательного оборудования, обеспечивающих соотношение погрешности средств поверки (СО, реактивы, контрольные растворы) и поверяемого титратора не более 1/2.

5.3 Все средства измерений должны быть поверены<sup>1)</sup>; стандартные образцы – иметь действующие паспорта.

## 6 Требования по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 Помещение, в котором проводят поверку, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

<sup>1)</sup> Сведения о результатах поверки средств измерений доступны в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

6.2 Концентрации вредных компонентов в воздухе рабочей зоны должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005-88.

6.3 Должны выполняться требования охраны труда для защиты персонала от поражения электрическим током согласно классу I ГОСТ 12.2.007.0-75.

6.4 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в эксплуатационной документации (ЭД) на титраторы.

## **7 Внешний осмотр средства измерений**

7.1 При внешнем осмотре устанавливают соответствие титраторов следующим требованиям:

- соответствие комплектности (при первичной поверке) и маркировки требованиям эксплуатационной документации;

- отсутствие механических повреждений, влияющих на работоспособность;

- исправность органов управления.

7.2 Титратор считают выдержавшим внешний осмотр, если он соответствует указанным выше требованиям.

## **8 Подготовка к поверке и опробование средства измерений**

8.1 Перед проведением поверки необходимо выполнить следующие подготовительные работы:

- проверить соответствие требованиям п. 3.1;

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;

- проверить наличие паспортов и сроки годности СО, подготовить СО в соответствии с РЭ;

- при необходимости подготовить реактивы: просушить калий фталевокислый кислый (калия бифталаат) или хлористый натрий в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы;

- выдержать титраторы при температуре поверки не менее 2 ч;

- в соответствии с РЭ осуществить сборку титратора и бюретки;

- подготовить титранты и растворы индикаторов в зависимости от объёма и содержания работ по поверке в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования» и/или ГОСТ ГОСТ 25794.2-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования», и/или ГОСТ ГОСТ 25794.3-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов» и/или ГОСТ 4919.1-2016 «Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов» или рабочими методиками выполнения измерений.

8.2 Подробные рекомендации по программированию нижеперечисленных задач приведены в Приложении 2. Перед началом работ на титраторе необходимо проверить, что проведены следующие операции:

- заполнена титровальная бутыль титрантом и промыта система не менее 3 раз для полного удаления воздуха из бюретки, подающих и дозирующих трубок;

- подготовлены рабочие электроды.

8.3 Для выполнения измерений контрольное вещество вносится навеской или аликвотой приготовленного раствора; ее выбирают так, чтобы на титрование уходило около половины объема бюретки, например:

≈ 10,0 см<sup>3</sup> в случае использования на титраторе бюреток вместимостью 20,0 см<sup>3</sup>,

≈ 5,0 см<sup>3</sup> в случае использования на титраторе бюреток вместимостью 10,0 см<sup>3</sup>.

8.4 Для определения концентрации титранта в титровальный стакан вносят навеску или аликвоту раствора контрольного вещества. Добавляют примерно 50 см<sup>3</sup> растворителя для титрования так, чтобы погрузить электроды в раствор на 2-3 см. Опускают наконечник дозирующей трубы, электроды, магнитную мешалку в раствор и устанавливают скорость перемешивания в соответствии с РЭ. Проводят три последовательных определения концентрации титранта. Используя функцию внутренней статистики результатов, находят среднее значение концентрации и

вводят его в раздел «Концентрация титранта» при создании метода титрования.

При титровании по методу К.Фишера для моделей NLT-KF40V и NLT-KF20C определение титра титранта происходит непосредственно перед началом процесса титрования.

#### 8.5 Опробование

8.5.1 При опробовании проверяют работоспособность титратора.

Проверка работоспособности титратора производится автоматически при включении электрического питания согласно эксплуатационной документации.

8.5.2 Результаты опробования считают положительными, если по окончании времени прогрева:

- на дисплее выводятся сообщения о готовности в соответствии с РЭ;
- отсутствует сигнализация об ошибках и неисправностях.

