

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

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



А.Н. Пронин


2023 г.

Государственная система обеспечения единства измерений
Титраторы автоматические KFT

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 242-2526-2023**

Руководитель
научно-исследовательского отдела
государственных эталонов
в области физико-химических измерений
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»


А.В. Колобова


Ст. научный сотрудник
А.Б. Копыльцова

Санкт-Петербург
2023 г.

1. Общие положения

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

Настоящая методика поверки обеспечивает прослеживаемость к:

- ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах, с применением стандартных образцов посредством Государственной поверочной схемы (ГПС), утверждённой приказом Росстандарта от 29.12.2018 № 2832;

- ГЭТ 3-2020 Государственный первичный эталон единицы массы (килограмма), с применением средств измерений посредством Государственной поверочной схемы (ГПС), утверждённой приказом Росстандарта от 04.07.2022 года № 1622.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки:

- прямое измерение поверяемым средством измерений величины, воспроизводимой мерой или стандартным образцом.

Примечания:

1) При пользовании настоящей методикой поверки целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться заменяющим (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

2) Методикой поверки не предусмотрена возможность проведения периодической поверки для меньшего числа измеряемых величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений.

2 Перечень операций поверки средства измерений

2.1 При проведении поверки должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
1 Внешний осмотр	да	да	7
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	8
3 Проверка программного обеспечения	да	да	9
4 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	10

2.2 Если при проведении одной из операций получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

3 Требования к условиям проведения поверки

3.1 При проведении поверки следует соблюдать следующие условия:

- температура окружающей среды, °C от +15 до +25;
- относительная влажность воздуха, % от 30 до 80.

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 средства, указанные в таблице 2.

Таблица 2 – Средства поверки

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
8.1 1 Контроль условий поверки	средства измерений параметров окружающей среды: диапазон измерений температуры от +15 до +25 °C, относительной влажности от 10 до 80 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности по каналам: относительной влажности не более ± 3 %, температуры не более $\pm 1,0$ °C	Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13)
10.2 Титрование по методу Карла Фишера	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости с диапазоном аттестованных значений от 0,5% до 5,0 % и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1,5$ % при $P=0,95$	ГСО 10798-2016
	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (СО ВФ-ПА-2) с диапазоном аттестованных значений от 0,05% до 2% и допускаемой относительной расширенной неопределённостью $\pm 1,5$ % при $P=0,95$	ГСО 9922-2011
	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (МТ-НWS-1.0) с диапазоном аттестованных значений от 0,090% до 0,105% и относительной погрешностью аттестованного значения ± 2 % при $P=0,95$	ГСО 9233-2008
	Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018;	-
10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	Вспомогательное оборудование и средства:	
	микрошприцы для хроматографии (М-10 или МШ-10, МШ-100), относительная погрешность дозирования ± 1 %	
	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)
Примечание – 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 и вспомогательного оборудования, не перечисленных в таблице 2, обеспечивающих определение метрологических характеристик титратора с требуемой точностью

5.3 Все средства измерений, должны быть поверены¹⁾; стандартные образцы – иметь действующие паспорта.

6 Требования по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 Помещение, в котором проводят поверку, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

6.2 Концентрации вредных компонентов в воздухе рабочей зоны должны соответствовать требованиям ГОСТ 12.1.005-88.

6.3 Должны выполняться требования охраны труда для защиты персонала от поражения электрическим током согласно классу I ГОСТ 12.2.007.0-75.

6.4 Требования безопасности должны соответствовать рекомендациям, изложенным в эксплуатационной документации (ЭД) на титраторы.

7 Внешний осмотр средства измерений

7.1 При внешнем осмотре устанавливают соответствие титраторов следующим требованиям:

- соответствие комплектности (при первичной поверке) и маркировки требованиям эксплуатационной документации;
- отсутствие механических повреждений, влияющих на работоспособность;
- исправность органов управления.

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

8 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

8.1 Перед проведением поверки необходимо выполнить следующие подготовительные работы:

- проверить соответствие требованиям п. 3.1;
- выполнить мероприятия по обеспечению условий безопасности;
- проверить наличие паспортов и сроки годности СО, подготовить СО в соответствии с РЭ;
- выдержать титраторы при температуре поверки не менее 2 ч;
- в соответствии с РЭ осуществить сборку титратора и бюретки;
- подготовить титранты в зависимости от объёма и содержания работ по поверке

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

- для титратора модели KFT-40C заполнена титровальная бутылка титрантом и промыта система не менее 3 раз для полного удаления воздуха из бюретки, подающих и дозирующих трубок;
- для титратора модели KFT-20V ячейка титратора заполнена реактивом Фишера.

