

Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал
ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии
им. Д.И. Менделеева»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»)

СОГЛАСОВАНО
Директор УНИИМ –
филиала ФГУП «ВНИИМ
им. Д.И. Менделеева»
Е.П. Соби́на
« 23 » 05 2026 г.



Государственная система обеспечения единства измерений
Титраторы потенциометрические ТП-04
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 101-223-2025

Екатеринбург
2026

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. ИСПОЛНИТЕЛИ: зав. лаб. 223 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Собина А.В., старший научный сотрудник лаб. 223 УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» Зыскин В.М.

3 СОГЛАСОВАНА

Директором УНИИМ – филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» в мае 2026 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Общие положения.....	4
2 Нормативные ссылки	4
3 Перечень операций поверки	5
4 Требования к условиям проведения поверки.....	5
5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку	5
6 Метрологические и технические требования к средствам поверки	5
7 Требования (условия) по обеспечению безопасности проведения поверки.....	6
8 Внешний осмотр средства измерений	7
9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений.....	7
10 Определение метрологических характеристик.....	7
11 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	8
12 Оформление результатов поверки	9
ПРИЛОЖЕНИЕ А Инструкция по приготовлению титруемых растворов азотной кислоты.....	10

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика распространяется на титраторы потенциометрические ТП-04 (далее – титраторы) и устанавливает методы их первичной (до ввода в эксплуатацию) и периодической поверки. Поверка титраторов должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость титратора к Государственному первичному эталону единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии (ГЭТ 176-2026) согласно Приказу Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 534 от 23 марта 2026 года «Об утверждении Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии и Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах».

1.3 В настоящей методике поверки реализована поверка методом прямых измерений.

1.4 Настоящая методика поверки применяется для поверки титраторов, используемых в качестве рабочих средств измерений. В результате поверки должны быть подтверждены метрологические требования, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики титраторов

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений массовой концентрации азотной кислоты, г/дм ³	от 0,1 до 64
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой концентрации азотной кислоты, %	±2,0
Предел допускаемого относительного среднеквадратического отклонения (СКО) результатов измерений, %	0,8

2 Нормативные ссылки

2.1 В настоящей методике использованы ссылки на следующие нормативные документы и нормативные правовые акты:

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ ИЕС 61010-1-2014 Безопасность электрических контрольно-измерительных приборов и лабораторного оборудования. Часть 1. Общие требования

Приказ Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии № 534 от 23 марта 2026 года «Об утверждении Государственного первичного эталона единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии и Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания неорганических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах»

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

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

ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры (с Изменениями № 1-4)

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

ГОСТ 199-78 Реактивы. Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия
ГОСТ 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия
ГОСТ Р 58144-2018 Вода дистиллированная. Технические условия

П р и м е ч а н и е — При пользовании настоящей методикой поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января года проведения поверки, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в году проведения поверки.

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.

3 Перечень операций поверки

3.1 При проведении поверки титратора выполняют операции, указанные в таблице 2.

Таблица 2 — 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	Да	Да	8
Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Да	Да	9
Определение метрологических характеристик средства измерений: - определение относительной погрешности измерений массовой концентрации азотной кислоты и относительного СКО результатов измерений	Да	Да	10
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Да	Да	11

3.2 При получении отрицательных результатов по одному из пунктов таблицы 2 поверка прекращается, титратор признают непригодным к применению.

4 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки соблюдают следующие условия:

- температура окружающей среды, °С.....от плюс 18 до плюс 28;
- относительная влажность воздуха, %, не более 80;
- атмосферное давление, кПа.....от 84 до 106,7.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению работ по поверке титраторов допускаются специалисты, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, ознакомившиеся с настоящей методикой поверки и руководством по эксплуатации на титратор.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют средства поверки согласно таблице 3.

Таблица 3 — Метрологические и технические требования к средствам 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 средства измерений	Средство измерений относительной влажности, температуры и атмосферного давления с диапазоном: измерений относительной влажности (0-98) %, ПГ ± 2 %; измерений температуры от минус 20 °С до плюс 60 °С, ПГ $\pm 0,3$ °С; измерений атмосферного давления (70-110) кПа, ПГ $\pm 0,25$ кПа.	Термогигрометр ИВА-6А-КП-Д (рег.№ 46434-11).
Раздел 10 Определение метрологических характеристик СИ	СО состава раствора азотной кислоты, с массовой концентрацией от 61,7 до 64,3 г/дм³, границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО $\pm 0,2$ % (Р=0,95). СО состава калия фталевокислого (бифталата калия) с массовой долей бифталата калия от 99,950 % до 100,000 %, границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения СО $\pm 0,030$ % (Р=0,95). Стандарт-титр NaOH 0,1 моль/дм³ (0.1н). Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199-78. Кислота уксусная, хч, по ГОСТ 61-75. Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018. Пипетки вместимостью 1, 2, 25, 100 см³ 2 класса точности по ГОСТ 29169-91. Мерный цилиндр вместимостью 250 см³ 2 класса точности по ГОСТ 1770-74. Колбы мерные вместимостью 50, 500, 1000 см³ 2 класса точности. Стаканы вместимостью 150, 600 см³ по ГОСТ 25336-82.	СО состава раствора азотной кислоты (HNO₃ СО УНИИМ) – ГСО 12857-2025. СО состава калия фталевокислого (бифталата калия) 1-го разряда, ГСО 2216-81. Стандарт-титр NaOH 0,1 моль/дм³ по ТУ 2642-001-33813273-97. Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199-78. Кислота уксусная, хч, по ГОСТ 61-75. Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018. Пипетки 2-2-1, 2-2-2, 2-2-25, 2-2-100 по ГОСТ 29169-91. Цилиндр 2-250-2 по ГОСТ 1770-74. Колбы 2-50-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74. Стаканы Н-1-150 ТХС, Н-1-600 ТС по ГОСТ 25336-82.

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 требования, ГОСТ 12.1.007, ГОСТ ИЕС 61010-1-2014, ГОСТ 61-75, а также требования, предусмотренные эксплуатационной документацией на поверяемый титратор.

7.2 Лица, допущенные к работе, проходят проверку знаний техники безопасности в установленном порядке.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При проведении внешнего осмотра необходимо установить:

- четкость и правильность маркировки (обозначение титратора, органов управления, соединителей и гнезд, заводской номер, наименование предприятия-изготовителя);
- соответствие комплектности титратора требованиям ЭД;
- соответствие внешнего вида титратора сведениям, приведенным в описании типа;
- целостность корпуса блока титратора, соединительных проводов, ячеек, гибких трубок, емкостей для титранта, а также наличие капиллярного наконечника на трубке подачи титранта;
- функционирование органов управления титратором, отсутствие механических повреждений, препятствующих нормальной работе титратора, наличие пломбировочной наклейки на корпусе блока автоматического титрования.

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

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Поверяемый титратор собирают и готовят к измерениям в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.2 Средства поверки, указанные в таблице 3, подготавливают к работе в соответствии с эксплуатационной документацией.

9.3 Проводят градуировку анализатора жидкости Эксперт-001 в режиме «рН-метр-иономер» в диапазоне значений рН от 4 до 10 в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.4 Устанавливают действительную вместимость пипетки в соответствии с приложением 2 к ГОСТ 25794.1-83.

9.5 Проводят опробование титратора. При опробовании проверяют работоспособность прибора в режиме дозирования в соответствии с руководством по эксплуатации.

9.6 Титратор считают выдержавшим опробование, если его функционирование соответствует требованиям ЭД, отсутствуют неисправности, влияющие на работоспособность титратора и препятствующие дальнейшему проведению поверки.

10 Определение метрологических характеристик средства измерений

10.1 Определение относительной погрешности измерения массовой концентрации азотной кислоты и относительного СКО результатов измерений

10.1.1 Определение относительной погрешности и относительного СКО результатов измерений массовой концентрации азотной кислоты в режиме потенциометрического кислотно-основного титрования проводят при титровании стандартных растворов азотной кислоты: массовой концентрации C_{HNO_3} 64 г/дм³ (ГСО 12857-2025); 32 г/дм³ (раствор № 1) и 0,13 г/дм³ (раствор № 2) раствором гидроксида натрия молярной концентрации $C(NaOH)$ 0,1 моль/дм³ (титрант) с потенциометрической регистрацией точки эквивалентности. Инструкция по приготовлению и расчету концентраций (титров) стандартных растворов азотной кислоты, титранта и ацетатного буферного раствора приведена в приложении А.

10.1.2 Для титрования раствора азотной кислоты массовой концентрации 64 г/дм³ в лабораторный стакан вместимостью 150 см³ приливают 100 см³ дистиллированной воды, 2 см³ ацетатного буферного раствора, помещают в стакан магнитный мешалник, устанавливают его на магнитную мешалку и включают перемешивание. Перемешивают содержимое стакана не менее 1 минуты.

10.1.3 Погружают трубку подачи титранта, снабженную капиллярным наконечником и комбинированный рН-электрод в стакан таким образом, чтобы они не касались стенок стакана и вращающегося магнитного мешалника. При этом следует убедиться, что раствор полностью покрывает электролитический ключ рН-электрода. Регулируют положение трубки подачи титранта таким образом, чтобы её конец был максимально отдален от

чувствительных элементов электрода для предотвращения скачков показаний электродной системы при подаче титранта.

10.1.4 Значение pH, установившееся в растворе после перемешивания, записывают в память блока автоматического титрования ТП-04 (далее блок ТП-04) в качестве значения точки конца титрования, нажимая два раза кнопку EP на передней панели блока ТП-04.

10.1.5 Пипеткой вносят в стакан 1,0 см³ титруемого раствора азотной кислоты (ГСО 12857-2025), нажимают кнопку START на передней панели блока ТП-04 для запуска титрования. По достижении заданного значения конечной точки титрования подача титранта автоматически прекращается и раздается звуковой сигнал. На цифровом индикаторе блока отображается значение объема титранта, затраченного на титрование.

10.1.6 Для титрования раствора азотной кислоты массовой концентрации 32 г/дм³ устанавливают лабораторный стакан вместимостью 150 см³ на магнитную мешалку, приливают в стакан 100 см³ дистиллированной воды, 2 см³ ацетатного буферного раствора, пипеткой вносят в стакан 1,0 см³ титруемого раствора азотной кислоты (раствор № 1), помещают в стакан магнитный мешалник и включают перемешивание. Перемешивают содержимое стакана не менее 1 минуты. Титруют раствором гидроксида натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм³ до достижения точки конца титрования.

10.1.7 Для титрования раствора азотной кислоты массовой концентрации 0,13 г/дм³ устанавливают лабораторный стакан вместимостью 150 см³ на магнитную мешалку, пипеткой вносят в стакан 100 см³ титруемого раствора азотной кислоты (раствор № 2), 2 см³ ацетатного буферного раствора, помещают в стакан магнитный мешалник и включают перемешивание. Перемешивают содержимое стакана не менее 1 минуты. Титруют раствором гидроксида натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм³ до достижения точки конца титрования.

10.1.8 Повторяют операции по 10.1.2 – 10.1.7 не менее 3 раз.

11 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

11.1 Проверка критериев относительной погрешности измерений массовой концентрации азотной кислоты и относительного СКО результатов измерений в режиме потенциометрического кислотно-основного титрования

11.1.1 Относительную погрешность измерений массовой концентрации азотной кислоты в режиме потенциометрического кислотно-основного титрования δ_{C_i} (%), рассчитывают для каждого результата титрования по формуле

$$\delta_{C_i} = \frac{V_i \cdot T_{T/HNO_3} - V_{am} \cdot T_{HNO_3}}{V_{am} \cdot T_{HNO_3}} \cdot 100, \quad (1)$$

где V_i – результат i -го титрования в серии: объем затраченного титранта, см³;

V_{am} – объем стандартного раствора азотной кислоты, взятый для титрования, см³;

T_{HNO_3} – титр стандартного раствора азотной кислоты, г/см³;

T_{T/HNO_3} – титр титранта по определяемому веществу (HNO_3), г/см³.

11.1.2 Относительное СКО результатов измерений в режиме потенциометрического кислотно-основного титрования S_C (%), рассчитывают для каждой серии измерений по формуле

$$S_C = \frac{100}{\bar{V}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (V_i - \bar{V})^2}, \quad (2)$$

где $\bar{V}$ – средний результат титрования в серии: объем затраченного титранта, см³;

n – число проведенных титрований (не менее 3).

11.1.3 Значение массовой концентрации азотной кислоты в серии измерений $C_{i(HNO_3)}$ (г/дм³), для подтверждения диапазона измерений рассчитывают по формуле

$$C_{(HNO_3)} = \frac{V_i \cdot T_{T/HNO_3} \cdot 1000}{V_{am}}, \quad (3)$$

где V_i – результат i -го титрования в серии; объем затраченного титранта, см³;

V_{am} – объем стандартного раствора азотной кислоты, взятый для титрования, см³.

11.2 Значение относительной погрешности измерений массовой концентрации азотной кислоты в режиме потенциометрического кислотно-основного титрования δ_c должно находиться в интервале $\pm 2,0$ % и значение относительного СКО результатов измерений в режиме потенциометрического кислотно-основного титрования S_c не должно превышать 0,8 %.

12 Оформление результатов поверки

12.1 Результаты поверки оформляются протоколом в произвольной форме.

12.2 При положительных результатах поверки СИ признают пригодным к применению.

12.3 Нанесение знака поверки на СИ не предусмотрено.

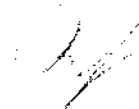
12.4 При отрицательных результатах поверки СИ признают непригодным к применению.

12.5 Сведения о результатах поверки передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с установленным порядком. В сведениях о результатах поверки приводят данные о комплектности СИ.

12.6 По заявке заказчика при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке, при отрицательных – извещение о непригодности.

Зав. лабораторией 223 УНИИМ – филиала

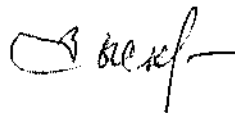
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



А.В. Соби́на

Ст. науч. сотр. лаборатории 223 УНИИМ – филиала

ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



В.М. Зыски́н

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Инструкция по приготовлению титруемых растворов азотной кислоты

А.1 Приготовление раствора азотной кислоты массовой концентрации 32 г/дм³ (раствор № 1)

А.1.1 Раствор азотной кислоты с массовой концентрацией 32 г/дм³ готовят разбавлением из раствора азотной кислоты с массовой концентрацией 64 г/дм³ (ГСО 12857-2025). В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают 20 см³ дистиллированной воды, пипеткой вносят 25,0 см³ раствора азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

А.1.2 Действительное значение массовой концентрации раствора азотной кислоты в титруемом растворе C_{HNO_3} (г/дм³), рассчитывают по формуле

$$C_{HNO_3} = \frac{C_{CO} \cdot V_n}{V_k}, \quad (A.1)$$

где C_{CO} – значение массовой концентрации азотной кислоты, указанное в паспорте ГСО 12857-2025, г/дм³;

V_k – вместимость мерной колбы, см³;

V_n – вместимость пипетки, см³.

А.2 Приготовление раствора азотной кислоты массовой концентрации 0,13 г/дм³ (раствор №2)

А.2.1 Раствор азотной кислоты с массовой концентрацией 0,13 г/дм³ готовят разбавлением из раствора азотной кислоты с массовой концентрацией 64 г/дм³ (ГСО 12857-2025). В мерную колбу вместимостью 500 см³ помещают 250 см³ дистиллированной воды, пипеткой вносят 1,0 см³ раствора азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Предварительно устанавливают действительную вместимость пипетки в соответствии с приложением 2 к ГОСТ 25794.1-83.

А.2.2 Действительное значение массовой концентрации раствора азотной кислоты в титруемом растворе C_{HNO_3} (г/дм³), рассчитывают по формуле А.1.

А.3 Расчет титров стандартных растворов азотной кислоты

А.3.1 Титры стандартных растворов азотной кислоты: массовой концентрации C_{HNO_3} 64 г/дм³ (ГСО 12857-2025); 32 г/дм³ (раствор № 1) и 0,13 г/дм³ (раствор № 2) рассчитывают по формуле

$$T_{HNO_3} = \frac{C_{HNO_3}}{1000}, \quad (A.2)$$

где T_{HNO_3} – титр стандартного раствора азотной кислоты, г/см³

А.4 Приготовление раствора гидроксида натрия молярной концентрации $C(NaOH)$ 0,1 моль/дм³ (титрант)

А.4.1 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации $C(NaOH)$ 0,1 моль/дм³ готовят в соответствии с инструкцией на стандарт-титр гидроксида натрия.

А.4.2 После приготовления титранта проводят определение коэффициента поправки полученного раствора по ГОСТ 25794.1-83 в соответствии с 1.15, 2.2.3.4, с использованием СО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда (ГСО 2216-81).

А.4.3 Молярную концентрацию $C_{M(NaOH)}$, моль/дм³, с учетом коэффициента поправки вычисляют по формуле

$$C_{M(NaOH)} = 0,1 \cdot K, \quad (A.3)$$

где 0,1 – заданная молярная концентрация NaOH в растворе, моль/дм³;
K – коэффициент поправки.

А.4.4 Титр титранта (NaOH) по определяемому веществу (HNO₃) рассчитывают по формуле

$$T_{T/HNO_3} = \frac{C_{M(NaOH)} \cdot K \cdot M_{HNO_3}}{1000}, \quad (A.4)$$

где M_{HNO_3} – молярная масса азотной кислоты, г/моль.

А.5 Приготовление ацетатного буферного раствора (рН=7,3)

А.5.1 Для приготовления ацетатного буферного раствора (рН=7,3) 204 г натрия уксуснокислого 3-водного растворяют в 250 см³ дистиллированной воды. Если раствор помутнел, фильтруют через бумажный фильтр «синяя лента». Раствор разбавляют дистиллированной водой до 500 см³.

А.5.2 стакан с раствором устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор стеклянный электрод, мешалник и доводят рН раствора до 7,3, добавляя по каплям концентрированную уксусную кислоту.