### 9 Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1 Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции:

- проводят визуальную оценку идентификационных данных ПО титратора. Номер версии ПО титратора моделей NLT-P50 и NLT-P50p выводится следующим образом: последовательно нажмите System Setup (основное меню) – Firmware update, на дисплее должен отобразиться номер версии ПО. Номер версии ПО титраторов моделей NLT-KF40V отображается при включении титратора, а моделей NLT-KF20C указан на шильдике на нижней стенке титратора.

Версии прошивок блока титрования, бюреток и иных периферических устройств не принимают во внимание.

Сравнивают полученные данные с идентификационными данными, установленными при проведении испытаний в целях утверждения типа (см. Описание типа титраторов) и в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

| Идентификационные данные (признаки)                             | Значение            |                     |                            |
|---|---------------------|---------------------|----------------------------|
|   | Модель<br>NLT-KF20C | Модель<br>NLT-KF40V | Модель<br>NLT-P50/NLT-P50p |
| Идентификационное наименование программного обеспечения         | -                   | -                   | -                          |
| Цифровой идентификатор программного обеспечения                 | -                   | -                   | -                          |
| Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения | не ниже 1.00        | не ниже 2.00x*      | не ниже 3.05               |

\*где x – может принимать любые цифровые и буквенные значения

9.2 Результат подтверждения соответствия ПО титраторов считают положительным, если идентификационные данные соответствуют указанным в таблице 3.

## 10 Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

10.1 Проверка титраторов проводится для электродов или электродных пар, которые входят в комплект конкретного титратора или указаны в заявке на проведение поверки. В зависимости от используемого электрода или электродной пары выбирается стандартный образец и соответствующий ему титрант в соответствии с Приложением 1; рекомендации по программированию приведены в Приложении 2.

10.2 Определение абсолютной погрешности измерений pH.

Определение абсолютной погрешности измерения pH осуществляется не менее чем по трем буферным растворам pH 2-го разряда, например: pH4 фталатный буфер (pH4,01 при 25 °C), pH7 нейтральный фосфатный буфер (pH 6,86 при 25 °C), pH9 боратный буфер (pH9,18 при 25 °C).

Абсолютную погрешность измерения pH рассчитывают по формуле

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{изм}} - \text{pH}_{\text{эт}}, \quad (1)$$

где  $\Delta pH$  - абсолютная погрешность титратора при измерении pH;  
 $pH_{\text{эт}}$  - значение pH контрольного буферного раствора;  
 $pH_{\text{изм}}$  - показания прибора.

### 10.3 Определение относительной погрешности титрования.

10.3.1 Кислотно-основное титрование в водной или неводной среде, аргентометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование: в стакан для титрования пипеткой добавляют 10 см<sup>3</sup> раствора определяемого стандартного образца или навеску определяемого стандартного образца (калия бифталаата примерно от 0,07 до 0,12 г, хлористого натрия примерно от 0,05 до 0,07 г, бихромата калия примерно от 0,05 до 0,07 г), доливают дистиллированной водой или изопропиловым спиртом примерно до 50 см<sup>3</sup> и титруют до точки эквивалентности по программе титрования данного образца. При проведении окислительно-восстановительного и аргентометрического титрования каждая проба образца подкисляется путем добавления 3 см<sup>3</sup> серной или азотной кислоты, разбавленной водой в пропорции 1:4, соответственно.

Проводят серию не менее чем из 5 измерений. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство. Фиксируют результат с точностью до третьего знака.

Относительная погрешность ( $\delta$ ) титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле

$$\delta = \frac{R_i - C_{am}}{C_{am}} \times 100, \quad (2)$$

где  $R_i$  - результат i-ого титрования в серии: объем, см<sup>3</sup> (для растворов стандарт-титров или СО); или эквивалентное количество определяемого компонента, г (для навески сухого вещества); или массовая/объемная концентрация % (мг/кг, мг/дм<sup>3</sup> и др. для СО массовой /объемной концентрации вещества);

$C_{am}$  - объем раствора стандарт-титра определяемого компонента, внесенного в ячейку, см<sup>3</sup>, или навеска определяемого компонента в случае внесения в ячейку сухого вещества, г, или аттестованное значение массовой/объемной доли вещества, % (мг/кг, мг/дм<sup>3</sup> и др.).

### 10.3.2 Титрование по методу Карла Фишера:

Перед определением метрологических характеристик следует убедиться, что ячейка для титрования и электроды чистые, без повреждений, ячейка для титрования заполнена свежими титрантами (реактивами), указанными в Приложении 1 в соответствии с методом титрования.

Перед началом анализа запускают программу предтитрования. После перехода в режим ожидания следует провести определение титра титранта в соответствии с РЭ. Запускают программу титрования, дожидаются стабильной величины дрейфа (менее 0,3 мкг/с, обычно 0,05-0,1 мкг/с). Вскрывают ампулу с ГСО, промывают шприц приблизительно 0,5 см<sup>3</sup> ГСО. Набирают в шприц оставшееся содержимое ампулы, обтирают иглу салфеткой, взвешивают шприц с образцом. Вводят содержимое шприца в ячейку для титрования, пустой шприц взвешивают и определяют массу введенного образца по разности масс наполненного и пустого шприца

Для ввода в ячейку навесок дистиллированной воды используют весы или микрошприцы для хроматографии типа М-10 или МШ-10, МШ-100 (1 мкл дистиллированной воды имеет массу 0,9982 мг при 20 °C).

Проводят не менее пяти определений. Результатом каждого определения  $R_i$  является: масса контрольного вещества, г или г\*10<sup>-6</sup> (мкг).

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле (2), где

$R_i$  - результат i-го титрования в серии, мг;

$C_{am}$  - масса введенного образца, мг.

10.3.3 Фотометрическое титрование: фотометрический электрод промывают дистиллированной водой, осторожно удаляют излишки воды с поверхности электрода салфеткой, проводят титрование в соответствии с РЭ. В стакан для титрования пипеткой добавляют аликвоту ГСО 9914-2011, доливают дистиллированной водой до 50 см<sup>3</sup>, добавляют 2,5 см<sup>3</sup> буферного раствора pH9, капают несколько капель индикатора и титруют по п. 4.5 ГОСТ 52407-2005 раствором трилона Б (ЭДТА) до точки эквивалентности. Вместо ГСО жесткости воды допускается применять растворы кальция хлористого 0,025 моль/дм<sup>3</sup>.

Допускается проводить поверку с помощью реакций кислотно-основного титрования со следующими индикаторами: метиловый оранжевый или фенолфталеин. Для этого в титровальную ячейку помещают 50 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, добавляют от 1 до 5 см<sup>3</sup> 0,1 н раствора HCl, 5-7 капель спиртового раствора индикатора (фенолфталеин или метил оранжевый) и титруют 0,1 н раствором NaOH до точки эквивалентности (изменения окраски титруемого раствора).

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле (2), где

$R_i$  - результат i-ого титрования в серии, г/дм<sup>3</sup>, моль/дм<sup>3</sup>, % и др.;

$C_{am}$  - значение аттестованной характеристики стандартного образца контрольного вещества по паспорту, г/дм<sup>3</sup>, моль/дм<sup>3</sup>, % и др.

#### 10.4 Определение СКО случайной составляющей погрешности.

Случайную составляющую погрешности определяют по результатам измерений по п. 10.3.1-10.3.3. как относительное среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов единичного измерения по формуле

$$СКО = \frac{1}{R} \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{(n-1)}} \times 100, \quad (3)$$

где  $n$  - число измерений.

10.5 Результат определения метрологических характеристик титратора считается положительным, если значения, полученные по п. 10 не превышают нормативов, приведенных в таблице 4.

Таблица 4 – Метрологические требования

| Наименование<br>Характеристики  | Значение характеристики |                     |                   |                    |
|---|-------------------------|---------------------|-------------------|--------------------|
|   | Модель<br>NLT-KF20C     | Модель<br>NLT-KF40V | Модель<br>NLT-P50 | Модель<br>NLT-P50р |
| Пределы допускаемой<br>относительной погрешности при<br>измерении массы/ массовой доли <sup>1)</sup> , %                  |                         |                     | ±3,0              |                    |
| Предел допускаемого<br>относительного среднего<br>квадратического отклонения (ОСКО)<br>измерений массы / массовой доли, % |                         |                     | 1,5               |                    |
| Пределы допускаемой абсолютной<br>погрешности измерений pH  | -                       | -                   | ±0,04             | ±0,04              |

<sup>1)</sup> Нормы установлены для стандартного образца состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) ГСО 2216-81

#### 11 Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки оформляют протокол результатов поверки. Рекомендуемая форма протокола поверки приведена в приложении 3.

11.2 Титраторы, удовлетворяющие требованиям настоящей методики поверки, признают

годными к применению, вносят результаты поверки в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, по требованию владельца титратора или лица, представляющего владельца, выдают свидетельство о поверке установленной формы.

При отрицательных результатах титраторы не допускают к применению, вносят результаты поверки в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений, по требованию владельца или лица, представляющего владельца, титратора выдают извещение о непригодности установленной формы, с указанием причин непригодности.

Знак поверки наносится на свидетельство о поверке (при его оформлении) или в паспорт титратора.

**Рекомендации по выбору средств поверки для титраторов автоматических NLT**

| Электрод и модель титратора  | Контрольное вещество   | Титрант (реактив)  |
|--|--|--|
| <b>Кислотно-основное титрование в водных средах</b>  |  |  |
| Титратор модели NLT-P50/ NLT-P50p, электроды:<br>- 231-01 pH-электрод<br>- 232-01 электрод сравнения | Стандартный образец массовой доли карбоната натрия в реактиве карбоната натрия высокой чистоты ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ СО УНИИМ) ГСО 10450-2014 | Стандартный образец состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 или раствор 0,1 моль/дм <sup>3</sup> HCl, приготовленный из концентрированной кислоты в соответствие с ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. HCl |
|  | или  | Раствор 0,1 моль/дм <sup>3</sup> , приготовленный из гидроокиси натрия по ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. NaOH  |
| <b>Кислотно-основное титрование в неводных средах</b>  |  |  |
| Титратор модели NLT-P50/ NLT-P50p:<br>- 231-01 pH-электрод<br>- 217-01 электрод сравнения            | Стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81  | Уксуснокислый раствор кислоты хлорной 0,1 моль/дм <sup>3</sup> приготовленный в соответствии с ГОСТ 25794.3-83   |
|  | или  | Раствор 0,1 н. KOH в изопропаноле, приготовленный в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. KOH  |
| <b>Аргентометрическое титрование</b>   |  |  |
| Титратор модели NLT-P50/ NLT-P50p:<br>- 216-01 серебряный электрод<br>- 232-01 электрод сравнения    | Стандартный образец состава натрия хлористого 1-го разряда ГСО 4391-88 или<br>Стандартный образец состава калия хлористого ГСО 9969-2011           | Раствор 0,1 н. AgNO <sub>3</sub> , приготовленный в соответствии с ГОСТ 25794.3-83 или стандарт-титр 0,1 н. AgNO <sub>3</sub>  |
| <b>Окислительно-восстановительное титрование</b>   |  |  |

| Электрод и модель титратора   | Контрольное вещество  | Титрант (реактив)   |
|---|---|---|
| Титратор модели NLT-P50/NLT-P50р:<br>- 213-01 платиновый электрод<br>- 232-01 электрод сравнения  | Стандартный образец состава калия двухромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81  | Соль Мора ч.д.а. приготовленный в соответствии с ГОСТ 4208-72 или стандарт-титр 0,1 н. соли Мора  |
|   | или<br>Стандартный образец состава раствора йода ГСО 8202-2002 или стандарт-титр 0,1 н. йода  | Стандарт-титр 0,1 н. тиосульфат натрия  |
| <b>Кулонометрическое и волюметрическое титрование</b>   |   |   |
| Титратор модели NLT-KF40V/NLT-KF20C:<br>- CDJ-1 Генерирующий электрод и CDY-1 Двойной платиновый индикаторный электрод для кулонометрии<br>- Измерительная ячейка с двойным платиновым индикаторным электродом для волюметрии | Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-HWS-1.0) ГСО 9233-2008<br>или<br>Стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости ГСО 10798-2016<br>или<br>Стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (СО ВФ-ПА-2) ГСО 9922-2011;<br>или<br>Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018 | Катодный (только для генерирующего электрода с диафрагмой) и анодный растворы для кулонометрического титрования по К.Фишеру, титрант и сольвент для волюметрического титрования по К.Фишеру |
| <b>Фотометрическое титрование</b>   |   |   |
| Титратор модели NLT-P50р, электроды:<br>- GD-520 Датчик для титрования с переходом окраски.<br>- GD-570 Датчик для титрования с переходом окраски.<br>- GD-620 Датчик для титрования с переходом окраски.                     | Стандартный образец жесткости воды ГСО 9914-2011<br>или<br>Стандартный образец жесткости воды ГСО 9118-2008<br>или<br>водные растворы кальция хлористого 0,025 моль/дм <sup>3</sup>   | Стандартный образец состава Трилона Б 1-го разряда ГСО 2960-84 или стандарт-титр 0,1 н. Трилон Б  |

**Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов NLT-P50 и NLT-P50р**

|   |  |   |
|---|--|---|
| <b>Select One Method:</b><br>(Выбор одного метода)                  | Meas Unit (единица измерения)                                  | mV/pH Unit  |
|   | Method (метод)   | Dynamic Titration   |
|   | Tit Type (тип титранта)  | mV titrate  |
| <b>Check Device:</b><br>(Проверка устройства)                       | Titr Unit (единица измерения, в которой выражен титр титранта) | PreAdding Unit No: Titrate Unit 1<br>Unit No: Titrate Unit 1<br>Burette 1 Type: 10ml Burette<br>Burette 1 Coeff: 100% (Написан на каждой бюретке)   |
|   | Meas Unit (единица измерения)                                  | Unit Type: mV/pH Unit<br>Channel No: Ch 1   |
|   | Stirrer (мешалка)  | Stirrer Type: Down Stirrer<br>Stirrer Speed: 30   |
| <b>Check Method Para:</b><br>(Проверка параметров/установок метода) | Prepare (Подготовка)   | Time Before Titrate: 10s<br>Pre-Adding Vol: 0.0000 mL<br>PreAdding Unit No: Titrate Unit 1<br>Delay after PreAdd: 0s  |
|   | Other Para<br>(Дополнительные параметры)                       | Min Adding Vol: 0.0200 mL<br>Max Addind Vol: 20.0000 mL<br>Current EP No: 1<br>Balance Value: 1.00 mV<br>Balance Time: 3s<br>Max Delay Time: 10s  |
|   | EP Para (Параметры точки эквивалентности)                      | Seted EP Num: 1<br>Current EP No: 1<br>EP Jump Type: Custom<br>EP Jump Value: 100.0 mV/mL<br>Titration Speed: Middle  |
| <b>Sample&amp;Titrant:</b><br>(Образец & титрант)                   | Sample (Образец)   | Sample ID: <b>M1<sup>1)</sup></b><br>Sample Size: 0.0700- 0.1200 g (для кислотно-основного в водных и неводных),<br>0.0500 - 0.0700 g (для аргентометрического и оксилитерно-восстановительного) Sample Unit: g |
|   | Titrant (Титрант)  | Titrant 1 ID: <b>M2<sup>2)</sup></b><br>Titrant 1 Conc: 0,1 mol/L   |
| <b>Check Result:</b><br>(Проверка установок расчёта результата)     | Result (Результат)   | Output Result: Not Print<br>Save Result: Save Result<br>Result Statistics: Statistics On<br>Formula: Для навесок. Для оценки относительной погрешности. Расчет массы Ri:  |

|  |  |  |
|--|--|--|
|  |  | <p>Formula: <math>Vep1 * Conc1 * M3^3 * 0.001</math><br/> <b>Для оценки оСКО. Расчет поправочного коэффициента титранта Ri:</b><br/>         Formula: <math>(Vep1 * Conc1 * M3^3 * 0.001) / Vsmp</math><br/> <math>Vsmp</math> – навеска в граммах.<br/> <b>Для аликовт.</b><br/> <b>Для оценки относительной погрешности и оСКО. Расчет концентрации Ri:</b><br/>         Formula: <math>(Vep1 * Conc1) / Vsmp</math></p> |
| <sup>1)</sup> M1 – обозначение контрольного вещества, например KHPt – калия бифталат для кислотно-основного титрования в водных средах, Benzoic acid для кислотно-основного титрования в неводных средах, NaCl для аргентометрического титрования или K2Cr2O7 для окислительно-восстановительного титрования;  |  |  |
| <sup>2)</sup> M2 – обозначение титранта (реактива), например NaOH для кислотно-основного титрования в водных средах, KOH для кислотно-основного титрования в неводных средах, AgNO3 для аргентометрического титрования или Fe(NH4)2(SO4)2 для окислительно-восстановительного титрования   |  |  |
| <sup>3)</sup> M3 – численное значение молярной массы используемого контрольного вещества, например, 204,2 для бифталата калия для кислотно-основного титрования в водных средах, 122,1 для бензойной кислоты для кислотно-основного титрования в неводных средах, 58,4 для хлористого натрия для аргентометрического титрования или 294,2 для бихромата калия для окислительно-восстановительного титрования |  |  |

## 1. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.

|   |  |   |
|---|--|---|
| <b>Select One Method:</b><br>(Выбор одного метода)                  | Meas Unit (единица измерения)                                  | LED Unit  |
|   | Method (метод)   | Auto Titration  |
|   | Tit Type (тип титранта)  | mV titrate  |
| <b>Check Device:</b><br>(Проверка устройства)                       | Titr Unit (единица измерения, в которой выражен титр титранта) | PreAdding Unit No: Titrate Unit 1<br>Unit No: Titrate Unit 1<br>Burette 1 Type: 10ml Burette<br>Burette 1 Coeff: 100% (Написан на каждой бюретке) |
|   | Meas Unit (единица измерения)                                  | Unit Type: LED Unit   |
|   | Stirrer (мешалка)  | Stirrer Type: Down Stirrer<br>Stirrer Speed: 30   |
| <b>Check Method Para:</b><br>(Проверка параметров/установок метода) | Prepare (Подготовка)   | Time Before Titrate: 10s<br>Pre-Adding Vol: 0.0000 mL<br>PreAdding Unit No: Titrate Unit 1<br>Delay after PreAdd: 0s                              |
|   | Other Para<br>(Дополнительные параметры)                       | Min Adding Vol: 0.0200 mL<br>Max Addind Vol: 20.0000 mL<br>Current EP No: 1<br>Balance Value: 1 mV<br>Balance Time: 3s<br>Max Delay Time: 10s     |

|   |   |   |
|---|---|---|
|   | EP Para (Параметры точки эквивалентности) | Seted EP Num: 1<br>Current EP No: 1<br>Titrate Speed: Slow<br>EP Jump Type: Middle<br>EP Jump Value: 100.0 mV/mL                        |
| <b>Sample&amp;Titrant:</b><br>(Образец & титрант)               | Sample (Образец)                          | Sample ID: M1 <sup>1)</sup><br>Sample Size: 0.0500- 0.0700 g<br>Sample Unit: g  |
|   | Titrant (Титрант)                         | Titrant 1 ID: M2 <sup>2)</sup><br>Titrant 1 Conc: 0.05 mol/L  |
| <b>Check Result:</b><br>(Проверка установок расчёта результата) | Result (Результат)                        | Output Result: Not Print<br>Save Result: Save Result<br>Result Statistics: Statistics On<br>Formula: Vsmp/(Vep1*Conc1*K <sup>3)</sup> ) |

<sup>1)</sup> M1 – обозначение контрольного вещества, например CaCl<sub>2</sub> или 9914 для ГСО 9914-2011,  
<sup>2)</sup> M2 – обозначение титранта (реактива), например EDTA  
<sup>3)</sup> K – коэффициент пересчета, K=1 для хлорида кальция в качестве контрольного вещества, K=2000 для ГСО 9914-2011

### **Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов NLT-KF40V, NLT-KF20C**

#### **1. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ К.ФИШЕРА.**

|   |  |
|---|--|
| <b>Measure – Auto Measurement</b><br>(Тип измерения – автоматическое измерение) | Polarization: 1 μA<br>Max Elec Rate: 10 μg(H <sub>2</sub> O)/s<br>Middle Elec Rate: 5 μg(H <sub>2</sub> O)/s<br>Min Elec Rate: 5 μg(H <sub>2</sub> O)/s<br>1st PreControl: 300.0 mV<br>2nd PreControl: 100.0 mV<br>EP mV Value: 40.0 mV<br>Return mV Value: 2.0 mV<br>Drift Adjust: Auto<br>Drift Mode: Relative<br>RDFT Val Seted: 5.000 μg/min<br>Max Measure Time: 10 min<br>Result Unit: μg<br>Stirrer: 30 |
|   |  |

2. ВОЛЮМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ К.ФИШЕРА.

|   |   |
|---|---|
| <b>Titre Measure</b><br>(Определение титра)               | Polarization: 50 $\mu$ A<br>Stirrer 30<br>Max Add volume: 0.015 mL<br>Min Add volume 0.005 mL<br>Volume factor: 10%<br>EP Delay: 10s<br>EP Potential: 40.0 mV<br>End Volume: 20.000 mL<br>KF Titer: 5.000 mg/mL<br>Drift Adjust: Auto<br>Drift Mode: Relative<br>DFT Value Seted: 5.0000 $\mu$ L/min                |
| Save (Сохранить)  | Save Result as a Titer  |
| <b>Auto Titrate</b><br>(Режим автоматического титрования) | Polarization: 50 $\mu$ A<br>Stirrer 30<br>Max Add volume: 0.015 mL<br>Min Add volume 0.005 mL<br>Volume factor: 10%<br>EP Delay: 10s<br>EP Potential: 40.0 mV<br>End Volume: 20.000 mL<br>KF Titer: *добавляется автоматически<br>Drift Adjust: Auto<br>Drift Mode: Relative<br>DFT Value Seted: 5.0000 $\mu$ L/min |

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № \_\_\_\_\_

Титратор автоматический NLT \_\_\_\_\_, зав. № \_\_\_\_\_

Документ на поверку: МП 242-2542-2023 «ГСИ. Титраторы автоматические NLT.

Методика поверки»

**Информация об использованных средствах поверки:**

---

**Условия проведения поверки:**

температура, °C \_\_\_\_\_,  
относительная влажность окружающего воздуха \_\_\_\_\_ %.

Результаты внешнего осмотра

---

Результаты опробования

---

**Проверка метрологических характеристик**

Таблица В1. Результаты определения абсолютной погрешности измерения  $pH$ .

| №<br>п/п | Значение $pH$ ,<br>воспроизведенное<br>буферным раствором -<br>рабочим эталоном $pH$ | Значение $pH$ ,<br>измеренное<br>титратором | Абсолютная<br>погрешность<br>измерений $pH$ | Соответствие<br>требованиям<br>Да (+), Нет (-) |
|----------|--|---|---|--|
| 1        |  |   |   |  |

Таблица В2. Результаты определения относительного среднеквадратического  
отклонения и относительной погрешности результатов потенциометрического  
титрования.

| № | Результаты<br>титрований | Отн. СКО<br>результатов<br>титрований, % | Нормируемые<br>значения отн.<br>СКО результатов<br>титрований, % | Отн.<br>погрешность<br>титрований, % | Нормируемые<br>значения отн.<br>погрешности<br>результатов<br>титрований, % |
|---|--------------------------|--|--|--------------------------------------|---|
| 1 |                          |  |  |                                      |   |
| 2 |                          |  |  |                                      |   |
| 3 |                          |  |  |                                      |   |
| 4 |                          |  |  |                                      |   |
| 5 |                          |  |  |                                      |   |

Таблица В3. Результаты проверки относительного среднеквадратического отклонения и относительной погрешности результатов определения воды по Карлу Фишеру.

| № | Результаты титрований, | Отн. СКО результатов титрований, % | Нормируемые значения отн. СКО результатов титрований, % | Отн. погрешность титрований, % | Нормируемые значения отн. погрешности результатов титрований, % |
|---|------------------------|------------------------------------|---|--------------------------------|---|
| 1 |                        |                                    |   |                                |   |
| 2 |                        |                                    |   |                                |   |
| 3 |                        |                                    |   |                                |   |
| 4 |                        |                                    |   |                                |   |
| 5 |                        |                                    |   |                                |   |

Результат проведения поверки:

---

Поверитель:

---