8.3 Измерения проводятся с использованием навесок ГСО и воды дистиллированной по ГОСТ Р 58144-2018. Массу введенной с навеской ГСО воды рассчитывают по формуле

$$M = C_{амм} = 10 * [C_{ГСО} * m_{ГСО}], \text{ мг}, \quad (1)$$

где $C_{ГСО}$ - массовая доля воды в ГСО, %.

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

Примерный расчёт массы воды по формуле (1), подаваемой в ячейку титратора в зависимости от аттестованного значения СО и значения навески приведён в таблице 3. Для поверки используется не менее двух навесок.

Таблица 3 – Пример расчёта массы воды, вводимой в ячейку титратора

Наименование ГСО	Аттестованное значение массовой доли воды в СО, %	Диапазон навески стандартного образца, г	Диапазон массы воды, вводимой в ячейку титратора с навеской ГСО, мг
Для модели KFT-20V			
ГСО 9922-2011	0,99	от 1,95 до 2,05	от 19,5 до 20,5
ГСО 9922-2011	0,99	от 0,49 до 0,51	от 4,9 до 5,1
ГСО 9922-2011	0,99	от 0,095 до 0,105	от 0,95 до 1,05
ГСО 9922-2011	0,124	от 0,24 до 0,40	от 0,30 до 0,50
ГСО 9233-2008	0,1001	от 0,05 до 0,06	от 0,05 до 0,06
Для модели KFT-40C			
Вода дистиллированная	100,0	от 0,190 до 0,210	от 190,0 до 210,0
Вода дистиллированная	100,0	от 0,099 до 0,101	от 99,0 до 101,0
ГСО 9922-2011	0,99	от 0,49 до 0,51	от 4,90 до 5,10
ГСО 9922-2011	0,99	от 0,095 до 0,105	от 0,95 до 1,05
ГСО 9233-2008	0,1001	от 0,10 до 0,12	от 0,10 до 0,12

8.4 При волуметрическом титровании по методу К.Фишера для модели KFT-40C определение титра титранта происходит непосредственно перед началом процесса титрования.

8.5 Опробование

8.5.1 При опробовании проверяют работоспособность титратора.

Проверка работоспособности титратора производится автоматически при включении электрического питания согласно эксплуатационной документации.

8.5.2 Результаты опробования считают положительными, если по окончании времени прогрева:

- на дисплее выводятся сообщения о готовности в соответствии с РЭ;
- отсутствует сигнализация об ошибках и неисправностях.

9 Проверка программного обеспечения средства измерений

9.1 Для проверки соответствия ПО выполняют следующие операции:

- проводят визуальную оценку идентификационных данных ПО титратора. Номер версии ПО титратора модели KFT-40C отображается при включении титратора. Номер версии ПО титратора модели KFT-20V указан на шильдике на нижней стенке титратора.

- сравнивают полученные данные с идентификационными данными, установленными при проведении испытаний в целях утверждения типа и указанными в Описании типа и в таблице 4.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Титраторы автоматические KFT	
	Модель KFT-40C	Модель KFT-20V
Идентификационное наименование ПО	-	-
Номер версии (идентификационный номер) ПО, не ниже	3.21D	1.00
Цифровой идентификатор программного обеспечения	-	-

9.2 Результат подтверждения соответствия ПО титраторов считают положительным, если идентификационные данные соответствуют указанным в таблице 4.

10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

10.1 Стандартные образцы и соответствующие им титранты приведены в Приложении 1; рекомендации по программированию титраторов приведены в Приложении 2.

10.2 Титрование по методу Карла Фишера:

Перед определением метрологических характеристик следует убедиться, что ячейка для титрования и электроды чистые, без повреждений, ячейка для титрования заполнена свежими титрантами (реактивами), указанными в Приложении 1 в соответствии с методом титрования.

Перед началом анализа запускают программу предтитрования. После перехода в режим ожидания следует провести определение титра титранта в соответствии с РЭ.

Запускают программу титрования, ожидают сообщения о готовности (рисунок 1).

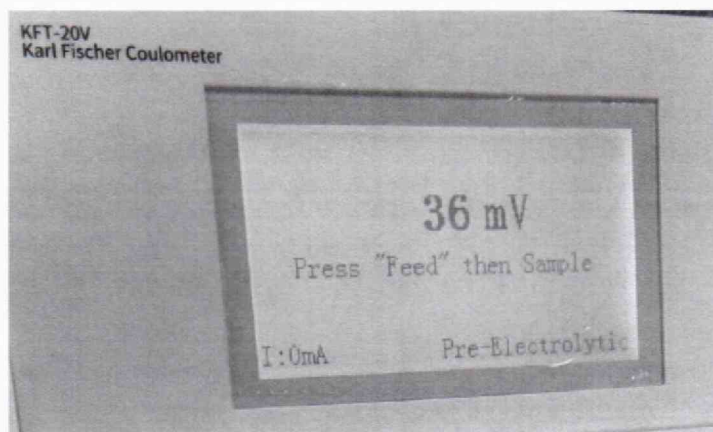


Рисунок 1 – Экран титратора KFT, модели KFT-20V, сообщение о готовности

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

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 для каждой точки. Результатом каждого определения R_i является: масса контрольного вещества, г или $г \cdot 10^{-6}$ (мкг).

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле

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

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

m - масса введенного образца, мг.

10.3 Определение СКО случайной составляющей погрешности.

Случайную составляющую погрешности определяют по результатам измерений по п. 10.2 как относительное среднеквадратическое отклонение (СКО) результатов единичного измерения по формуле

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

где n - число измерений.

10.4 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 и единицы измерения характеристики	Значение характеристики для моделей:	
	KFT-20V	KFT-40C
Пределы допускаемой относительной погрешности титратора, %	$\pm 3,0$	
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов измерений, %	1,5	

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.

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.

Знак поверки наносится на свидетельство о поверке (при его оформлении) или в паспорт титратора.

Электрод и модификация титратора	Контрольное вещество	Титрант (реактив)
Кулонометрическое и волюметрическое титрование		
Титратор модели KFT-40C, KFT-20V, электроды: - CDJ-1 Генерирующий электрод и CDY-1 Двойной платиновый индикаторный электрод для кулонометрии - Измерительная ячейка с двойным платиновым индикаторным электродом для волюмометрии	Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (MT-HWS-1.0) ГСО 9233-2008 или Стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости ГСО 10798-2016 или Стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости (СО ВФ-ПА-2) ГСО 9922-2011; или Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018	Катодный (только для генерирующего электрода с диафрагмой) и анодный растворы для кулонометрического титрования по К.Фишеру, титрант и сольвент для волюметрического титрования по К.Фишеру

Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов KFT-40C, KFT-20V

1. КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ К.ФИШЕРА.

Measure – Auto Measurement (Тип измерения – автоматическое измерение)	Polarization: 1 μ A Max Elec Rate: 10 μ g(H ₂ O)/s Middle Elec Rate: 5 μ g(H ₂ O)/s Min Elec Rate: 5 μ g(H ₂ O)/s 1st PreControl: 300.0 mV 2nd PreControl: 100.0 mV EP mV Value: 60.0 mV Return mV Value: 2.0 mV Drift Adjust: Off Relative RDFT Val Seted: 5.000 μ g/min Max Measure Time: 10 min Result Unit: μ g Stirrer: 30
---	--

2. ВОЛЮМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПО МЕТОДУ К.ФИШЕРА.

Titre Measure (Определение титра)	Polarization: 50 μ A Stirrer 30 Max Add volume: 0.015 mL Min Add volume 0.005 mL Volume factor: 10% EP Delay: 60s EP Potential: 40.0 mV End Volume: 20.000 mL KF Titer: 5.000 mg/mL Drift Adjust: Auto Drift Mode: Relative DFT Value Seted: 5.0000 μ L/min
Save	Save Result as a Titer
Auto Titrate (Режим автоматического титрования)	Polarization: 50 μ A Stirrer 30 Max Add volume: 0.015 mL Min Add volume 0.005 mL Volume factor: 10% EP Delay: 60s EP Potential: 60.0 mV End Volume: 20.000 mL KF Titer: *добавляется автоматически Drift Adjust: Auto Drift Mode: Relative DFT Value Seted: 5.0000 μ L/min

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Титратор автоматический КФТ _____, зав. № _____

Документ на поверку: МП 242-2526-2023 «ГСИ. Титраторы автоматические КФТ. 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 1 - Результаты проверки относительного среднеквадратического отклонения и относительной погрешности результатов определения воды по Карлу Фишеру.

Аттестованное значение ГСО, %	Навеска ГСО, г	Масса воды, вводимая с навеской ГСО, мг	Результат измерений, мг	Относительная погрешность, %	СКО, %	Пределы допустимой относительной погрешности / СКО, %

Результат проведения поверки:

Поверитель: