

**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

«07» августа 2024 г.
И.В. КОЗЛОВ
ДОВЕДЕНО К ЗНАНИЮ
ОТ 30 ДЕКАБРЯ 2024

Государственная система обеспечения единства измерений

Титраторы автоматические Т

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 242-2555-2024**

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
2024 г.

1 Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на титраторы автоматические Т (далее титраторы) производства «Hanon Advanced Technology Group Co., Ltd.», Китай, и устанавливает методы их первичной поверки до ввода в эксплуатацию, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Настоящая методика поверки обеспечивает прослеживаемость к государственным первичным эталонам:

- ГЭТ 176-2019 Государственный первичный эталон единиц массовой (молярной, атомной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе кулонометрии с применением стандартных образцов в соответствии с Государственной поверочной схемой, утверждённой приказом Росстандарта от 19.02.2021 № 148, в режиме кислотно-основного титрования;

- ГЭТ 54-2019 Государственный первичный эталон показателя pH активности ионов водорода в водных растворах с применением рабочих эталонов в соответствии с Государственной поверочной схемой, утверждённой приказом Росстандарта от 09.02.2022 № 324, в режиме измерений pH;

- ГЭТ 3-2020 Государственный первичный эталон единицы массы - килограмма с применением средств измерений в соответствии с Государственной поверочной схемой, утверждённой приказом Росстандарта от 04.07.2022 года № 1622, в режиме осадительного и окислительно-восстановительного титрования.

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 периодической поверки для меньшего числа режимов титрования 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 поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Внешний осмотр СИ	да	да	7
Контроль условий поверки (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	да	да	8.1

Наименование операции поверки	Обязательность выполнения операций поверки при		Номер раздела (пункта) методики поверки, в соответствии с которым выполняется операция поверки
	первичной поверке	периодической поверке	
Опробование (при подготовке к поверке и опробовании средства измерений)	да	да	8.2
Проверка программного обеспечения СИ	да	да	9
Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия СИ 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, °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 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	Средства измерений параметров окружающей среды: диапазон измерений температуры от +15 °С до +25 °С, относительной влажности от 10 % до 80 %, пределы допускаемой абсолютной погрешности по каналам: относительной влажности не более ±3 %, температуры не более ±1,0 °С	Прибор комбинированный Testo 622 (пер. № 53505-13 в ФИФ ОЕИ)

¹⁾ Средства поверки выбираются в зависимости от комплектации конкретного экземпляра СИ для одного из типов титрования по п. 10.

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
10.2 Определение абсолютной погрешности измерений pH	Буферные растворы (стандарт-титры) – рабочие эталоны pH, соответствующие требованиям к рабочим эталонам не ниже 2-го разряда в соответствии с приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09.02.2022 г. № 324	Стандарт-титры для приготовления рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов СТ-12 (рег. № 43928-10 в ФИФ ОЕИ) или стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 1-го и 2-го разрядов СТ-pH (рег. № 45142-10 в ФИФ ОЕИ)
	вода дистиллированная по ГОСТ Р 58144-2018	
10.3 Кислотно-основное титрование в водной или неводной среде, осадительное титрование, окислительно-восстановительное титрование	Стандартный образец состава раствора соляной кислоты с диапазоном аттестованных значений молярной концентрации ионов водорода в растворе соляной кислоты от 0,099 до 0,110 моль/дм ³ и с границами относительной погрешности аттестованного значения CO ±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 массовой доли карбоната натрия от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности аттестованного значения CO ±0,03 % при P=0,95	ГСО 10450-2014
	Стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) с диапазоном аттестованных значений массовой доли калия фталевокислого кислого от 99,95 % до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности аттестованного значения CO ±0,03 % при P=0,95	ГСО 2216-81
	Стандартный образец состава бензойной кислоты с диапазоном аттестованных значений массовой доли бензойной кислоты от 99,5 % до 99,9 % и с границами относительной погрешности аттестованного значения CO ±2 % при P=0,95	ГСО 11467-2019
	Калий фталевокислый, ч.д.а., массовая доля основного вещества от 99,8 % до 100,2 % по ТУ 6-09-4433-77	
	Стандарт-титр натрий хлористый 0,1 н по ТУ 2642-001-33813273-97	
	Кислота азотная, не ниже х.ч. по ГОСТ 4461-77 (раствор 0,1 моль/дм ³ в дистиллированной воде)	
	Кислота серная не ниже х.ч. по ГОСТ 4204-77 (раствор 0,1 моль/дм ³ в дистиллированной воде)	
	Серебро азотнокислое (AgNO ₃), ч.д.а., массовая доля основного вещества не менее 99,8 % по ГОСТ 1277-75	

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	Стандарт титр серебра азотнокислого (AgNO_3) 0,1 н по ТУ 2642-001-33813273-97	
	Кислота соляная (HCl), ч.д.а., массовая доля основного вещества от 35 % до 38 % по ГОСТ 3118-77	
	Кислота бензойная ч.д.а. по ГОСТ 10521-78	
	Кислота уксусная (CH_3COOH), ч.д.а., массовая доля основного вещества не менее 99,5 % по ГОСТ 61-75	
	Калия гидроокись (KOH), ч.д.а. по ГОСТ 24363-80	
	Натрия гидроокись (NaOH), ч.д.а. по ГОСТ 25794.1-83	
	Стандарт-титр йод (0,1 н) по ТУ 20.59-046-79640352-2018	
	Стандарт-титр тиосульфат натрия, 0,1 н по ТУ 2642-581-00205087-2007	
	Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-87	
	2-пропанол (изопропиловый спирт), хч, массовая доля основного вещества, не менее 99,8 % по ТУ 6-09-402-85	
Вспомогательное оборудование и средства		
10 Определение метрологических характеристик и подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям	Весы лабораторные класса точности «специальный» по ГОСТ OIML R 76-1-2011 с максимальным пределом взвешивания не менее 200 г	Весы лабораторные ВЛА-220С-0 (рег. № 73040-18 в ФИФ ОЕИ)
	Термометр с диапазоном измерений не менее чем от 0 °С до 50 °С с ценой деления не более 0,1 °С	Термометры стеклянные лабораторные ТЛ-2м, ТЛ-4м серии "Labtex" (рег. № 28208-09 в ФИФ ОЕИ)
	Пипетки, вместимостью 2,0; 5,0; 10,0 см ³ , не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 29227-91	
	Колбы мерные, вместимостью 25,0 и 50,0 см ³ , не ниже 2-го класса точности по ГОСТ 1770-74	
	Микрошприцы для хроматографии (М-10 или МШ-10, МШ-100), относительная погрешность дозирования ± 1 %	
	Термостат жидкостный, нестабильность поддержания температуры не более 0,2 °С	Термостат лабораторный циркуляционный типа LT или FT

5.2 Допускается применение не перечисленных в таблице 2:

- средств измерений с метрологическими характеристиками, обеспечивающими необходимую точность;

- 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 измерений, должны быть поверены¹⁾; стандартные образцы – иметь действующие паспорта.

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

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 Контроль условий поверки

8.1.1 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;

- при необходимости подготовить реактивы: просушить калий фталевокислый (калия бифталат) или хлористый натрий в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы;

- выдержать титраторы при температуре поверки не менее 2 ч;

- подготовить титраторы к работе в соответствии с РЭ;

- подготовить титранты и контрольные растворы на основе СО (в зависимости от объема 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» и/или ГОСТ 4919.1-2016 «Реактивы и особо чистые вещества» и/или с п. 10 настоящей методики поверки.

8.1.2 Подробные рекомендации по программированию нижеперечисленных задач приведены в Приложении 1. При проведении периодической или внеочередной поверки допускается использовать комплект электродов, реактивов и материалов для установленной рабочей методики (кислотно-основное, осадительное или окислительно-восстановительное титрование), применяя соответствующие СО из таблицы 2. Перед началом работ на титраторе необходимо проверить, что проведены следующие операции:

- заполнена титровальная бутылка титрантом и промыта система не менее 3 раз для полного удаления воздуха из бюретки, подающих и дозирующих трубок;

- подготовлены рабочие электроды.

8.1.3 Для выполнения измерений контрольное вещество вносится аликвотой приготовленного раствора СО.

8.1.4 Для определения концентрации титранта в титровальный стакан вносят навеску или аликвоту раствора контрольного вещества. Добавляют примерно 100 см³ растворителя для титрования так, чтобы погрузить электроды в раствор на 2-3 см. Устанавливают титровальный стакан

на стенде титрования, закрепляют на стенде наконечник дозирующей трубки, электроды в соответствии с РЭ. Проводят три последовательных определения концентрации титранта (установление титра). Находят среднее значение концентрации (титр) и вводят его в виде соответствующей константы при создании метода титрования.

8.2 Опробование

8.2.1 При опробовании проверяют работоспособность титратора.

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

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

- на экране 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 титраторов модели Т860 отображается на экране титратора при последовательном нажатии «Set Up» («Настройки»), «About instruments» («О приборе»). Номер версии ПО моделей Т960 Basic, Т960 Pro и Т960 Plus отображается на мониторе ПК при последовательном нажатии правой кнопкой мыши по верхнему полю или по наименованию ПО в левой верхней части окна и пункту меню «About APT(A)...» («О программе»);

- сравнивают полученные данные с идентификационными данными, установленными при проведении испытаний в целях утверждения типа (см. Описание типа титраторов) и представленными в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные ПО	Значение	
	Т960 Basic, Т960 Pro, Т960 Plus	Т860
Идентификационное наименование ПО	Т960 Potentiometric Titrator	Т860 Automatic Titrator
Номер версии (идентификационный номер) ПО *	4.x.x.x	1.x.x
Цифровой идентификатор ПО (контрольная сумма исполняемого кода)	-	-
Алгоритм вычисления цифрового идентификатора ПО	-	-
* Первый символ номера версии ПО указывает на метрологически значимую часть ПО, а «х» (арабская цифра от 0 до 9) описывает метрологически незначимые модификации ПО, которые не влияют на МХ СИ (интерфейс, устранение незначительных программных ошибок и т.п.).		

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

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

10.1 Поверка титраторов проводится для электрода 9121РН, входящего в обязательный комплект титратора, и для электродов, указанных в заявке на проведение поверки. В зависимости от используемого электрода или электродной пары выбирается стандартный образец и соответствующий ему титрант в соответствии с пунктами 10.3.1 – 10.3.3; рекомендации по программированию приведены в Приложении 1.

10.2 Определение абсолютной погрешности измерений pH

Определение абсолютной погрешности измерений pH осуществляется не менее чем по трем буферным растворам pH 2-го разряда, например: pH4 фталатный буфер (pH 4,01 при 25 °C), pH7 нейтральный фосфатный буфер (pH 6,86 при 25 °C), pH9 боратный буфер (pH 9,18 при 25 °C).

Абсолютную погрешность измерения pH рассчитывают по формуле

$$\Delta \text{pH} = \text{pH}_{\text{изм}} - \text{pH}_{\text{эт}}, \quad (1)$$

где ΔpH - абсолютная погрешность титратора при измерении pH;

$\text{pH}_{\text{эт}}$ - значение pH контрольного буферного раствора;

$\text{pH}_{\text{изм}}$ - показания титратора.

10.3 Кислотно-основное титрование в водной или неводной среде, осадительное титрование, окислительно-восстановительное титрование

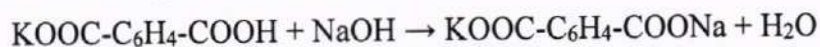
Определение относительной погрешности измерений и относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) результатов измерений обязательно проводится по кислотно-основному титрованию, и/или по одному из перечисленных ниже типов титрования (осадительное или окислительно-восстановительное) при оснащении титратора соответствующим электродом, по заявке владельца титратора.

10.3.1 Кислотно-основное титрование в водной и неводной среде

При титровании в водной среде растворяют навеску m (от 6 до 8 г) калия фталевокислого кислого в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью $V=0,25 \text{ дм}^3$ (исходный раствор) и вносят расчетную массу контрольного вещества в виде аликвоты исходного раствора (v) в размере от 1 до 25 см^3 (например, 1,0; 10,0 и $25,0 \text{ см}^3$).

Расчётная масса контрольного вещества $C_{\text{ам}}$ определяется по формуле $C_{\text{ам}} = \frac{m \times v}{V}$, где m – навеска калия фталевокислого кислого, взятая для приготовления исходного раствора, г, v и V – объём аликвоты и вместимость колбы для приготовления исходного раствора, см^3 .

Титруют внесенные навески до точки эквивалентности $0,1 \text{ моль/дм}^3$ раствором гидроокиси натрия. Уравнение аналитической реакции приведено ниже.



Проводят серию не менее чем из 5 измерений. Полученные результаты отображаются на экране титратора (для модели T860) или на мониторе ПК (для моделей T960 Basic, T960 Pro, T960 Plus). Фиксируют результат с точностью до третьего знака после запятой.

Относительная погрешность (δ) титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле

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

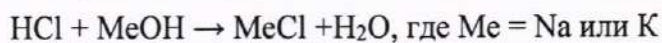
где R_i - результат i -ого титрования в серии: эквивалентное количество определяемого компонента, г (для навески сухого вещества);

$C_{\text{ам}}$ - масса определяемого компонента, содержащаяся в титруемой аликвоте, г.

Допускается замена кислотно-основного титрования калия фталевокислого кислого на аналогичное титрование раствора стандарт-титра соляной кислоты $0,1 \text{ н}$ титрантом $0,1 \text{ н}$ раствором стандарт-титра гидроокиси натрия или гидроокиси калия.

В титровальный стакан с помощью пипетки вводят заданную аликвоту v раствора стандарт-титра соляной кислоты $0,1 \text{ н}$ в размере от $0,5$ до $10,0 \text{ см}^3$ (например, $0,5$; $1,0$; $2,0$; $5,0$; $10,0 \text{ см}^3$), добавляют дистиллированной воды так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор минимум на $2-3 \text{ см}$. В качестве результата титрования программой выдается объём титранта, пошедшего на титрование (R_i). В соответствии со стехиометрией реакции соотношение объёмов

аликвоты и титранта должно быть равно 1. Уравнение аналитической реакции приведено ниже.



Проводят серию не менее чем из 5 измерений. Полученные результаты отображаются на экране титратора (для модели Т860) или на мониторе ПК (для моделей Т960 Basic, Т960 Pro, Т960 Plus). Фиксируют результат измерений.

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

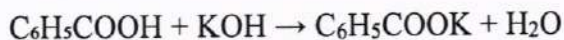
R_i - результат i -го титрования в серии: объем затраченного титранта, см^3 ;

C_{am} - объем раствора стандарт-титра определяемого компонента, внесенного в ячейку, см^3 .

При проведении поверки с использованием электрода для кислотно-основного титрования в неводной среде растворяют навеску m (от 1,526 до 1,528 г) ГСО 11467-2019 или бензойной кислоты в этиловом (изопропиловом) спирте в мерной колбе вместимостью $V=0,25 \text{ дм}^3$ (исходный раствор) и вносят расчетную массу контрольного вещества в виде аликвоты исходного раствора (v) в размере от 1 до 25 см^3 (например, 1,0; 10,0 и 25,0 см^3).

Расчетная масса контрольного вещества C_{am} определяется по формуле $C_{am} = \frac{m \times v}{V}$, где m – навеска ГСО 11467-2019 или бензойной кислоты, взятая для приготовления исходного раствора, г, v и V – объем аликвоты и вместимость колбы для приготовления исходного раствора, см^3 .

Готовят 0,05 н раствор гидроокиси калия в этиловом (изопропиловом) спирте и устанавливают титр, в соответствии с ГОСТ 5985. Титруют внесенные навески до точки эквивалентности. Уравнение аналитической реакции приведено ниже.



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

R_i - результат i -ого титрования в серии: эквивалентное количество определяемого компонента, г (бензойной кислоты);

C_{am} - масса определяемого компонента, содержащаяся в титруемой аликвоте, г.

10.3.2 Осадительное титрование

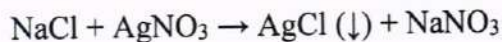
Проводится при условии комплектования титратора соответствующими электродами.

В титровальный стакан с помощью пипетки вводят заданную аликвоту v раствора стандарт-титра натрия хлористого 0,1 н в размере от 0,5 до 10,0 см^3 (например, 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0), добавляют дистиллированной воды так, чтобы электроды были полностью погружены в раствор минимум на 2-3 см и добавляют 5,0 см^3 раствора серной кислоты 0,1 моль/ дм^3 в дистиллированной воде.

Допустимо вместо раствора серной кислоты использовать свежеприготовленный 0,1 моль/ дм^3 раствор азотной кислоты в дистиллированной воде (срок годности 7 суток).

Титруют раствором серебра азотнокислого 0,1 н до точки эквивалентности.

В качестве результата титрования программой выдается объем титранта, пошедшего на титрование (R_i). В соответствии со стехиометрией реакции соотношение объемов аликвоты и титранта должно быть равно 1; его вариации связаны с погрешностью результатов измерений. Уравнение аналитической реакции приведено ниже.



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

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

R_i - результат i -го титрования в серии: объем затраченного титранта (эквивалентен найденному объему стандарт-титра натрия хлористого), см^3 ;

$C_{ам}$ - объем раствора стандарт-титра определяемого компонента, внесенного в ячейку, см^3 .

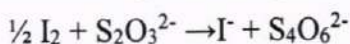
10.3.3 Окислительно-восстановительное титрование

Проводится при условии комплектования титратора соответствующими электродами.

Приготовление растворов для окислительно-восстановительного титрования йода ($1/2 \text{I}_2$) с помощью титранта раствора натрия серноватистокислого $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ($0,1 \text{ Н}$) проводят в соответствии с рекомендациями ГОСТ 25794.2-83 «ГСИ. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования» и инструкциями по приготовлению растворов для титрования, приложенными к стандарт-титрам соответствующих веществ.

В титровальный стакан с помощью пипетки вводят аликвоту v раствора стандарт-титра йода ($1/2 \text{I}_2$) $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ($0,1 \text{ Н}$) в размере от $0,5$ до $5,0 \text{ см}^3$ (например, $0,5$; $1,0$; $2,0$; $5,0$), пипеткой добавляют $5,0 \text{ см}^3$ раствора серной кислоты $0,1 \text{ моль/дм}^3$ в дистиллированной воде, приблизительно 100 см^3 дистиллированной воды так, чтобы индикаторный электрод был погружен в раствор минимум на $2-3 \text{ см}$ и титруют раствором натрия серноватистокислого $0,1 \text{ моль/дм}^3$ ($0,1 \text{ Н}$) до точки эквивалентности.

В качестве результата титрования программой выдается объем титранта, пошедшего на титрование. В соответствии со стехиометрией реакции соотношение объемов аликвоты и титранта, пошедшего на титрование (R_i) должно быть равно 1 ; его вариации связаны с погрешностью результатов измерений. Уравнение аналитической реакции приведено ниже.



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

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

R_i - результат i -го титрования в серии: объем затраченного титранта (эквивалентен найденному объему раствора стандарт-титра йода), см^3 ;

$C_{ам}$ - объем раствора стандарт-титра определяемого компонента, внесенного в ячейку, см^3 .

10.4 Определение СКО случайной составляющей погрешности

Случайную составляющую погрешности определяют по результатам измерений по п. 10.3.1-10.3.3 как относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО) единичных результатов измерений по формуле

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

где n - число измерений.

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

Таблица 4 – Метрологические требования

Наименование характеристики	Значение
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH (рХ)	$\pm 0,03$

Наименование характеристики	Значение
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли веществ в пробе при титровании, %	$\pm 2,0$
Предел допускаемого относительного среднеквадратического отклонения результатов титрования, %	1,0

11 Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки оформляют протокол результатов поверки. Рекомендуемая форма протокола поверки приведена в приложении 2.

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 или лица, представляющего 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 или лица, представляющего владельца титратора, выдают извещение о непригодности установленной формы, с указанием причин непригодности.

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

**Рекомендации по программированию методов
для поверки титраторов автоматических Т**

Ниже приведены настройки методов для выполнения анализов по п 10.3.1, 10.3.2 и 10.3.3.

Название	Значение/параметр	Примечание
Titration method (Выбор метода)	DET (динамическое титрование)	
Burette volume, mL (объем бюретки, мл)	1; 5; 10; 25	
Stir speed (скорость перемешивания)	3	
Pre-stir time, s (время предварительного перемешивания, с)	10	
Titration speed (скорость титрования)	3	
Balance poten. Before, mV (потенциал стабилизации перед началом титрования, мВ)	5	
Work-electrode	Рабочий электрод	Не влияет на титрование
Ref-electrode	Электрод сравнения	
Titration unit (единица измерения)	mV/pH	
Balance time, s (время стабилизации, с)	3	
Minimum added volume, mL (минимальный объем дозирования, мл)	0.02	
Fill speed (скорость заполнения бюретки)	1-10	5 - для бюретки на 10 мл 1 - для бюретки на 25 мл
Balance poten., mV (потенциал стабилизации, мВ)	1	
End volume (максимальный объем дозирования)	20	Задается на основании предполагаемого расхода титранта
First add volume, mL (объем предварительного дозирования, мл)	0	
First stir time, s (время предварительного перемешивания, с)	1	
Titrant (Название титранта)		Не влияет на титрование
Theory concen (фактическая концентрация титранта)		Участвует в расчетной формуле, оператор C
Sample unit (единицы измерения)	mL; g	g – для определения массы титруемого вещества

Название	Значение/параметр	Примечание
		mL – для определения объема титранта
Titration End Point (настройки завершения титрования):		
EP value (скачок дифференциальной кривой титрования или мак)	500	
Pre Value (предварительное значение pH/mV)	0	
Correlation coefficient (поправочный коэффициент)	a	Для навесок. Для оценки относительной погрешности: $a = k^1) * 0,001$ $m = 1$ Для оценки ОСКО. Расчет поправочного коэффициента титранта: $a = k^1) * 0,001$ m = фактическая масса навески, г Для аликвот. Для оценки относительной погрешности и ОСКО: $a = 1$ m = фактический объем аликвоты, см³
Measured results unit (ед.измерения результата)	mol/L	
Formula (формула)	$C * V1 / m * a$, где	
	C – Theory concen. (фактическая концентрация титранта), моль/дм ³	
	V1 – Объем затраченного титранта для найденного скачка, см ³	
	m – Количество образца (г или см ³)	
	a – Correlation coefficient (поправочный коэффициент)	
¹⁾ В качестве поправочного коэффициента (k) используется 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 осадительного титрования или 294,2 для бихромата калия для окислительно-восстановительного титрования.		

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ № _____

Титратор автоматический Т, серийный № _____

Документ на поверку: МП 242-2555-2024 «ГСИ. Титраторы автоматические Т. Методика поверки»

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

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

Результаты внешнего осмотра

Результаты опробования

Результаты проверки ПО

Определение метрологических характеристик

Таблица 1 - Результаты определения абсолютной погрешности измерения pH .

№ п/п	Значение pH , воспроизведенное буферным раствором - рабочим эталоном pH	Значение pH , измеренное титратором	Абсолютная погрешность измерений pH	Соответствие требованиям Да (+), Нет (-)
1				
2				
3				

Таблица 2 - Результаты определения относительного среднеквадратического отклонения и относительной погрешности результатов титрования

№	Результат титрования	Отн. СКО результатов титрований, %	Нормируемые значения отн. СКО результатов титрований, %	Отн. погрешность титрования, %	Нормируемые значения отн. погрешности результатов титрования, %
1					
2					

№	Результат титрования	Отн. СКО результатов титрований, %	Нормируемые значения отн. СКО результатов титрований, %	Отн. погрешность титрования, %	Нормируемые значения отн. погрешности результатов титрования, %
3					
4					
5					

Результат проведения поверки:

Поверитель:
