

**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

«22» февраля 2023 г.



Государственная система обеспечения единства измерений
Титраторы автоматические MT Measurement

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 242-2515-2022**

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 МТ Measurement производства АО «Меттлер-Толедо Восток», Москва, производственная площадка Шанхай ИНЕСА Сайентифик Инструмент Ко, Лтд., Китай, расположена по адресу: No.5 Yuanda Road, Jiading, Shanghai, China, 201805 (далее титраторы) и устанавливает методы их первичной поверки до ввода в эксплуатацию, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Настоящая методика поверки должна обеспечивать прослеживаемость к:

- ГЭТ 176-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии;

- ГЭТ 208-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации органических компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе жидкостной и газовой хромато-масс-спектрометрии с изотопным разбавлением и гравиметрии;

- ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах;

- ГЭТ 54-2019 Государственный первичный эталон показателя рН активности ионов водорода в водных растворах;

- ГЭТ 3-2020 Государственный первичный эталон единицы массы (килограмма).

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 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	Обязательность проведения		Номер пункта методики поверки
	при первичной поверке	при периодической поверке	
Внешний осмотр	да	да	7
Подготовка к поверке и опробование средства измерений: Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	да	да	8.1

Наименование операции	Обязательность проведения		Номер пункта методики поверки
	при первичной поверке	при периодической поверке	
Опробование (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	да	да	8.6
Проверка программного обеспечения (ПО)	да	да	9
Определение метрологических характеристик ¹⁾ и подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям	да	да	10
¹⁾ Объем операций при определении метрологических характеристик обусловлен моделью титратора и измерительных электродов, входящих в комплект титратора.			

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.

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 Контроль условий поверки	средства измерений параметров окружающей среды: диапазон измерений температуры от +15 до +25 °С, относительной влажности от 0 до 80 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности по каналам: относительной влажности не более ± 3 %, температуры не более $\pm 1,0$ °С	Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13)
10.2 Определение абсолютной погрешности измерений pH	буферные растворы – рабочие эталоны pH, соответствующие требованиям к эталонам не ниже 2-го разряда в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09.02.2022 г. № 324	Буферные растворы-рабочие эталоны pH 2-го разряда по ГОСТ 8.135-2004, мод.БР-pH-2 (pH 1,65 при 25 °С), мод. БР-pH-

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018	3 (рН 4,01 при 25 °С), мод. БР-рН-4 (рН 6,86 при 25 °С), мод. БР-рН-7 (рН 9,18 при 25 °С) (рег. № 45143-10)
10.3.1 Определение относительной погрешности измерений при кислотном-основном, аргентометрическом, окислительно-восстановительном титровании.	стандартный образец состава раствора соляной кислоты с диапазоном аттестованных значений от 0,099 до 0,110 моль/дм ³ и с границами относительной погрешности измерений ±0,05 % при P=0,95;	ГСО 9654-2010
	стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na ₂ CO ₃) с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при P=0,95;	ГСО 10450-2014
	стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при P=0,95;	ГСО 2215-81
	стандартный образец состава калия фталевокислого (бифталата калия) 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при P=0,95;	ГСО 2216-81
	стандартный образец состава бензойной кислоты с диапазоном аттестованных значений от 99,5 % до 99,9 % и с границами допускаемых значений относительной погрешности ±2,0 % при P=0,95	ГСО 11467-2019
	стандартный образец состава натрия хлористого 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,9 % до 100,0 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при P=0,95;	ГСО 4391-88
	стандартный образец состава калия хлористого с диапазоном аттестованных значений массовой доли от 99,50 % до 100,00 % и с границами абсолютной расширенной неопределенности 0,03 при P=0,95	ГСО 9969-2011
	стандартный образец состава йода, молярная концентрация эквивалента йода в интервале допускаемых значений от 0,0970 до 0,1030 моль/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности ±0,3 % при P=0,95	ГСО 8202-2002
	натрий хлористый (NaCl) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.	
	кислота азотная (HNO ₃) по ГОСТ 4461-77, не ниже х.ч.	
кислота серная (H ₂ SO ₄) по ГОСТ 4204-77, не ниже х.ч.		

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	серебро азотнокислое (AgNO ₃) по ГОСТ 1277-75, ч.д.а	
	стандарт-титр серебра азотнокислого (AgNO ₃) по ТУ 2642-001-33813273-97	
	кислота соляная (HCl) по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.	
	кислота уксусная (CH ₃ COOH) по ГОСТ 61-75, ч.д.а.	
	кислота хлорная (HCl) по ТУ 6-09-2878	
	соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208-72, ч.д.а.	
	калия гидроксид (KOH) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.	
	натрия гидроксид (NaOH) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.	
	2-пропанол (изопропиловый спирт) по ТУ 6-09-402-85, х.ч.	
	калий фталевокислый кислый по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а.	
	кислота бензойная по ГОСТ 10521-78, ч.д.а,	
	спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья по ГОСТ 5962-2013	
	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	
	вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018	
10.3.2 Определение относительной погрешности измерений титрованием по методу Карла Фишера	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости с диапазоном аттестованных значений от 0,5 % до 5,0 % и относительной погрешностью аттестованного значения ±1,5 % при P=0,95;	ГСО 10798-2016
	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (СО ВФ-ПА-2) с диапазоном аттестованных значений от 0,05 % до 2 % и допускаемой относительной расширенной неопределённостью ±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 % (0,90 мг/г) до 0,105 % (1,05 мг/г) и относительной погрешностью аттестованного значения ±2 % при P=0,95;	ГСО 9233-2008
	вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018	
10.3.3 Определение относительной погрешности измерений фотометрическим титрованием	стандартный образец состава трилона Б 1-го разряда с диапазоном аттестованных значений от 99,70 до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности измерений ±0,03 % при P=0,95;	ГСО 2960-84
	стандартный образец жесткости воды с диапазоном аттестованных значений от 95 до 1393 г/дм ³ и допускаемой относительной расширенной неопределенностью 1 % при P=0,95;	ГСО 9914-2011

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	стандартный образец общей жесткости воды с интервалом допускаемых аттестованных значений от 99 до 101 °Ж и границами допускаемой относительной погрешности аттестованного значения $\pm 1\%$;	ГСО 9118-2008
	стандарт-титр 0,1 н. Трилон Б по ТУ 2642-001-33813273-97	
	индикаторы «Эриохром черный Т» по ТУ 6-09-1760-72 или «Кислотный хромовый синий Т» по ТУ 6-09-3870-84	
	фенолфталеин по ТУ-6-09-5360-88, ч.д.а.	
	вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018	
Вспомогательное оборудование и средства		
весы лабораторные класса точности I «специальный» по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с пределом взвешивания не менее 200 г, весы лабораторные ВЛА-220С-0 (рег. № 73040-18);		
термометр с диапазоном измерений не менее чем (0...50)°С с ценой деления не более 0,1°С, ТЛ-4м (рег. № 28208-09);		
пипетки 1-1-2-0,5 (аналогично вместимостью 2,0; 5,0; 10,0 см ³) ГОСТ 29227-91		
колбы мерные 2-100-2 (аналогично вместимостью 25,0; 50,0 см ³) ГОСТ 1770-74		
микрошприцы для хроматографии (М-10 или МШ-10, МШ-100), относительная погрешность дозирования $\pm 1\%$;		
1) Средства поверки выбираются в зависимости от комплектации конкретного образца СИ в соответствии с рекомендациями Приложения 1.		

5.2 Допускается применение не перечисленных в таблице 2:

- средств измерений с метрологическими характеристиками не хуже указанных;

- 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 поверки, 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;

¹⁾ Сведения о поверке средств измерений доступны в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

- 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

8.1.1 В помещении, где будет проходить поверка средств измерений, необходимо провести контроль условий окружающей среды – определить температуру и влажность окружающей среды.

8.1.2 Результаты контроля окружающей среды отражают в протоколе поверки или в рабочих записях.

8.1.3 Результаты контроля окружающей среды считают положительными, если они соответствуют требованиям п.3.1 настоящей методики поверки.

8.2 Перед проведением поверки необходимо выполнить следующие подготовительные работы:

- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- проверить наличие паспортов и сроки годности СО, подготовить СО в соответствии с РЭ;
- при необходимости подготовить реактивы: просушить калий фталевокислый кислый (калия бифталат) или хлористый натрий, в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы;
- выдержать титраторы при температуре поверки не менее 2 ч;
- в соответствии с РЭ осуществить сборку титратора и бюретки;
- подготовить стандартные растворы (ГСО, контрольные вещества, титранты, реактивы) в зависимости от объёма и содержания работ по поверке в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 «Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования» и/или ГОСТ 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» или рабочими методиками выполнения измерений.

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

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

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

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

≈ 10,0 см³ в случае использования на титраторе бюреток вместимостью 20,0 см³,

≈ 5,0 см³ в случае использования на титраторе бюреток вместимостью 10,0 см³.

При проведении кулонометрического титрования размер образца подбирается таким образом, чтобы содержание воды в нем составляло от 0,5 до 2 мг.

8.5 Для определения концентрации титранта в титровальный стакан вносят навеску или аликвоту раствора контрольного вещества. Добавляют примерно 50 см³ 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 волюметрическом титровании по методу К.Фишера для моделей Т-40V и Т-40VC определение титра титранта происходит непосредственно перед началом процесса титрования.

8.6 Опробование

8.6.1 При опробовании проверяют работоспособность титратора.

Проверка работоспособности титратора производится автоматически при включении электрического питания согласно РЭ.

8.6.2 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 Т-50: последовательно нажмите System Setup (основное меню) – Firmware update, на дисплее должен отобразиться номер версии ПО. Номер версии ПО титратора Т-40 отображается при включении титратора и должен соответствовать номеру версии ПО, установленному при утверждении типа.

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

- сравнивают полученные данные с идентификационными данными, установленными при проведении испытаний в целях утверждения типа и указанными в Описании типа и в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Потенциметрическое титрование		Титрование по методу К. Фишера		
	Т-50	Т-40	Т-40V	Т-40VC	Т-20С
Идентификационное наименование ПО	-	-	-	-	-
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	3.00	2.00	2.00х*		-
Цифровой идентификатор программного обеспечения	-	-	-	-	-

*где х – может принимать любые цифровые и буквенные значения

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

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

10.1 Поверка титраторов проводится для электродов или электродных пар, которые входят в комплект конкретного титратора или указаны в заявке на проведение поверки. В зависимости от используемого электрода или электродной пары выбираются стандартные растворы в соответствии с Приложением 1; рекомендации по программированию приведены в Приложении 2.

10.2 Определение абсолютной погрешности измерений рН.

10.2.1 Определение абсолютной погрешности измерений рН осуществляется не менее чем по трем буферным растворам рН 2-го разряда.

10.2.2 Абсолютную погрешность измерения рН рассчитывают по формуле

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

где ΔpH - абсолютная погрешность титратора при измерении pH;

$pH_{эт}$ - значение pH контрольного буферного раствора;

$pH_{изм}$ - показания прибора.

10.3 Определение относительной погрешности титрования.

10.3.1 Определение относительной погрешности измерений при кислотно-основном, аргентометрическом, окислительно-восстановительном титровании.

10.3.1.1. 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 от 0,07 до 0,12 г, хлористого натрия от 0,05 до 0,07 г, бихромата калия от 0,05 до 0,07 г) взятую с точностью 0,0005 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 титрования к навеске образца добавляют 50 мл 5%-ного водного раствора серной кислоты.

10.3.1.2 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.

10.3.1.3 Относительная погрешность (δ) измерений рассчитывается для каждого результата по формуле

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

где R_i - результат i -ого измерения в серии: объем, см³ или эквивалентное количество определяемого компонента, г (для навески сухого вещества) или массовая/объемная доля вещества %, или концентрация мг/дм³, моль/дм³, млн⁻¹ (ppm), мг/кг и др.;

$C_{ам}$ - объем раствора определяемого компонента, внесенного в ячейку, см³, или количество определяемого компонента, г (для навески сухого вещества), или аттестованное значение массовой/объемной доли вещества, %, или концентрации мг/дм³, моль/дм³, млн⁻¹ (ppm), мг/кг и др.

10.3.2 Определение относительной погрешности измерений титрованием по методу Карла Фишера.

10.3.2.1 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.

10.3.2.2 Перед началом анализа запускают программу предтитрования. Для волкуметрического титрования после перехода в режим ожидания следует провести определение титра титранта в соответствии с РЭ.

