

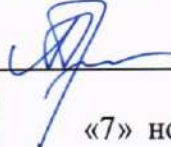
**Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева»
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»**



СОГЛАСОВАНО

Генеральный директор

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»

 А.Н. Пронин

«7» ноября 2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений

Титраторы автоматические SLLab

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 242-2552-2023**

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 SILab (далее титраторы) производства INESA SCIENTIFIC INSTRUMENT CO., LTD., Китай, и устанавливает методы их первичной поверки до ввода в эксплуатацию, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Настоящая методика поверки обеспечивает прослеживаемость к государственным первичным эталонам:

- ГЭТ 176-2019 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, утверждённой приказом Росстандарта от 10.06.2021 № 988;

- 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 № 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	
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	
Контроль условий поверки (при подготовке к поверке опробовании средства измерений)	да	да	8.1
Опробование (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	да	да	8.5
Проверка программного обеспечения СИ	да	да	9
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;

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.

¹ Средства поверки выбираются в зависимости от комплектации конкретной модификации СИ в соответствии с рекомендациями Приложения 1.

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 $\pm 1,0$ °C	Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13 в ФИФ ОЕИ)
10.2 Определение абсолютной погрешности измерений pH	буферные растворы (стандарт-титры) – рабочие эталоны pH, соответствующие требованиям к рабочим 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, argentометрическое 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_2CO_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 двуххромовокислого (бихромата калия) 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) 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 от 99,8 % до 100,2 % по ГОСТ 5858-68	

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	стандартный образец состава натрия хлористого 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	
	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 от 35 % до 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 (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
	вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018	

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
10.3.3 Фотометрическое титрование	стандартный образец состава трилона Б с диапазоном аттестованных значений от 99,7 % до 100,0 % и с границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	ГСО 2960-84
	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 2642-001-3381	3273-97
	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;	Термометры стеклянные лабораторные ТЛ-2м, ТЛ-4м серии "Labtex" (рег. № 28208-09 в ФИФ ОЕИ)
	пипетки 1-1-2-0,5 (аналогично вместимостью 2,0; 5,0; 10,0 см ³) по ГОСТ 29227-91;	-
	колбы мерные 2-100-2 (аналогично вместимостью 25,0; 50,0 см ³) по ГОСТ 1770-74;	-
	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, соответствующими метрологическим требованиям таблицы 2;
- 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.

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 Контроль условий поверки (при подготовке к поверке опробовании средства измерений)

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;
- подготовить титраторы к работе в соответствии с РЭ;
- 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 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

¹ Сведения о результатах поверки средств измерений доступны в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

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 $20,0 \text{ см}^3$,

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

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 модификаций VKF, CKF и VCKF определение титра титранта происходит непосредственно перед началом процесса титрования.

8.5 Опробование (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)

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 модификаций AT50, AT50-P выводится следующим образом: последовательно нажмите System Setup (основное меню) – Firmware update, на дисплее должен отобразиться номер версии ПО. Номер версии ПО титраторов модификаций VKF, VCKF и AT40 отображается при включении титратора, а номера версий ПО модификаций AT20 и CKF указаны в паспорте 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 ПО	Значение					
	Модификация CKF	Модификация VKF	Модификация VCKF	Модификация AT50 / AT50-P	Модификация AT40	Модификация AT20
Идентификационное наименование программного обеспечения	-					
Номер версии (идентификационный номер) ПО *	1.xx	3.xxy	2.xxy	3.xx	2.xx	1.xx
Цифровой идентификатор программного обеспечения	-					

* Первый символ номера версии ПО (арабская цифра 1 до 9) указывает на метрологически значимую часть ПО, а «х» (арабская цифра от 0 до 9) и «у» (буква латинского алфавита) описывают метрологически незначимые модификации ПО, которые не влияют на МХ СИ (интерфейс, устранение незначительных программных ошибок и т.п.).

9.2 Результат подтверждения соответствия ПО титраторов считают положительным, если идентификационные данные ПО 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 рН.

Определение абсолютной погрешности измерения рН осуществляется не менее чем по трем буферным растворам рН 2-го разряда, например: рН4 фталатный буфер (рН 4,01 при 25 °С), рН7 нейтральный фосфатный буфер (рН 6,86 при 25 °С), рН9 боратный буфер (рН 9,18 при 25 °С).

Абсолютную погрешность измерения рН рассчитывают по формуле

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

где ΔpH - абсолютная погрешность титратора при измерении рН;

$pH_{эт}$ - значение рН 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, дожидаясь сообщения титратора о готовности к титрованию. Вскрывают ампулу с ГСО, промывают шприц приблизительно $0,5 \text{ см}^3$ 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 $0,9982 \text{ мг}$ при 20°C).

Проводят не менее пяти определений. Результатом каждого определения R_i является: масса контрольного вещества, г, мг или $\text{г} \cdot 10^{-6}$ (мкг).

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

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

$C_{ам}$ - масса введенной в ячейку титратора воды, 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 или ГСО 9284-2008, доливают дистиллированной водой до 50 см^3 , добавляют $2,5 \text{ см}^3$ 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 $0,025 \text{ моль/дм}^3$.

Допускается проводить поверку с помощью реакций кислотно-основного титрования со следующими индикаторами: метиловый оранжевый или фенолфталеин. Для этого в титровальную ячейку помещают 50 см^3 дистиллированной воды, добавляют от 1 до 5 см^3 $0,1 \text{ н}$ раствора HCl, 5-7 капель спиртового раствора индикатора (фенолфталеин или метил оранжевый) и титруют $0,1 \text{ н}$ 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^3 , моль/дм^3 , % и др.;

$C_{ам}$ - значение аттестованной характеристики стандартного образца контрольного вещества по паспорту, г/дм^3 , моль/дм^3 , % 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 (ОСКО) результатов единичного измерения по формуле

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

где n - число измерений.

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

Таблица 4 – Метрологические требования

Наименование характеристики	Значение				
	СКФ, VCKF (кулонометрическое)	VKF, VCKF (волюметрическое)	AT50 / AT50-P	AT40	AT20
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH	-	-	±0,05		
Пределы допускаемой относительной погрешности титратора при титровании методом К. Фишера, %	±3,0		-		
Пределы допускаемой относительной погрешности титратора при потенциометрическом титровании ¹⁾ , %	-		±3,0		
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (ОСКО) результатов измерений, %	1,5				
¹⁾ Определены с применением 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 SI/ab

Электрод и модификация титратора	Контрольное вещество	Титрант (реактив)
Кислотно-основное титрование в водных средах		
Титратор модификации AT50, AT50-P, AT40, AT20 электроды: - 231-01 pH-электрод - 232-01 электрод сравнения	Стандартный образец массовой доли карбоната натрия в реактиве карбоната натрия высокой чистоты (Na ₂ CO 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 модификации AT50, AT50-P, AT40, AT20: - 231-01 pH-электрод - 217-01 электрод сравнения	Стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81	Уксуснокислый раствор хлорной кислоты 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, приготовленный в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. КОН
Аргентометрическое титрование		
Титратор модификации AT50, AT50-P, AT40, AT20 - 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		
Титратор модификации AT50, AT50-P, AT40, AT20 - 213-01 платиновый электрод - 232-01 электрод	Стандартный образец состава калия двуххромовокислого (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

Электрод и модификация титратора	Контрольное вещество	Титрант (реактив)
сравнения	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 волюметрическое титрование		
Титратор модификации CKF, VCKF, VKF - CDJ-1 Генерирующий электрод и CDY-1 Двойной платиновый индикаторный электрод для кулонометрии - Измерительная ячейка с двойным платиновым индикаторным электродом для волюмометрии	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 волюметрического титрования по К.Фишеру
Фотометрическое титрование		
Титратор модификации AT50-P: - 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 модификаций AT50, AT50-P, AT40, AT20

Select One Method: (Выбор одного метода)	Meas Unit (единица измерения)	mV/pH Unit
	Method (метод)	Dynamic Titration
	Titr Type (тип титранта)	mV titrate
Check Device: (Проверка устройства)	Titration 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 аргентометрического 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: $V_{ep1} * Conc1 * M3^3 * 0.001$ Для оценки оСКО. Расчет поправочного коэффициента титранта Ri: Formula: $(V_{ep1} * Conc1 * M3^3 * 0.001) / V_{smp}$ V_{smp} – навеска в граммах. Для аликвот. Для оценки относительной погрешности и оСКО. Расчет концентрации Ri: Formula: $(V_{ep1} * Conc1) / V_{smp}$
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 argentometric 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 argentometric 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 argentometric 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)	Titр 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: 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: 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 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 поверки титраторов модификаций СКФ, VKF, VCKF

1. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ К.ФИШЕРА.

Measure – Auto Measurement (Тип измерения – автоматическое измерение)	Polarization: 1 μ A Max Elec Rate: 10 μ g(H ₂ O)/s Middle Elec Rate: 5 μ g(H ₂ O)/s Min Elec Rate: 5 μ g(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 μ g/min Max Measure Time: 10 min Result Unit: μ g 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 _____, серийный № _____

Документ на поверку: МП 242-2552-2023 «ГСИ. Титраторы автоматические SILab. Методика поверки»

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

температура, °C _____,

относительная влажность окружающего воздуха _____ %.

Результаты внешнего осмотра

Результаты опробования

Результаты проверки ПО

Проверка метрологических характеристик

Таблица 1 - Результаты проверки 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				
2				
3				

Таблица 2 - Результаты проверки относительного среднеквадратического отклонения и относительной погрешности результатов 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					

№	Результаты титрований	Отн. СКО результатов титрований, %	Нормируемые значения отн. СКО результатов титрований, %	Отн. погрешность титрований, %	Нормируемые значения отн. погрешности результатов титрований, %
4					
5					

Результат проведения поверки:

Поверитель:
