

**Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ –
ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«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

01 2024 г.

**«ГСИ. Титраторы Титротест.
Методика поверки»
МП 90-241-2023**

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 Крашенинина М.П.

3 СОГЛАСОВАНА директором УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева» в январе 2024 г.

Государственная система обеспечения единства измерений Титраторы Титротест. Методика поверки	МП 90-241-2023
---	-----------------------

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на титраторы Титротест (далее - титраторы) производства ООО «Квалитест», г. Самара, и устанавливает методы и средства поверок.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость титратора 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» в соответствии с Государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148;

ГЭТ 3-2020 «Государственному первичному эталону единицы массы – килограмму» в соответствии с Государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 04.07.2022 г. № 1622;

ГЭТ 54-2019 «Государственному первичному эталону показателя рН активности ионов водорода в водных растворах» в соответствии с Государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 09.02.2022 г. № 324;

ГЭТ 132-2018 «Государственному первичному эталону единицы удельной электрической проводимости жидкостей в диапазоне от 0,001 до 50 См/м» в соответствии с Государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 27.12.2018 г. № 2771.

1.3 Передача единицы осуществляется методом прямых измерений величины, воспроизводимой мерой или стандартным образцом.

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

Наименование характеристики	Значение для модели						
	ТТ-20	ТТ-20-D	ТТ-20-Y	ТТ-20-G	ТТ-5	ТТ-15-KCV	ТТ-10
Диапазон измерений рН	от 0 до 14	от 0 до 14	от 0 до 14	от 0 до 14	от 0 до 14	-	-
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений рН	±0,03	±0,03	±0,03	±0,03	±0,05	-	-
Диапазон измерений ОВП, мВ	от -2000 до 2000	от -2000 до 2000	от -2000 до 2000	от -2000 до 2000	от -1400 до 1400	-	-
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений ОВП, мВ	±5	±5	±5	±5	±10	-	-
Диапазоны измерений удельной электрической проводимости, мСм/см	-	от 0,01 до 200	-	-	-	-	-
Пределы допускаемой приведенной погрешности измерений удельной электрической проводимости, %	-	± 1	-	-	-	-	-
Диапазон измерений массы воды при кулонометрическом титровании, мг	-	-	-	-	-	от 0,01 до 20	от 0,01 до 20
Диапазон измерений массы воды при воллюмометрическом титровании, мг	-	-	-	-	-	от 0,1 до 250	-
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массы воды, мг, в поддиапазоне от 0,01 до 1 мг включ.	-	-	-	-	-	(0,003+0,05m)*	
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массы воды, %, в поддиапазоне св. 1 мг	-	-	-	-	-	±3	
Диапазон измерений массовой доли воды при кулонометрическом титровании, %	-	-	-	-	-	0,001 до 10	0,001 до 10
Диапазон измерений массовой доли воды при воллюмометрическом титровании, %	-	-	-	-	-	от 0,01 до 100	-
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой доли воды, %, в поддиапазоне от 0,001 до 0,1 % включ.	-	-	-	-	-	(0,0003+0,05W)**	
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли воды, %, в поддиапазоне	-	-	-	-	-	±3	

Наименование характеристики	Значение для модели						
	ТТ-20	ТТ-20-D	ТТ-20-Y	ТТ-20-G	ТТ-5	ТТ-15-KCV	ТТ-10
св. 0,1 %							
*m – измеренное значение массы воды, мг							
**W – измеренное значение массовой доли воды, %							

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минтруда России от 15.12.2020 г. № 903н «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 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 рН активности ионов водорода в водных растворах»

Приказ Росстандарта от 27.12.2018 г. № 2771 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений удельной электрической проводимости жидкостей»

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 рН 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения

ГОСТ 8.450-81 ГСИ. Шкала окислительных потенциалов водных растворов

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

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

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

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

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

3 Перечень операций поверки

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

Таблица 2 – Операции поверки

Наименование операции	Проведение операции при		Номер пункта методики поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
1 Внешний осмотр средства измерений	да	да	8
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	да	да	9
3 Проверка программного обеспечения средства измерений	да	да	10
4 Определение метрологических характеристик средства измерений: Проверка диапазона измерений и определение абсолютной погрешности измерений pH и ОВП	да	да	11.1
Проверка диапазона измерений и определение приведенной погрешности измерений удельной электрической проводимости	да	да	11.2
Проверка диапазона измерений и определение абсолютной и относительной погрешности измерений массы воды, массовой доли воды	да	да	11.3
Определение относительной погрешности титрования	да	да	11.4
Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям	да	да	12

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций поверка прекращается, титратор бракуется, и выполняются операции по п. 13.4.

3.3 Поверка проводится для показателей в зависимости от представленной комплектности титратора. На основании письменного заявления владельца титратора или лица,

представившего титратор на поверку, оформленного в произвольной форме, допускается проведение периодической поверки для меньшего числа измеряемых величин и/или на меньшем числе поддиапазонов измерений (поверка в сокращенном объеме) с указанием в сведениях о поверке информации об объеме проведенной поверки.

4 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 20 до 25;
- относительная влажность воздуха, %, не более 80

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

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 средства поверки, приведенные в таблице 3.

Таблица 3 – Средства поверки

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
Раздел 9 Подготовка к поверке и опробование	Средства измерений температуры окружающей среды в диапазоне от 20 °С до 25 °С с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 1 °С; Средства измерений относительной влажности воздуха в диапазоне от 20 % до 90 % с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 2 %	Измеритель влажности и температуры ИВТМ-7 М 3-Д, рег. № 71394-18
Раздел 11 Определение метрологических характеристик средства измерений	Рабочий эталон 2-го разряда - буферные растворы в соответствии с Государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 09.02.2022 г. № 324, пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения рН $\pm 0,01$	Стандарт-титры для приготовления растворов-рабочих эталонов рН 2 и рН 3 разрядов СТ-12, рег. № 43928-10
	Буферные растворы по ГОСТ 8.450-81, абсолютная погрешность воспроизведения ОВП ± 3 мВ	Стандарт-титры СТ-ОВП, рег. № 61364-15
	Диапазон воспроизведения напряжения постоянного тока от 10 нВ до 10 В	Компаратор-калибратор универсальный КМ300, мод. КМ300Р, рег. № 54727-13

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Диапазон воспроизведения напряжения постоянного тока от -2000 до 2000 мВ, пределы допускаемой абсолютной погрешности воспроизведения напряжения постоянного тока ± 1 мВ	Имитатор электродной системы И-03, рег. № 87709-22
	весы I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с абс. погрешностью $\pm 0,5$ мг	Весы лабораторные электронные LE 225D, рег. 28158-04
	Интервал допускаемых аттестованных значений удельной электрической проводимости от 10,6 до 11,8 См/м, границы допускаемых значений относительной погрешности $\pm 0,25$ % (P=0,95)	СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-1) ГСО 7374-97
	Интервал допускаемых аттестованных значений удельной электрической проводимости от 1,23 до 1,32 См/м, границы допускаемых значений относительной погрешности $\pm 0,25$ % (P=0,95)	СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-2) ГСО 7375-97
	Интервал допускаемых аттестованных значений удельной электрической проводимости от 0,134 до 0,148 См/м, границы допускаемых значений относительной погрешности $\pm 0,25$ % (P=0,95)	СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-3) ГСО 7376-97
	Интервал допускаемых аттестованных значений удельной электрической проводимости от 0,028 до 0,030 См/м, границы допускаемых значений относительной погрешности $\pm 0,25$ % (P=0,95)	СО удельной электрической проводимости водных сред (УЭП-4) ГСО 7377-97
	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 ₂ CO ₃ СО УНИИМ) ГСО 10450-2014

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Молярная концентрация ионов водорода в растворе соляной кислоты от 0,099 до 0,110 моль/дм ³ , границы допускаемых значений относительной погрешности аттестованного значения СО $\pm 0,05\%$ (P=0,95)	СО состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010
	Массовая доля калия двуххромовокислого (бихромата калия) от 99,950 % до 100,000 %, границы допускаемых значения абсолютной погрешности аттестованного значения СО $\pm 0,030\%$ (P=0,95)	СО состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81
	Диапазон аттестованных значений массовой доли калия фталевокислого от 99,950 % до 100,00 %, абсолютная погрешность $\pm 0,030\%$ при P=0,95	СО состава калия фталевокислого (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
	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
	Диапазон аттестованных значений массовой доли воды от 0,001 % до 0,015 % и границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 4\%$ при P=0,95	СО массовой доли воды в органической жидкости (СО ВФ-ПА-1) ГСО 10056-2011
	Диапазон аттестованных значений массовой доли воды от 0,015 % до 0,03 % вкл. и границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 4\%$ при P=0,95; диапазон аттестованных значений массовой доли воды св. 0,03 % до	СО массовой доли воды в органической жидкости ГСО 9922-2011 (СО В-па-2(0,1))

Операции поверки, требующие применения средств поверки	Метрологические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	<p>0,05 % включ. и границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 2\%$ при $P=0,95$;</p> <p>диапазон аттестованных значений массовой доли воды св. 0,05 % до 2 % включ. и границы относительной погрешности аттестованного значения $\pm 1,5\%$ при $P=0,95$</p>	<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 вместимостью 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 - фенолфталеин по ТУ 6-09-5360-88, 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 - 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 Средства измерений, применяемые при поверке, должны быть поверены (сведения о результатах поверки средств измерений доступны в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений), стандартные образцы должны иметь действующий паспорт.

6.3 Допускается использовать при поверке другие средства измерений утвержденного типа и поверенные, другие стандартные образцы утвержденного типа в пределах срока годности с соответствующими аттестованными характеристиками, 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 №903н от 15 декабря 2020 г., требования ГОСТ 12.2.007.0.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре установить:

- соответствие внешнего вида титратора сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений титратора;
- соответствие комплектности, указанной в паспорте;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 В случае, если при внешнем осмотре титратора выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, то поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Титратор подготовить к работе в соответствии с РЭ.

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

9.3 Выдержать титраторы при температуре поверки не менее 2 часов. В соответствии с РЭ осуществить сборку титратора и бюретки.

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

9.5 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.

9.6 Для определения концентрации титранта в ячейку для титрования вносят навеску или аликвоту раствора контрольного вещества. Добавляют 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. Находят среднее арифметическое значение, вносят его в раздел «Концентрация титранта» при создании метода титрования.

9.7 При волюмометрическом титровании по методу К. Фишера для модели ТТ-15-КСV определение титранта происходит непосредственно перед началом процесса титрования.

9.8 Опробование

Провести контроль условий поверки с помощью измерителя влажности и температуры в соответствии с таблицей 3.

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

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

10.1 Провести проверку идентификационных данных ПО титратора. Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 4. Номер версии высвечивается при включении.

Таблица 4 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные	Модель						
	ТТ-20	ТТ-20-D	ТТ-20-Y	ТТ-20-G	ТТ-5	ТТ-15-KCV	ТТ-10
Идентификационное наименование ПО	-	-	-	-	-	-	-
Номер версии ПО, не ниже	2.24				ZD-2.Hex	2.04	KLS-411.Hex
Цифровой идентификатор ПО	-	-	-	-	-	-	-

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 Проверка диапазона измерений и определение абсолютной погрешности измерений рН и ОВП

11.1.1 Провести измерения рН четырех буферных растворов – рабочих эталонов рН, воспроизводящих значения рН=1,65, рН=4,01, рН=6,86 и рН=9,18 (допускается также использовать вместо буферных растворов рН=6,86 и рН=9,18 буферные растворы рН=7,00 и рН=10,00) при температуре растворов (25±0,2) °С. Измерения провести не менее трех раз на каждом буферном растворе.

11.1.2 Абсолютную погрешность измерений ОВП определить с использованием стандарт-титров СТ-ОВП-01, или с использованием рабочих проб, приготовленных в соответствии с ГОСТ 8.450, или с помощью имитатора электродной системы и компаратора напряжений.

Провести не менее пяти измерений ОВП в двух точках диапазона измерений ОВП при использовании стандарт-титров СТ-ОВП-01.

Определение абсолютной погрешности измерений ОВП при использовании имитатора электродной системы и компаратора напряжений проводят путем сравнения значений ОВП (мВ) со значениями, установленными на компараторе напряжений. Последовательно устанавливают на компараторе:

минус 2000; минус 1000; минус 500; минус 100; 0; 100; 500; 1000; 2000 для моделей ТТ-20, ТТ-20-D, ТТ-20-Y, ТТ-20-G;

минус 1400; минус 1000; минус 500; минус 100; 0; 100; 500; 1000; 1400 для модели ТТ-5.

11.2 Проверка диапазона измерений и определение приведенной погрешности измерений удельной электрической проводимости

Проверку диапазонов измерений и определение приведенной погрешности измерений УЭП провести в трех точках диапазона измерений.

Подготовить растворы стандартных образцов УЭП к измерениям в соответствии с инструкцией по применению ГСО:

- УЭП-1 ГСО 7374-97;
- УЭП-2 ГСО 7375-97;
- УЭП-3 ГСО 7376-97;
- УЭП-4 ГСО 7377-97.

Датчик измерения УЭП погрузить в первый приготовленный раствор. Провести не менее трех измерений УЭП при температуре растворов $(25 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$. Повторить измерения для двух других ГСО.

11.3 Проверка диапазона измерений и определение абсолютной и относительной погрешности измерений массы воды, массовой доли воды

11.3.1 Проверку диапазона измерений и определение абсолютной и относительной погрешности измерений массы воды провести с использованием ГСО 10797-2016, ГСО 10798-2016.

Перед началом титрования запускают программу титрования. Для волюмометрического титратора предварительно устанавливают титр титранта с помощью воды дистиллированной по ГОСТ Р 58144.

Для ввода аликвот ГСО и воды дистиллированной по ГОСТ Р 58144 используют шприцы объемом 1 см^3 . Точную массу аликвоты устанавливают на весах неавтоматического действия I специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1. Проводят 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 аликвот, г
Поддиапазон от 0,01 мг до 1 мг		
ГСО 10797-2016	от 0,05 до 0,5	0,05
		0,3
		0,9
Поддиапазон св. 1 до 20 мг		
ГСО 10798-2016	от 0,5 до 5,0	1,5
		0,5
		0,2
Поддиапазон св. 20 до 250 мг		
ГСО 10798-2016	от 0,5 до 5,0	3

Анализируемое вещество	Массовая доля воды, %	Рекомендуемая масса аликвот, г
		2
Вода дистиллированная	100	0,25

11.3.2 Проверку диапазона измерений и определение абсолютной и относительной погрешности измерений массовой доли воды провести с использованием ГСО 10797-2016, ГСО 10798-2016, ГСО 10056-2011, ГСО 9922-2011 и воды дистиллированной.

Перед началом титрования запускают программу титрования. После перехода в режим ожидания следует провести определение титра титранта в соответствии с руководством по эксплуатации для волюмометрического метода с использованием воды дистиллированной по ГОСТ Р 58144.

Для ввода аликвот ГСО и воды дистиллированной по ГОСТ Р 58144 используют шприцы объемом 1, 5 см³, микрошприц. Вскрывают ампулу с ГСО, промывают шприц приблизительно 0,1 см³ ГСО. Набирают в шприц содержимое ампулы, обтирают иглу салфеткой, взвешивают шприц с образцом. Вводят содержимое шприца в ячейку для титрования. Рекомендуемые массы навесок приведены в таблице 6. Пустой шприц взвешивают и определяют массу введенного образца разницей масс наполненного и пустого шприца. Точную массу аликвоты устанавливают на весах неавтоматического действия I специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1.

Проводят не менее трех измерений массовой доли воды в ГСО, воде дистиллированной по ГОСТ Р 58144.

Таблица 6 - Рекомендуемые массы навески

Анализируемое вещество	Массовая доля воды, %	Рекомендуемая масса аликвот, г	
		Волюмометрический метод	Кулонометрический метод
ГСО 10056-2011	от 0,001 до 0,015	-	2,5
ГСО 10797-2016	от 0,05 до 0,5	1,0	0,5
ГСО 9922-2011	от 0,05 до 2,0	1,0	0,5
ГСО 10798-2016	от 0,5 до 5,0	1,0	0,5
Вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144	100	0,05	-

11.4 Определение относительной погрешности титрования

11.4.1 Для определения относительной погрешности титрования выполняют титрование точно известной навески стандартного образца с использованием соответствующих титрантов (таблица 7).

Таблица 7 - Виды титрований и применяемые стандартные образцы и титранты

№	Модель титратора	Вид титрования	Стандартный образец	Титрант
1	ТТ-20 ТТ-20-D ТТ-20-Y ТТ-20-G ТТ-5	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	ТТ-20 ТТ-20-D ТТ-20-Y ТТ-20-G ТТ-5	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 раствор хлорной кислоты (HClO ₄), молярная концентрация которого определена с использованием ГСО 10450-2014
3	ТТ-20 ТТ-20-D ТТ-20-Y ТТ-20-G ТТ-5	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	ТТ-20 ТТ-20-D ТТ-20-Y ТТ-20-G ТТ-5	Окислительно-восстановительное титрование	стандарт-титр 0,1 н йода, объем аликвоты 10 см ³	0,1 моль/дм ³ раствор тиосульфата натрия (Na ₂ S ₂ O ₃), молярная концентрация которого определена с использованием ГСО 2215-81
5	ТТ-20-G	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 ГСО 9654-2010

11.4.2 Рекомендуемые массы навесок контрольных веществ, используемых для определения молярной концентрации титрантов, приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Рекомендации по определению молярной концентрации титрантов

Титрант	Рекомендации по приготовлению	Рекомендации по определению молярной концентрации титранта	Формула расчета молярной концентрации титранта
0,1 моль/дм ³ раствор хлорной кислоты (HClO ₄)	<p>Объем раствора хлорной кислоты, необходимый для приготовления 1 дм³ уксуснокислого раствора кислоты концентрации вычисляют по формуле, см³:</p> $V_{\text{HClO}_4} = \frac{10,046 \cdot 100}{A \cdot \rho}$ <p>где - <i>A</i> массовая доля хлорной кислоты, %; <i>ρ</i> - плотность применяемого раствора хлорной кислоты, г/см³</p>	<p>Перед использованием пробу ГСО калия фталевокислого кислого сушат в течение двух часов при температуре 120°С, охлаждают в эксикаторе. Навеску ГСО 2216 массой от 0,2 до 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 вычисляли по формуле:</p> $C = \frac{10 \cdot m_{\text{ГСО}} \cdot \omega_{\text{ГСО}}}{V \cdot M_{\text{ГСО}}}$ <p>где <i>V</i> - объем раствора хлорной кислоты, израсходованной на титрование, см³; <i>m</i>_{ГСО} - масса навески калия фталевокислого кислого, г.; <i>ω</i>_{ГСО} - массовая доля основного вещества в ГСО калия фталевокислого кислого, %; <i>M</i>_{ГСО} - 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 дистиллированную воду по ГОСТ Р 58144, объемом около 50 см³ и титруют раствором серебра азотнокислого ≈ 0,1 М. При титровании фиксируют показания датчика для осадительного титрования титратора, в мВ</p>	<p>Точную концентрацию раствора серебра азотнокислого вычисляют по формуле:</p> $C = \frac{10 \cdot m_{\text{ГСО}} \cdot \omega_{\text{ГСО}}}{V \cdot M_{\text{ГСО}}}$ <p>где <i>V</i> - объем раствора серебра азотнокислого, израсходованного на титрование раствора, см³; <i>m</i>_{ГСО} - масса навески натрия хлористого, г.; <i>ω</i>_{ГСО} - массовая доля натрия хлористого, %; <i>M</i> - молярная масса натрия хлористого, г/моль.</p>

Титрант	Рекомендации по приготовлению	Рекомендации по определению молярной концентрации титранта	Формула расчета молярной концентрации титранта
0,1 моль/дм ³ раствор тиосульфата натрия (Na ₂ S ₂ O ₃)	ГОСТ 25794.2 или стандарт-титр пентагидрата тиосульфата натрия (Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O) 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.	Точную концентрацию раствора серноватокислого натрия определяют по формуле: $C = \frac{10 \cdot m_{ГСО} \cdot \omega_{ГСО}}{V \cdot M_{ГСО}},$ где $m_{ГСО}$ - масса навески двуххромовокислого калия, г; $\omega_{ГСО}$ - массовая доля основного вещества ГСО состава калия двуххромовокислого, %; V - объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см ³ ; $M_{ГСО}$ - масса эквивалентная дихромата калия, г-экв/моль (49,0308 г-экв/моль).
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 рН электрода.	Точную концентрацию раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле: $C = \frac{C_{ГСО} \cdot V_{ГСО}}{V_{NaOH}},$ где $C_{ГСО}$ - молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм ³ ; $V_{ГСО}$ - объем раствора соляной кислоты, пошедший на титрование, см ³ ; V_{NaOH} - объем аликвоты раствора гидроксида натрия, взятый на анализ, см ³ .

11.4.3 Кислотно-основное титрование в водной или неводной среде, аргентометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование: в ячейку для титрования пипеткой добавляют 10 см³ раствора определяемого стандартного образца или навеску определяемого стандартного образца (карбоната натрия, 0,05 г, калия фталевокислого кислого от 0,06 до 0,12 г, хлорида натрия от 0,05 до 0,09 г, дихромата калия от 0,05 до 0,07 г) взятую с точностью до 0,0005 г, доливают дистиллированной водой по ГОСТ Р 58144 или раствором ледяной уксусной кислоты до 50 см³ и титруют до точки эквивалентности по программе титрования данного образца. При проведении окислительно-восстановительного титрования к навеске образца добавляют 50 см³ 5 % водного раствора серной кислоты.

Проводят серию из не менее чем 5 измерений. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство. Фиксируют результат с точностью до третьего знака.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 По результатам измерений, полученным по п. 11.1.1, для каждого раствора вычислить абсолютную погрешность измерений (ΔpH) по формуле

$$\Delta pH_{ij} = pH_{ij} - pH_{ism}, \quad (1)$$

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

pH_{ism} - значение pH, воспроизводимое i -ым буферным раствором при температуре 25 °С.

Значения абсолютной погрешности измерений pH должны удовлетворять требованиям, приведенным в таблице 1.

12.2 По результатам измерений, полученным по п. 11.1.2, для каждого раствора рассчитать абсолютную погрешность измерений ОВП по формуле

$$\Delta X_i = X_{ism} - X_{эм}, \quad (2)$$

где X_{ism} - i -ое значение ОВП, измеренное титратором, мВ;

$X_{эм}$ - i -ое значение ОВП, воспроизводимое стандарт-титром ОВП, или раствором, приготовленным в соответствии с ГОСТ 8.450, или заданное на компараторе напряжений, мВ.

Значения абсолютной погрешности измерений ОВП должны удовлетворять требованиям, приведенным в таблице 1.

12.3 По результатам измерений, полученным по п. 11.2, для каждого раствора рассчитать приведенную погрешность измерения УЭП по формуле

$$\delta_{pi} = \frac{\kappa_{ij} - A_i}{\gamma} \cdot 100, \quad (3)$$

где κ_{ij} - j -е измеренное значение УЭП i -го раствора, мСм/см;

γ - верхнее значение диапазона измерений, мСм/см;

A_i - аттестованное значение УЭП в i -ом стандартном образце в соответствии с паспортом, мСм/см.

Полученные значения приведенной погрешности измерений УЭП должны удовлетворять требованиям, приведенным в таблице 1.

12.4 По результатам измерений, полученным по п. 11.3, рассчитать абсолютную и относительную погрешности измерений массы воды, массовой доли воды по формулам:

$$\Delta m_{ji} = m_{измij} - m_{эти}, \quad (4)$$

$$\Delta m_{ji} = \frac{m_{измij} - m_{эти}}{m_{эти}} \cdot 100, \quad (5)$$

$$\Delta W_{ji} = W_{измij} - W_{эти}, \quad (6)$$

$$\Delta W_{ji} = \frac{W_{измij} - W_{эти}}{W_{эти}} \cdot 100, \quad (7)$$

где $m_{измij}$ - j -е измеренное значение массы воды в i -ом ГСО, мг;

$W_{измij}$ - j -е измеренное значение массовой доли воды в i -ом ГСО, %;

$m_{эти}$ - i -ое значение массы воды раствора, рассчитанное по формуле, мг:

$$m_{эти} = \frac{W_{эти} \cdot m_{навi}}{100}, \quad (8)$$

где $W_{эти}$ - массовая доля воды в стандартном образце в i -ом ГСО, % (указана в паспорте на ГСО);

$m_{нав}$ - масса навески ГСО, мг.

Полученные значения абсолютной и относительной погрешности измерений массы воды, массовой доли воды должны удовлетворять требованиям, приведенным в таблице 1.

12.5 По результатам измерений, полученным по п. 11.4, рассчитать относительную погрешность титрования по формуле

$$\delta_{ij} = \frac{R_i - C_{am}}{C_{am}} \cdot 100, \quad (9)$$

где R_i - результат i -го измерения в 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_{am} - 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 должны удовлетворять требованиям, приведенным в таблице 1.

13 Оформление результатов поверки

13.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

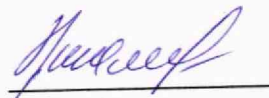
13.2 При положительных результатах поверки титратор признают пригодным к применению. Нанесение знака поверки на титратор не предусмотрено.

13.3 При отрицательных результатах поверки титратор признают непригодным к применению.

13.4 По заявлению владельца средства измерений или лица, представляющего средства измерений на поверку, при положительных результатах поверки оформляется свидетельство о поверке, при отрицательных – извещение о непригодности.

13.5 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 об объеме проведенной поверки и о составе СИ.

С.н.с. лаб. 241 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



М.П. Крашенинина