

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



СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

А.Н. Пронин

2023 г.

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»

А.В. 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 твердых 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 жидких 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, °C 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 средства¹, 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 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	средства измерений параметров окружающей среды: диапазон измерений температуры от +15 °C до +25 °C, относительной влажности от 10 % до 80 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности по каналам: относительной влажности не более ±3 %, температуры не более ±1,0 °C	Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13 в ФИФ ОЕИ)

¹ 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 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 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 ³ до 0,110 моль/дм ³ и с границами относительной погрешности измерений $\pm 0,05$ % при $P=0,95$;	ГСО 9654-2010
	стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na ₂ CO ₃) с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	ГСО 10450-2014
	стандартный образец состава калия дихромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	ГСО 2215-81
	стандартный образец состава калия фталевокислого (бифталата калия) 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	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 $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	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
	серебро азотнокислое (AgNO_3), ч.д.а., массовая доля основного вещества, не менее 99,8 % по ГОСТ 1277-75	
	стандарт титр серебра азотнокислого (AgNO_3) по ТУ 2642-001-33813273-97	
	кислота соляная (HCl), ч.д.а., массовая доля основного вещества (35 - 38) % по ГОСТ 3118-77	
	кислота уксусная (CH_3COOH), ч.д.а., массовая доля основного вещества, не менее 99,5 % по ГОСТ 61-75	
	кислота хлорная по ТУ 6-09-2878	
	соль Мора (Аммоний-железо II сульфат) ч.д.а. по ГОСТ 4208-72	
	хлорбензол, ч.д.а	
	калия гидроокись (KOH), ч.д.а. по ГОСТ 24363-80	
	натрия гидроокись (NaOH), ч.д.а. по ГОСТ 25794.1-83	
	2-пропанол (изопропиловый спирт), хч, массовая доля основного вещества, не менее 99,8 % по ТУ 6-09-402-85	
	кислота бензойная, ч.д.а. по ГОСТ 10521-78	
	спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 5962-2013	
	стандартный образец состава йода, молярная концентрация эквивалента йода в интервале допускаемых значений от 0,0970 моль/дм ³ до 0,1030 моль/дм ³	ГСО 8202-2002
	стандарт-титр йод 0.1 н по ТУ 2642-001-33813273-97	
	стандарт-титр тиосульфат натрия, 0,1 н по ТУ 2642-581-00205087-2007	
10.3.2 Титрование по методу Карла Фишера	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости с диапазоном аттестованных значений от 0,5 % до 5,0 % и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1,5$ % при $P=0,95$;	ГСО 10798-2016
	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 неопределённостью $\pm 1,5$ % при $P=0,95$;	ГСО 9922-2011
	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (МТ-НWS-1.0) с диапазоном аттестованных значений от 0,090 % до 0,105 % и относительной погрешностью аттестованного значения ± 2 % при $P=0,95$;	ГСО 9233-2008
10.3.3 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 °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 г/дм ³ , от 950 до 1050 г/дм ³ , от 1261 до 1393 г/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 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 °С до 50 °С с ценой деления не более 0,1°С;	ТЛ-4м (рег. № 28208-09 в ФИФ ОЕИ)
	пипетки 1-1-2-0,5 (аналогично вместимостью 2,0; 5,0; 10,0 см ³) по ГОСТ 29227;	-
	колбы мерные 2-100-2 (аналогично вместимостью 25,0; 50,0 см 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 °С)	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 поверены¹⁾; 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.

¹⁾ 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 бифталат) 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 объема и содержания работ по поверке в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования» и/или ГОСТ 25794.2-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования», и/или 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 бутылка титрантом и промывка 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:

- $\approx 10,0 \text{ см}^3$ в случае использования на титраторе бюреток вместимостью 20,0 см^3 ,
- $\approx 5,0 \text{ см}^3$ в случае использования на титраторе бюреток вместимостью 10,0 см^3 .

8.4 Для определения концентрации титранта в титровальный стакан вносят навеску или аликвоту раствора контрольного вещества. Добавляют примерно 50 см^3 растворителя для титрования так, чтобы погрузить электроды в раствор на 2-3 см. Опускают наконечник дозирующей трубки, 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 NLT-KF20C	Модель NLT-KF40V	Модель NLT-P50/NLT-P50p
Идентификационное наименование программного обеспечения	-	-	-
Цифровой идентификатор программного обеспечения	-	-	-
Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения	не ниже 1.00	не ниже 2.00х*	не ниже 3.05

*где х – 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 Поверка 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

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

где ΔpH - абсолютная погрешность титратора при измерении pH;
 $pH_{эт}$ - значение pH контрольного буферного раствора;
 $pH_{изм}$ - 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 см³ раствора определяемого стандартного образца или навеску определяемого стандартного образца (калия бифталата 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 см³ и титруют до точки эквивалентности по программе титрования данного образца. При проведении окислительно-восстановительного и аргентометрического титрования каждая проба образца подкисляется путем добавления 3 см³ 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 (δ) титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле

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

где R_i - результат i-ого титрования в серии: объем, см³ (для растворов стандарт-титров или СО); или эквивалентное количество определяемого компонента, г (для навески сухого вещества); или массовая/объемная концентрация % (мг/кг, мг/дм³ и др. для СО массовой /объемной концентрации вещества);

$C_{ам}$ - объем раствора стандарт-титра определяемого компонента, внесенного в ячейку, см³, или навеска определяемого компонента в случае внесения в ячейку сухого вещества, г, или аттестованное значение массовой/объемной доли вещества, % (мг/кг, мг/дм³ 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 см³ 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 °С).

Проводят не менее пяти определений. Результатом каждого определения R_i является: масса контрольного вещества, г или г*10⁻⁶ (мкг).

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

R_i - результат i-ого титрования в серии, мг;

$C_{ам}$ - 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 см³, добавляют 2,5 см³ 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/дм³.

Допускается проводить проверку с помощью реакций кислотно-основного титрования со следующими индикаторами: метиловый оранжевый или фенолфталеин. Для этого в титровальную ячейку помещают 50 см³ дистиллированной воды, добавляют от 1 до 5 см³ 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/дм³, моль/дм³, % и др.;

$C_{ам}$ - значение аттестованной характеристики стандартного образца контрольного вещества по паспорту, г/дм³, моль/дм³, % 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

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

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 Характеристики	Значение характеристики			
	Модель NLT-KF20C	Модель NLT-KF40V	Модель NLT-P50	Модель NLT-P50p
Пределы допускаемой относительной погрешности при измерении массы/ массовой доли ¹⁾ , %	±3,0			
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) измерений массы / массовой доли, %	1,5			
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH	-	-	±0,04	±0,04
¹⁾ 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)
Кислотно-основное титрование в водных средах		
Титратор модели NLT-P50/ NLT-P50p, электроды: - 231-01 pH-электрод - 232-01 электрод сравнения	Стандартный образец массовой доли карбоната натрия в реактиве карбоната натрия высокой чистоты (Na_2CO_3 СО УНИИМ) ГСО 10450-2014	Стандартный образец состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 или раствор 0,1 моль/дм ³ HCl, приготовленный из концентрированной кислоты в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. HCl
	или Стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81	Раствор 0,1 моль/дм ³ , приготовленный из гидроокиси натрия по ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. NaOH
Кислотно-основное титрование в неводных средах		
Титратор модели NLT-P50/ NLT-P50p: - 231-01 pH-электрод - 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 ³ приготовленный в соответствии с ГОСТ 25794.3-83
	или Стандартный образец состава бензойной кислоты ГСО 11467-2019 или Бензойная кислота ч.д.а. по ГОСТ 10521-78	Раствор 0,1 н. КОН в изопропанол, в приготовленный в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. KOH
Аргентометрическое титрование		
Титратор модели NLT-P50/ NLT-P50p: - 216-01 серебряный электрод - 232-01 электрод сравнения	Стандартный образец состава натрия хлористого 1-го разряда ГСО 4391-88 или Стандартный образец состава калия хлористого ГСО 9969-2011	Раствор 0,1 н. AgNO_3 , приготовленный в соответствии с ГОСТ 25794.3-83 или стандарт-титр 0,1 н. AgNO_3
Окислительно-восстановительное титрование		

Электрод и модель титратора	Контрольное вещество	Титрант (реактив)
Титратор модели NLT-P50/ NLT-P50p: - 213-01 платиновый электрод - 232-01 электрод сравнения	Стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81	Соль Мора ч.д.а. в соответствии с ГОСТ 4208-72 или стандарт-титр 0,1 н. соли Мора
	или Стандартный образец состава раствора йода ГСО 8202-2002 или стандарт-титр 0,1 н. йода	Стандарт-титр 0,1 н. тиосульфат натрия
Кулонометрическое и волуметрическое титрование		
Титратор модели NLT-KF40V/NLT-KF20C: - CDJ-1 Генерирующий электрод и CDY-1 Двойной платиновый индикаторный электрод для кулонометрии - Измерительная ячейка с двойным платиновым индикаторным электродом для волуометрии	Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (MT-HWS-1.0) ГСО 9233-2008 или Стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости ГСО 10798-2016 или Стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (СО ВФ-ПА-2) ГСО 9922-2011; или 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 волуметрического титрования по К.Фишеру
Фотометрическое титрование		
Титратор модели NLT-P50p, электроды: - GD-520 Датчик для титрования с переходом окраски. - GD-570 Датчик для титрования с переходом окраски. - GD-620 Датчик для титрования с переходом окраски.	Стандартный образец жесткости воды ГСО 9914-2011 или Стандартный образец жесткости воды ГСО 9118-2008 или водные растворы кальция хлористого 0,025 моль/дм ³	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-P50p

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

		Formula: $Vep1 * Conc1 * M3^3 * 0.001$ Для оценки оСКО. Расчет поправочного коэффициента титранта Ri: Formula: $(Vep1 * Conc1 * M3^3 * 0.001) / V_{smp}$ V_{smp} – навеска в граммах. Для аликвот. Для оценки относительной погрешности и оСКО. Расчет концентрации Ri: Formula: $(Vep1 * Conc1) / V_{smp}$
¹⁾ М1 – обозначение контрольного вещества, например КНРt – калия бифталат для кислотно-основного титрования в водных средах, Benzoic acid для кислотно-основного титрования в неводных средах, NaCl для argentометрического титрования или K ₂ Cr ₂ O ₇ для окислительно-восстановительного титрования; ²⁾ М2 – обозначение титранта (реактива), например NaOH для кислотно-основного титрования в водных средах, KOH для кислотно-основного титрования в неводных средах, AgNO ₃ для argentометрического титрования или Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ для окислительно-восстановительного титрования ³⁾ М3 – 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 argentометрического титрования или 294,2 для бихромата калия для окислительно-восстановительного титрования		

1. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ.

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

	EP Para (Параметры точки эквивалентности)	Seted EP Num: 1 Current EP No: 1 Titrate Speed: Slow EP Jump Type: Middle EP Jump Value: 100.0 mV/mL
Sample&Titrant: (Образец & титрант)	Sample (Образец)	Sample ID: M1 ¹⁾ Sample Size: 0.0500- 0.0700 g Sample Unit: g
	Titrant (Титрант)	Titrant 1 ID: M2 ²⁾ Titrant 1 Conc: 0.05 mol/L
Check Result: (Проверка установок расчёта результата)	Result (Результат)	Output Result: Not Print Save Result: Save Result Result Statistics: Statistics On Formula: $V_{\text{smpl}}/(V_{\text{ep1}} * \text{Conc1} * K^3)$
¹⁾ M1 – обозначение контрольного вещества, например CaCl ₂ или 9914 для ГСО 9914-2011, ²⁾ M2 – обозначение титранта (реактива), например EDTA ³⁾ K – коэффициент пересчёта, K=1 для хлорида кальция в качестве контрольного вещества, K=2000 для ГСО 9914-2011		

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

1. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ К.ФИШЕРА.

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

2. ВОЛЮМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ К.ФИШЕРА.

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

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

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

№	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					

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:
