

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»
УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

СОГЛАСОВАНО

Директор УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



Е.П. Собина

2024 г.

**«ГСИ. Титраторы ЭКОСТАБ Titro.
Методика поверки»**

МП 120-241-2023

Екатеринбург

2024

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА** Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» (УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ** и.о. зав. лабораторией 241 Голынец О.С.
- 3 СОГЛАСОВАНА** директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в августе 2024 г.

Содержание

1	Общие положения	4
2	Нормативные ссылки	6
3	Перечень операций поверки средства измерений	7
4	Требования к условиям проведения поверки	8
5	Требования к специалистам, осуществляющим поверку	8
6	Метрологические и технические требования к средствам поверки	9
7	Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки.....	11
8	Внешний осмотр средства измерений	11
9	Подготовка к поверке и опробование средства измерений.....	11
10	Проверка программного обеспечения средства измерений.....	12
11	Определение метрологических характеристик средства измерений	13
12	Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям.....	17
13	Оформление результатов поверки.....	19
	Приложение А	21
	Приложение Б	22

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на титраторы ЭКОСТАБ Titro (далее – титраторы) производства INESA SCIENTIFIC INSTRUMENT CO., LTD., Китай, и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок. Поверка титраторов должна осуществляться в соответствии с требованиями настоящей методики поверки.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость титраторов к:

- ГЭТ 176-2019 «Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии» согласно государственной поверочной схеме, утвержденной Приказом Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148 с внесением изменений в приложение А к государственной поверочной схеме, утвержденных приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 17.05.2021 года № 761;

ГЭТ 3-2020 «Государственному первичному эталону единицы массы (килограмму)» согласно государственной поверочной схеме, утвержденной Приказом Росстандарта от 04.07.2022 г. № 1622;

ГЭТ 54-2019 «Государственному первичному эталону единицы показателя pH активности ионов водорода в водных растворах» согласно государственной поверочной схеме, утвержденной Приказом Росстандарта от 09.02.2022 г. № 324.

1.3 Настоящая методика поверки применяется для поверки титраторов, используемых в качестве рабочих средств измерений. Передача единицы осуществляется методом прямых измерений.

1.4 В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение для модели			
	Titro-20C, Titro-510C	Titro-40V, Titro-510V	Titro-40VC, Titro-510VC	Titro-40, Titro-50, Titro-4D, Titro-5D
Диапазон измерений массы воды, мг - при кулонометрическом титровании - при волюметрическом титровании	от 0,01 до 20 –	– от 0,1 до 250	от 0,01 до 20 от 0,1 до 250	– –
Диапазон измерений pH	–	–	–	от 0 до 14
Диапазон измерений массовой доли веществ в пробе в режиме титрования до точки эквивалентности или заданного потенциала, %	–	–	–	от 0,0001 до 100
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения измерений массы воды, %	1,5	1,5	1,5	–
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массы воды, мг, в поддиапазоне от 0,01 до 1,0 мг включ.	$\pm(0,003+0,05m)^*$	$\pm(0,003+0,05m)^*$	$\pm(0,003+0,05m)^*$	–
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массы воды, %, в поддиапазоне св. 1 мг	± 3	± 3	± 3	–
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH	–	–	–	$\pm 0,03$
Пределы допускаемой относительной погрешности титрования, %	–	–	–	± 3

*m – измеренное значение массы воды, мг

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике поверки использованы следующие ссылки:

Приказ Минпромторга России №2510 от 31.07.2020 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке».

Приказ Минпромторга России № 2906 от 28.08.2020 г. «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения, предоставления содержащихся в нем документов и сведений».

Приказ Минтруда России № 903н от 15.12.2020 г. «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок».

Приказ Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

Приказ Росстандарта от 17.05.2021 № 761 «О внесении изменения в приложение А к Государственной поверочной схеме для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 19 февраля 2021 г. № 148».

Приказ Росстандарта от 04.07.2022 г. № 1622 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы».

Приказ Росстандарта от 09.02.2022 г. № 324 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений показателя pH активности ионов водорода в водных растворах».

ГОСТ 12.2.007.0–75 «Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности».

ГОСТ 8.135-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения

ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ R OIML 76-1-2011 ГСИ. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 61-75 Реактивы. кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 1277-75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4232-74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 4568-95 Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25794.1-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 25794.2-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

ГОСТ 25794.3-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1.

Общие требования

ТУ 2642-001-56278322-2008 Стандарт-титры СТ

ТУ 2642-001-33813273-97 Стандарт-титры. Технические условия

ТУ 6-09-1760-87 Эриохром черный Т

ТУ 6-09-2878-84 Кислота хлорная. Технические условия

ТУ 6-09-5360-88 Фенолфталеин. Технические условия

3 Перечень операций поверки средства измерений

3.1 При поверке титраторов должны быть выполнены операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр	да	да	8
Подготовка к поверке и опробование	да	да	9
Проверка программного обеспечения	да	да	10

Наименование операции	Обязательность проведения операций при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Определение метрологических характеристик: - определение абсолютной погрешности измерений pH;	да	да	11.1
- определение относительного среднего квадратического отклонения, абсолютной и относительной погрешностей измерений массы воды;	да	да	11.2
- определение относительной погрешности титрования;	да	да	11.3
- проверка диапазона измерений массовой доли веществ;	да	нет	11.4
- проверка диапазонов измерений pH и массы воды.	да	да	11.5
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы одной из операций поверка прекращается, титратор бракуется.

3.3 Проверка проводится для показателей в зависимости от представленной комплектности титратора. На основании письменного заявления владельца титратора или лица, представившего титратор на проверку, оформленного в произвольной форме, допускается проведение периодической проверки для меньшего числа измеряемых величин и/или на меньшем числе поддиапазонов измерений (проверка в сокращенном объеме) с указанием в сведениях о проверке информации об объеме проведенной проверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

4.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °C 20 ± 5
 - относительная влажность воздуха, %, не более 80

4.2 В помещении, где проводится поверка, должны отсутствовать вибрация и сильные потоки воздуха, мешающие нормальной работе титраторов.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

5.1 К проведению работ по поверке титратора допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, инструктаж и обученные работе с титратором.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют оборудование согласно таблице 3.

Таблица 3 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование	Диапазоны измерений температуры и относительной влажности не менее требуемых по п.4. Допускаемая абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 2^{\circ}\text{C}$, относительной влажности $\pm 5,0\%$.	Прибор комбинированный Testo 622, рег. № 53505-13
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений	Рабочий эталон 2-го разряда по Государственной поверочной схеме, утвержденной Приказом Росстандарта от 09.02.2022 № 324 – буферные растворы по ГОСТ 8.135, пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения pH $\pm 0,01$	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов-рабочих эталонов pH 1 и 2 разрядов СТ-рН, рег. № 45142-10
	Весы I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с абсолютной погрешностью $\pm 1 \text{ мг}$	Весы лабораторные электронные LE 225D, рег. № 28158-04
	Диапазон измерений температуры от 0 до $+55^{\circ}\text{C}$, пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений температуры $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$	Термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4 №2, рег. № 303-91
	Массовая доля карбоната натрия от 99,950 до 100,000 %, границы допускаемых значений абсолютной погрешности $\pm 0,030\%$ ($P=0,95$)	СО массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na_2CO_3 СО УНИИМ) ГСО 10450-2014
	Молярная концентрация ионов водорода в растворе соляной кислоты от 0,099 до 0,110 моль/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности $\pm 0,05\%$ ($P=0,95$)	СО состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010
	Массовая доля калия двухромовокислого (бихромата калия) от 99,950 до 100,000 %, границы допускаемых значений абсолютной погрешности $\pm 0,030\%$ ($P=0,95$)	СО состава калия двухромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Диапазон аттестованных значений массовой доли калия фталевокислого кислого от 99,950 до 100,00 %, абсолютная погрешность $\pm 0,030\%$ ($P=0,95$)	СО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81
	Массовая доля хлорида натрия от 99,900 до 100,00 %, границы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,030\%$ ($P=0,95$)	СО состава натрия хлористого 1-го разряда ГСО 4391-88
	Массовая доля калия хлористого от 99,500 до 100,000 %, границы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,030\%$ ($P=0,95$)	СО состава калия хлористого ГСО 9969-2011
	Жесткость воды от 95 до 1393 г/дм ³ , границы допускаемой относительной погрешности $\pm 1\%$ ($P=0,95$)	СО жесткости воды (комплект 36Ж) ГСО 9914-2011
	Жесткость воды от 99 до 101 г/дм ³ , границы допускаемой относительной погрешности $\pm 1\%$ ($P=0,95$)	СО общей жёсткости воды ГСО 9118-2008
	Массовая доля воды св. 0,05 до 0,50 %, границы допускаемой относительной погрешности $\pm 3,0\%$ ($P=0,95$)	СО массовой доли воды в органической жидкости ГСО 10797-2016
	Массовая доля воды св. 0,5 до 5,0 %, границы допускаемой относительной погрешности $\pm 3,0\%$ ($P=0,95$)	СО массовой доли воды в органической жидкости ГСО 10798-2016
	Массовая доля натрия щавелевокислого от 99,700 % до 100,000 %, границы допускаемой абсолютной погрешности $\pm 0,05\%$ ($P=0,95$)	СО состава натрия щавелевокислого 1-го разряда ГСО 3219-85
	<ul style="list-style-type: none"> - колбы мерные, цилиндры II класса точности по ГОСТ 1770 - пипетки II класса точности по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227 - вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144 - стакан лабораторный по ГОСТ 25336 - стандарт-титр пентагидрата тиосульфата натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) молярная концентрация 0,1 моль/дм³ (0,1 н) по ТУ 2642-001-33813273 - стандарт-титр 0,1 н йода по ТУ 2642-001-33813273-97 - стандарт-титр 0,1 н соляной кислоты ТУ 2642-001-56278322-2008 - стандарт-титр 0,1 н ТУ 2642-001-56278322-2008 - стандарт-титр перманганата калия ТУ 2642-001-33813273-97 - фенолфталеин по ТУ 6-09-5360-88, ч.д.а. - эриохром черный Т по ТУ 6-09-1760-87, ч.д.а - кислота серная по ГОСТ 4204, не ниже х.ч. - нитрат серебра по ГОСТ 1277, ч.д.а. - стандарт-титр нитрата серебра по ТУ 2642-001-33813273-97 	

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	<ul style="list-style-type: none"> - кислота уксусная по ГОСТ 61, ч.д.а - кислота хлорная по ТУ 6-09-2878-84 - хлорид калия по ГОСТ 4568, х.ч. - йодид калия по ГОСТ 4232, х.ч. 	

6.2. Эталоны, применяемые для поверки, должны быть поверены (аттестованы), средства измерений – поверены, стандартные образцы должны иметь действующий паспорт.

6.3 Допускается использовать при поверке другие стандартные образцы, а также утвержденные и аттестованные эталоны единиц величин, средства измерений утвержденного типа и поверенные, удовлетворяющие метрологическим требованиям, указанным в таблице 3.

7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки

7.1 При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России от 15.12.2020 г. № 903н, требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре должны быть установлены:

- соответствие комплектности титратора, указанной в руководстве по эксплуатации (за исключением запасных и других частей, не влияющих на метрологические характеристики);
- соответствие внешнего вида титратора сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений и дефектов, ухудшающих внешний вид титратора и препятствующих его применению;
- наличие и исправность заземления, знаков безопасности и необходимой маркировки.

8.2 При установлении дефектности, препятствующей нормальному использованию титратора, его бракуют и дальнейшую поверку не проводят.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Подготовка к проведению поверки

9.1.1 Провести контроль условий поверки с помощью прибора комбинированного в соответствии с таблицей 3.

9.1.2 Подготовить стандартные образцы утвержденных типов (далее – ГСО), предусмотренные в качестве средств поверки в соответствии с инструкциями по применению.

9.1.3 Перед проведением поверки титратор следует выдержать в помещении не менее 2 часов. Осуществить сборку титратора и бюретки в соответствии с РЭ.

9.1.4 Подготовить стандартные растворы (ГСО, контрольные вещества, титранты, реагенты) в зависимости от объема и содержания работ по поверке в соответствии с ГОСТ 25794.1, ГОСТ 25794.2, ГОСТ 25794.3.

9.1.5 Перед началом работ на титраторе необходимо проверить, что проведены следующие операции:

- титровальная бутыль заполнена титрантом, бюретка промыта титрантом до полного удаления воздуха из нее, а также из подающих и дозирующих трубок;

- подготовлены рабочие электроды и проведена градуировка pH электродов (при их наличии) не менее чем по двум буферным растворам в соответствии с РЭ.

9.1.6 Для определения концентрации титранта в ячейку для титрования внести навеску или аликвоту раствора контрольного вещества. Добавить 50 см³ растворителя для титрования так, чтобы погрузить электроды в раствор на (2-3) см. Опустить наконечник дозирующей трубы, электроды, магнитную мешалку в раствор и установить скорость перемешивания в соответствии с РЭ. Провести три последовательных определения концентрации титранта. Найти среднее арифметическое значение, внести его в раздел «Концентрация титранта» при создании метода титрования.

9.1.7 При волюметрическом титровании по методу К. Фишера для моделей Titro-40V, Titro-510V, Titro-40VC и Titro-510VC определение титранта провести непосредственно перед началом процесса титрования.

9.2 Опробование

9.2.1 Проверка работоспособности титратора происходит автоматически при включении электрического питания согласно РЭ.

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 При проведении поверки выполняют операцию «Подтверждение соответствия программного обеспечения». Для однозначной идентификации программного обеспечения (далее – ПО) достаточно определения только номера версии (идентификационного номера).

10.2 Номер версии ПО может быть выведен на дисплей титратора при включении (для моделей Titro-40, Titro-40V, Titro-40VC), либо в окне программного обеспечения титратора или на дисплей титратора при обращении к подпункту меню в программном обеспечении: «Main screen» → «System Setup» → «Firmware Update».

10.3 Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные программного обеспечения ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение для модели			
	Titro-4D, Titro-5D, Titro-510C, Titro-510V	Titro-40, Titro-40V, Titro-40VC Titro-510VC	Titro-50	Titro-20C
Идентификационное наименование ПО	–	–	–	–
Номер версии (идентификационный номер) ПО ¹⁾	3.X	3.X	3.X	–
Цифровой идентификатор ПО	–	–	–	–

¹⁾ X – метрологически незначимая часть ПО, которая может принимать буквенные и цифровые значения от A до Z и от 00 до 99

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Определение абсолютной погрешности измерений pH

11.1.1 Определение абсолютной погрешности измерений pH провести с использованием буферных растворов – рабочих эталонов pH. Провести измерения pH буферных растворов – рабочих эталонов pH, воспроизводящих значения pH=4,01, pH=6,86 и pH=9,18 (допускается также использовать вместо буферных растворов pH=6,86 и pH=9,18 буферные растворы pH=7,00 и pH=10,00) при температуре растворов (25±0,2) °C. Измерения провести не менее трех раз на каждом буферном растворе.

11.2 Определение относительного среднего квадратического отклонения, абсолютной и относительной погрешностей измерений массы воды

11.2.1 Определение относительного среднего квадратического отклонения, абсолютной и относительной погрешностей измерений массы воды провести с использованием ГСО 10797-2016, ГСО 10798-2016.

Перед началом титрования запустить программу титрования. Для волюметрического титратора предварительно установить титр титранта с помощью воды дистиллированной по ГОСТ Р 58144.

Для ввода аликвот ГСО и воды дистиллированной по ГОСТ Р 58144 использовать шприцы объемом 1 см³. Точную массу аликвоты установить на весах неавтоматического действия I специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1. Провести не менее трех измерений массы воды в ГСО. Рекомендуемая масса навески приведена в таблице 5.

Таблица 5 – Рекомендуемая масса навески

Анализируемое вещество	Массовая доля воды, %	Рекомендуемая масса аликовот, г
Диапазон от 0,01 мг до 1 мг		
ГСО 10797-2016	от 0,05 до 0,5	0,05
		0,3
		0,5
Диапазон от 1 до 20 мг		
ГСО 10798-2016	от 0,5 до 5,0	0,4
		0,3
		0,2
Диапазон от 1 до 250 мг		
ГСО 10798-2016	от 0,5 до 5,0	4
		3
		2

11.3 Определение относительной погрешности титрования

11.3.1 Для определения относительной погрешности титрования в конце диапазона измерений массовой доли веществ в пробе выполнить титрование точно известной навески стандартного образца с использованием соответствующих титрантов, приведенных в приложении А.

11.3.2 Рекомендуемые массы навесок контрольных веществ, используемых для определения молярной концентрации титрантов, приведены в приложении Б.

11.3.3 Кислотно-основное титрование в водной или неводной среде, аргентометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование: в ячейку для титрования пипеткой добавить 10 см³ раствора определяемого стандартного образца или навеску определяемого стандартного образца (калия фталевокислого кислого от 0,07 до 0,12 г, хлорида натрия от 0,05 до 0,07 г, бихромата калия от 0,05 до 0,07 г, карбоната натрия от 0,05 до 0,07 г) взятую с точностью до 0,0005 г, долить дистиллиированной водой по ГОСТ Р 58144 или раствором ледяной уксусной кислоты до 50 см³ и титровать до точки эквивалентности по программе титрования данного образца. При проведении окислительно-восстановительного титрования к навеске образца добавить 50 см³ 5 % водного раствора серной кислоты.

11.4 Проверка диапазона измерений массовой доли веществ

Взять навески стандартных образцов ГСО 10450-2014, ГСО 2216-81, ГСО 3219-85, ГСО 4391-88 массой ~10 г и ~0,01 г. Добавить 20 г воды дистиллиированной (ледяной уксусной кислоты для неводного титрования) к навеске стандартных образцов 10 г; добавить 50 г воды дистиллиированной (ледяной уксусной кислоты для неводного титрования) к навеске 0,01 г.

Рассчитать значение массовой доли раствора карбоната натрия, калия фталевокислого кислого, оксалата натрия, хлорида натрия по формуле

$$W = \frac{m_{\text{нав}} \cdot W_{\text{ГСО}}}{(m_{\text{нав}} + m_{H_2O})} \quad (1)$$

где $W_{\text{ГСО}}$ – аттестованное значение ГСО, использованного для приготовления раствора, %;

$m_{\text{нав}}$ – масса навески стандартного образца, использованного для приготовления раствора, г;

m_{H_2O} – масса воды дистиллированной (ледяной уксусной кислоты для неводного титрования), г.

Пример приготовления растворов с известным значением массовой доли карбоната натрия, калия фталевокислого кислого, оксалата натрия, хлорида натрия приведен в таблице 6.

Таблица 6 – Пример приготовления растворов с известным значением массовой доли ГСО в растворе

№	Вид титрования	Масса ГСО, г	Масса растворителя, г	Аттестованное значение ГСО, %	Массовая доля ГСО растворе, %
1	Кислотно-основное титрование	ГСО 10450-2014, масса навески карбоната натрия 10 г	Масса воды 20 г	Массовая доля карбоната натрия 99,992 %	Массовая доля карбоната натрия 33,3 %
2		ГСО 10450-2014, масса навески карбоната натрия 0,01 г	Масса воды 50 г		Массовая доля карбоната натрия 0,02 %
3	Кислотно-основное титрование в неводное титрование	ГСО 2216-81, масса калия фталевокислого кислого 10 г	Масса уксусной кислоты 20 г	Массовая доля калия фталевокислого кислого 99,965 %	Массовая доля калия фталевого кислого 33,3 %
4		ГСО 2216-81, масса калия фталевокислого кислого 0,01 г	Масса уксусной кислоты 50 г		Массовая доля калия фталевого кислого 0,02 %

№	Вид титрования	Масса ГСО, г	Масса растворителя, г	Аттестованное значение ГСО, %	Массовая доля ГСО растворе, %
5	Аргентометрическое титрование	ГСО 4391-88, масса хлорида натрия 10 г	Масса воды 20 г	Массовая доля хлорида натрия 99,965 %	Массовая доля хлорида натрия 33,3 %
6		ГСО 4391-88, масса хлорида натрия 0,01 г	Масса воды 50 г		Масса доля хлорида натрия 0,02 %
7	Окислительно-восстановительное титрование	ГСО 3219-85, оксалат натрия 10 г	Масса воды 20 г	Массовая доля натрия щавелевокислого 99,967 %	Массовая доля оксалата натрия 33,3 %
8		ГСО 3219-85, оксалат натрия 0,01 г	Масса воды 50 г		Массовая доля оксалата натрия 0,02 %
9	Фотометрическое титрование	ГСО 2216-81, масса калия фталевокислого кислого 10 г	Масса воды 20 г	Массовая доля калия фталевокислого кислого 99,965 %	Массовая доля калия фталевого кислого кислого 33,3 %
10		ГСО 2216-81, масса калия фталевокислого кислого 0,01 г	Масса воды 50 г		Массовая доля калия фталевого кислого кислого 0,02 %

Для каждого вида титрования приготовить раствор с массовой долей 0,0002 % методом двойного последовательного разбавления: взять аликвоту 10 см³ раствора с массовой долей 0,02 %, переместить в мерную колбу вместимостью 100 см³, довести объем раствора до метки водой дистиллированной. Взять аликвоту 50 см³ полученного раствора и повторить процедуру разбавления, используя мерную колбу вместимостью 500 см³.

Привести измерения массовой доли каждого стандартного образца в растворах с массовой долей 33,3 % и с массовой долей 0,0002 %, с использованием соответствующих титрантов, приведенных в приложении А.

Рассчитать значение массовых долей растворов, соответствующих ГСО по формуле:

$$W_{ICO} = \frac{(CV)_{\text{титранта}} \cdot M_{ICO}}{10 \cdot m_{p-pa}} \quad (2)$$

где C – молярная концентрация соответствующего титранта, моль/л;

V – объем титранта, пошедшего на титрование, см³;

M_{ICO} – молярная масса соответствующего ГСО, г/моль;

m_{p-pa} – масса раствора, взятая на титрование, г.

11.5 Проверка диапазонов измерений pH и массы воды

11.5.1 Проверку диапазонов измерений pH и массы воды провести одновременно с определением абсолютной погрешности измерений pH по 11.1, относительного среднего квадратического отклонения, абсолютной и относительной погрешностей измерений массы воды по 11.2 (проводят измерения pH и массы воды в начале, середине и в конце диапазона измерений).

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 На основании результатов, полученных по 11.1, рассчитать абсолютную погрешность измерений pH (Δ_{pH_j}) для каждого буферного раствора по формуле

$$\Delta_{pH_j} = pH_{ji} - pH_{mi} \quad (3)$$

где pH_{ji} – j -е измеренное значение pH i -го буферного раствора;

pH_{mi} – значение pH, воспроизводимое i -ым буферным раствором при температуре 25°C.

Полученные значения абсолютной погрешности измерений pH для каждого буферного раствора не должны превышать пределов, приведенных в таблице 1.

12.2 На основании результатов, полученных по 11.2, рассчитать разность между измеренным значением массы воды в растворе и фактическим значением массы воды в ГСО (Δ_i , мг), среднее арифметическое значение разности между измеренным значением массы воды в растворе и фактическим значением массы воды в ГСО ($\bar{\Delta}_i$, мг) и относительное среднее квадратическое отклонение ($S_{\alpha i}$, %) измерений массы воды для каждого раствора по формулам

$$\Delta_{ij} = m_{izmij} - m_{zmij} \quad (4)$$

$$\bar{\Delta}_i = \frac{\sum_{j=1}^n \Delta_{ij}}{n} \quad (5)$$

$$S_{\alpha i} = \frac{100}{m_{izmi}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\Delta_{ij} - \bar{\Delta}_i)^2}{n-1}} \quad (6)$$

где m_{izmij} – j -е измеренное значение массы воды в i -ом растворе, мг;

m_{zmij} – j -е значение массы воды в i -ом ГСО, рассчитываемое по формуле (8), мг;

m_{izmi} – среднее арифметическое значение измеренных значений массы воды в i -ом растворе, мг;

n – число измерений.

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения для каждого раствора не должны превышать пределов, приведенных в таблице 1.

12.3 Для результатов измерений, полученных по 11.2, в поддиапазоне от 0,01 до 1 мг включ. рассчитать абсолютную погрешность измерений массы воды (Δ_{mij} , мг) по формуле

$$\Delta_{mij} = m_{izmij} - m_{zmij} \quad (7)$$

где m_{zmij} – значение массы воды в i -ом растворе, рассчитанное по формуле 8, мг.

$$m_{zmij} = \frac{W_{ICO} \cdot m_{nosi}}{100} \quad (8)$$

где W_{ICO} – массовая доля воды в стандартном образце, % (указана в паспорте на ГСО);

m_{nosi} – масса i -ой навески ГСО, мг.

Полученные значения абсолютной погрешности измерений массы воды для каждого раствора не должны превышать пределов, приведенных в таблице 1.

12.4 Для результатов измерений, полученных по 11.2, в поддиапазонах св. 1 до 20 мг и св. 1 до 250 мг рассчитать относительную погрешность измерений массы воды (δ_{mij} , %) по формуле

$$\delta_{mij} = \frac{m_{izmij} - m_{zmij}}{m_{zmij}} \cdot 100 \quad (9)$$

Полученные значения относительной погрешности измерений массы воды для каждого раствора не должны превышать пределов, приведенных в таблице 1.

12.5 Для результатов измерений, полученных по 11.3 и по 11.4, рассчитать относительную погрешность титрования (δ_{ij} , %) по формуле

$$\delta_{ij} = \frac{R_{ij} - C_{atti}}{C_{atti}} \cdot 100 \quad (10)$$

где R_{ij} – результат j -го измерения в i -ой серии: объем, см³, или эквивалентное количество определяемого компонента, г (для навески сухого вещества), или массовая доля вещества, %, или концентрация мг/дм³, моль/дм³, мг/кг и др.;

C_{atti} – для i -ой серии: объем раствора определяемого компонента, внесенного в ячейку, см³, или количество определяемого компонента, г (для навески сухого вещества), или аттестованное значение массовой доли вещества, %, или концентрации мг/дм³, моль/дм³, мг/кг и др.

Полученные значения относительной погрешности титрования не должны превышать пределов, приведенных в таблице 1.

12.6 Полученные значения диапазонов измерений массовой доли веществ должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

12.7 Полученные значения диапазонов измерений рН и массы воды должны удовлетворять требованиям таблицы 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

13.2 При положительных результатах поверки титратор признают пригодным к применению.

13.3 Нанесение знака поверки на титратор и пломбирование титратора не предусмотрено.

13.4 При отрицательных результатах поверки титратор признают непригодными к дальнейшей эксплуатации.

13.5 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга от 28.08.2020 г № 2906. В сведениях о результатах поверки приводят данные об объеме проведенной поверки.

13.6 По заявлению владельца титратора или лица, представившего титратор на поверку, при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга от 31.07.2020 г № 2510, при отрицательных – извещение о непригодности к применению титратора.

И.о.зав. лаб. 241 УНИИМ – филиала

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



О.С. Голынец

Приложение А

(обязательное)

Виды титрований, применяемые стандартные образцы и титранты

Виды титрований, применяемые стандартные образцы и титранты приведены в Таблице А.1.

Таблица А.1 – Виды титрований, применяемые стандартные образцы и титранты

№	Модель титратора	Вид титрования	Стандартный образец	Титрант
1	Titro-40 Titro-50 Titro-4D Titro-5D	Кислотно-основное титрование в водной среде	ГСО 10450-2014 (Na ₂ CO ₃), масса навески от 0,05 до 0,07 г	ГСО 9654-2010 (HCl)
2	Titro-40 Titro-50 Titro-4D Titro-5D	Кислотно-основное титрование в неводной среде	ГСО 2216-81 (C ₈ H ₅ KO ₄), масса навески от 0,07 до 0,12 г	0,1 моль/дм ³ хлорной кислоты (HClO ₄), молярная концентрация которого определена с использованием ГСО 10450-2014
3	Titro-40 Titro-50 Titro-4D Titro-5D	Аргентометрическое титрование в водных средах (осадительное титрование)	ГСО 4391-88 (NaCl), масса навески от 0,05 до 0,07 г	0,1 моль/дм ³ раствор нитрата серебра (AgNO ₃), молярная концентрация которого определена с использованием ГСО 9969-2011
4	Titro-40 Titro-50 Titro-4D Titro-5D	Окислительно-восстановительное титрование	стандарт-титр 0,1 н йода, объем аликовты 10 см ³	0,1 моль/дм ³ раствор тиосульфата натрия (Na ₂ S ₂ O ₃), молярная концентрация которого определена с использованием по ГСО 2215-81
			ГСО 3219-85 (Na ₂ C ₂ O ₄), масса навески от 0,05 до 0,07 г	стандарт-титр 0,1 н перманганата натрия
5	Titro-40 Titro-50 Titro-4D Titro-5D	Фотометрическое титрование	ГСО 2216-81 с добавлением (2-3) капель индикатора фенолфталеина, длина волны 520 нм, масса навески от 0,05 до 0,07 г	0,1 моль/дм ³ раствор гидроксида натрия (NaOH), молярная концентрация которого определена с использованием по ГСО 9654-2010

Приложение Б

(обязательное)

Рекомендуемые массы навесок контрольных веществ, используемых для определения молярной концентрации титрантов

Рекомендуемые массы навесок контрольных веществ, используемых для определения молярной концентрации титрантов, приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Рекомендации по определению молярной концентрации титрантов

Титрант	Рекомендации по приготовления	Рекомендации по определению молярной концентрации титранта	Формула расчета молярной концентрации титранта
0,1 моль/дм ³ хлорной кислоты (HClO ₄)	<p>Объем раствора хлорной кислоты, необходимый для приготовления 1 дм³ уксуснокислого раствора кислоты вычисляют по формуле, см³:</p> $V_{HClO_4} = \frac{10,046 \cdot 100}{A \cdot \rho}$ <p>где - A массовая доля кислоты хлорной кислоты, %;</p> <p>ρ - плотность применяемого раствора хлорной кислоты, г/см³</p>	<p>Перед использованием пробу ГСО калия фталевокислого сушат в течение двух часов при температуре 120 °C, охлаждают в эксикаторе.</p> <p>Навеску ГСО 2216 массой 0,2 – 0,5 г помещают в сухую ячейку для титрования объемом 250 см³, приливают 100 см³ ледяной уксусной кислоты, перемешивают до растворения, при необходимости нагревают. Титрование ведут раствором хлорной кислоты в ледяной уксусной кислоте ≈ 0,1 М</p>	<p>Точную концентрацию раствора хлорной кислоты вычисляют по формуле:</p> $C = \frac{10 \cdot m_{GCO} \cdot \omega_{GCO}}{V \cdot M_{GCO}},$ <p>где V – объем раствора хлорной кислоты, израсходованной на титрование, см³;</p> <p>m_{GCO} – масса навески калия фталевокислого кислого, г.;</p> <p>ω_{GCO} – массовая доля основного вещества в ГСО калия фталевокислого кислого, %;</p> <p>M_{GCO} – молярная масса калия фталевокислого кислого, г/моль (204,22 г/моль).</p>
0,1 моль/дм ³ раствор нитрата серебра (AgNO ₃)	ГОСТ 25794.3	<p>Отбирают навеску ГСО 9969-2011 (0,05 ± 0,01) г, помещают в ячейку для титрования, добавляют дистиллиированную воду по ГОСТ Р 58144, объемом около 50 см³ и титруют раствором серебра азотнокислого ≈ 0,1 М. При титровании фиксируют</p>	<p>Точную концентрацию раствора серебра азотнокислого вычисляют по формуле:</p> $C = \frac{10 \cdot m_{GCO} \cdot \omega_{GCO}}{V \cdot M_{GCO}},$ <p>где V – объем раствора серебра азотнокислого, израсходованного на титрование, см³;</p>

Титрант	Рекомендации по приготовления	Рекомендации по определению молярной концентрации титранта	Формула расчета молярной концентрации титранта
		показания датчика для осадительного титрования титратора, в мВ	m_{GCO} – масса навески натрия хлористого, г.; ω_{GCO} – массовая доля натрия хлористого, %; M – молярная масса натрия хлористого, г/моль.
0,1 моль/дм ³ раствор тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$)	ГОСТ 25794.2 или стандарт-титр пентагидрата тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) молярная концентрация 0,1 моль/дм ³ (0,1 н) по ТУ 2642-001-33813273	Перед использованием пробу ГСО 2215-81 высушивают при температуре 180 °C до постоянной массы. Отбирают навеску ГСО 2215-81 (0,05 ± 0,01) г, помещают в ячейку для титрования и добавляют дистиллированную воду объемом около 50 см ³ . Содержимое тщательно перемешивают до полного растворения. Затем добавляют 0,5 г йодида калия и 5 см ³ серной кислоты (1:1), ячейку для титрования накрывают часовым стеклом и ставят в темное место на 5 минут. Затем часовое стекло тщательно обмывают дистиллированной водой, собирая сливную воду в ячейку для титрования. Содержимое титруют раствором тиосульфата натрия.	<p>Точную концентрацию раствора серноватокислого натрия определяют по формуле:</p> $C = \frac{10 \cdot m_{GCO} \cdot \omega_{GCO}}{V \cdot M_{GCO}},$ <p>где</p> <p>m_{GCO} - масса навески двуххромовокислого калия, г;</p> <p>ω_{GCO} - массовая доля основного вещества ГСО состава калия двуххромовокислого, %;</p> <p>V - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см³;</p> <p>M_{GCO} - масса эквивалентная бихромата калия, г-экв/моль (49,0308 г-экв/моль).</p>

Титрант	Рекомендации по приготовления	Рекомендации по определению молярной концентрации титранта	Формула расчета молярной концентрации титранта
0,1 моль/дм ³ раствор гидроксида натрия (NaOH)	ГОСТ 25794.1	Отбирают аликвоту 0,1 моль/дм ³ раствора гидроксида натрия объемом 50 см ³ и титруют раствором ГСО 9654-2010. При титровании фиксируют показания pH электрода.	<p>Точную концентрацию раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле:</p> $C = \frac{C_{RCO} \cdot V_{RCO}}{V_{NaOH}},$ <p>где C_{RCO} - молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм³;</p> <p>V_{RCO} - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование, см³;</p> <p>V_{NaOH} - объем аликвоты раствора гидроксида натрия, взятый на анализ, см³.</p>