10.3.2.3 Запускают программу титрования, дожидаются стабильной величины дрейфа. Вскрывают ампулу с ГСО, промывают шприц приблизительно 0,5 см³ ГСО. Набирают в шприц оставшееся содержимое ампулы, обтирают иглу салфеткой, взвешивают шприц с образцом. Вводят содержимое шприца в ячейку для титрования, пустой шприц взвешивают и определяют массу введенного образца разницей масс наполненного и пустого шприца.

10.3.2.4 Для ввода в ячейку дистиллированной воды используют микрошприцы для хроматографии М-10 или МШ-10, МШ-100 (1 мкл дистиллированной воды имеет массу 0,9982 мг при 20 °С). Проводят не менее пяти определений. Результатом каждого определения R_i является: масса контрольного вещества, г, мг или мкг.

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

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

$C_{ам}$ - масса введенного образца, г, мг, мкг.

10.3.3 Определение относительной погрешности измерений фотометрическим титрованием.

10.3.3.1 Фотометрический электрод промывают дистиллированной водой, осторожно удаляют излишки воды с поверхности электрода салфеткой, в меню настроек выставляют значение выходного потенциала в диапазоне от 1500 до 1600 мВ в соответствии с РЭ. В стакан для титрования пипеткой добавляют аликвоту ГСО 9914-2011 или ГСО 9118-2008, доливают дистиллированной водой до 50 см³, добавляют 10 см³ буферного раствора рН9, капают несколько капель индикатора и титруют по п.4.5 ГОСТ 52407-2005 раствором трилона Б (ЭДТА) до точки эквивалентности. Вместо ГСО жесткости воды допускается применять растворы кальция хлористого 0,025 моль/дм³.

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

R_i - результат i -ого титрования в серии, мг/дм³, моль/дм³, % и др.;

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

10.4 Определение СКО случайной составляющей погрешности.

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

$$СКО = \frac{1}{\bar{A}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (A_i - \bar{A})^2}{(n-1)}} \cdot 100\% \quad (3)$$

где A_i – полученные результаты i -того измерения, мг/дм³, моль/дм³, % и др.; в случае определения массы или объема - отношение $R_i/C_{ам}$,

\bar{A} - среднее значение полученных результатов измерений мг/дм³, моль/дм³, % и др.; в случае определения массы или объема – среднее значение отношений $R_i/C_{ам}$,

n - число измерений.

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

Таблица 4 – Метрологические требования

Наименование Характеристики	Значение характеристики для модификаций серии:		
	T-20С, T-40VC (кулонометрическое)	T-40V, T-40VC (вольтметрическое)	T-50, T-40
Пределы допускаемой относительной погрешности при измерении массы/ массовой доли/концентрации, %	±3,0		
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (оСКО) измерений массы / массовой доли/концентрации, %	1,5		
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений рН, рН	-	-	±0,03

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 выдают свидетельство о поверке установленной формы.

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

11.4 Знак поверки наносится на свидетельство о поверке (при его оформлении).

Таблица 1 – Рекомендованные титранты и контрольные вещества для поверки в зависимости от модели титратора

Электрод и модель титратора	Контрольное вещество	Титрант (реактив)
Кислотно-основное титрование в водных средах		
Титратор модели Т-50 или Т-40, электроды: - 231-01 рН-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 (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81	Раствор 0,1 моль/дм ³ , приготовленный из гидроксида натрия по ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. NaOH
Кислотно-основное титрование в неводных средах		
Титратор модели Т-50 или Т-40, электроды: - 231-01 рН-электрод - 217-01 электрод сравнения	Стандартный образец состава калия фталевокислого (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 модели Т-50 или Т-40, электроды: - 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 модели Т-50 или Т-40, электроды: - 213-01 платиновый электрод - 232-01 электрод сравнения	Стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81	Соль Мора ч.д.а. приготовленный в соответствии с ГОСТ 4208-72 или стандарт-титр 0,1 н. соли Мора
	или Стандартный образец состава раствора йода ГСО 8202-2002 или стандарт-титр 0,1 н. йода	Стандарт-титр 0,1 н. тиосульфат натрия
Кулонометрическое и волуметрическое титрование		
Титратор модели Т-40V, Т-40VC или Т-20С, электроды: - CDJ-1 Генерирующий электрод и CDY-1 Двойной платиновый индикаторный электрод для кулонометрии - Измерительная ячейка с двойным платиновым индикаторным электродом для волуометрии	Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (MT-HWS-1.0) ГСО 9233-2008 или Стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости ГСО 10798-2016 или Стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (СО ВФ-ПА-2) ГСО 9922-2011; или Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018	Катодный (только для генерирующего электрода с диафрагмой) и анодный растворы для кулонометрического титрования по К.Фишеру, титрант и сольвент для волуометрического титрования по К.Фишеру
Фотометрическое титрование		
Титратор модели Т-50, электроды: - GD-520 Датчик для титрования с переходом окраски. - GD-570 Датчик для титрования с переходом окраски. - GD-620 Датчик для титрования с переходом окраски.	Стандартный образец жесткости воды ГСО 9914-2011 или Стандартный образец жесткости воды ГСО 9118-2008 или водные растворы кальция хлористого 0,025 моль/дм ³	Стандартный образец состава Трилона Б 1-го разряда ГСО 2960-84 или стандарт-титр 0,1 н. Трилон Б

Таблица 1 – Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов моделей Т-50 и Т-40

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)	Titr 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: $Vep1 * Conc1 * M3^3 * 0.001$

		<p>Для оценки оСКО. Расчет поправочного коэффициента титранта Ri: Formula: $(V_{ep1} * C_{onc1} * M3^3 * 0.001) / V_{smp}$ V_{smp} – навеска в граммах.</p> <p>Для аликвот.</p> <p>Для оценки относительной погрешности и оСКО. Расчет концентрации Ri: Formula: $(V_{ep1} * C_{onc1}) / V_{smp}$</p>
<p>¹⁾M1 – 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 аргентометрического титрования или K₂Cr₂O₇ для окислительно-восстановительного титрования;</p> <p>²⁾M2 – обозначение титранта (реактива), например NaOH для кислотно-основного титрования в водных средах, KOH для кислотно-основного титрования в неводных средах, AgNO₃ для аргентометрического титрования или Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ для окислительно-восстановительного титрования</p> <p>³⁾M3 – численное значение молярной массы используемого контрольного вещества, например, 204,2 для бифталата калия для кислотно-основного титрования в водных средах, 122,1 для бензойной кислоты для кислотно-основного титрования в неводных средах, 58,4 для хлористого натрия для аргентометрического титрования или 294,2 для бихромата калия для окислительно-восстановительного титрования</p>		

Таблица 2 – Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов моделей Т-50 и Т-40 (фотометрическое титрование)

Select One Method: (Выбор одного метода)	Meas Unit (единица измерения)	LED Unit
	Method (метод)	Auto Titration
	Titr Type (тип титранта)	mV titrate
Check Device: (Проверка устройства)	Titration Unit (единица измерения, в которой выражен титр титранта)	PreAdding Unit No: 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 Cone: 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 пересчета, K=1 для хлорида кальция в качестве контрольного вещества, K=2000 для ГСО 9914-2011		

Таблица 3 - Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов моделей Т-40VC и Т-20С (кулонометрическое титрование)

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
--	--

Таблица 4 - Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов моделей Т-40VC и Т-40V (волокнометрическое титрование)

<p>Titre Measure (Определение титра)</p>	<p>Polarization: 50 μA 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 μL/min</p>
<p>Save (Сохранить)</p>	<p>Save Result as a Titer</p>
<p>Auto Titrate (Режим автоматического титрования)</p>	<p>Polarization: 50 μA 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 μL/min</p>

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Титратор автоматический MT Measurement _____, зав. № _____
Документ на поверку: МП 242-2515-2022 «ГСИ. Титраторы автоматические MT Measurement. Методика поверки»

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

температура, °C _____,
относительная влажность окружающего воздуха _____ %.

Результаты внешнего осмотра

Результаты опробования

Проверка метрологических характеристик

Таблица В1. Результаты проверки абсолютной погрешности измерений *pH*.

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

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

№	Результат измерения	оСКО результатов измерений, %	Предел допускаемого оСКО результатов измерений, %	Относительная погрешность результата измерения, %	Пределы допускаемой относительной погрешности результатов измерений, %
1					
2					
3					
4					
5					

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

№	Результат измерения	оСКО результатов измерений, %	Предел допускаемого оСКО результатов измерений, %	Относительная погрешность результата измерения, %	Пределы допускаемой относительной погрешности результатов измерений, %
1					
2					
3					
4					
5					

Результат проведения поверки:

Поверитель: