

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»
(ФГБУ «ВНИИМС»)**

СОГЛАСОВАНО

**Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГБУ «ВНИИМС»**



А.Е. Коломин
« 17 » 10 2024 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Титраторы MT Measurement

**МЕТОДИКА ПОВЕРКИ
МП 205-24-2024**

г. Москва
2024 г.

1 Общие положения

Настоящая методика поверки распространяется на титраторы MT Measurement (далее - титраторы) и устанавливает методы их первичной поверки до ввода в эксплуатацию и периодической поверки в процессе эксплуатации или после ремонта.

Титраторы предназначены для измерения содержания компонентов в водных и неводных растворах кислот, оснований, солей и органических соединений на основании реакций нейтрализации, осаждения, окисления-восстановления, комплексообразования, а также для измерения содержания воды в жидкостях и газах, не взаимодействующих с реактивом Фишера, и в твердых веществах.

При определении метрологических характеристик в рамках проводимой поверки обеспечивается передача единиц:

- массовой (молярной, атомной) доли компонентов, массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 19.02.2021 г. № 148, подтверждающей прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ 176-2019;

- показателя рН активности ионов водорода в водных растворах в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 9 февраля 2022 г. № 324, подтверждающей прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ 54-2019;

- массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29.12.2018 г. № 2832, подтверждающей прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ 173-2017;

- массы (килограмма) в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Росстандарта от 4 июля 2022 г. № 1622, подтверждающей прослеживаемость к государственному первичному эталону ГЭТ 3-2020.

Метод, обеспечивающий реализацию методики поверки:

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

2 Перечень операций поверки средства измерений

2.1 При проведении поверки титраторов 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 - опробование средства измерений	да да	да да	8.1 8.2.5
Проверка программного обеспечения (ПО)	да	да	9
Определение метрологических характеристик средства измерений и подтверждение соответствия СИ метрологическим требованиям	да	да	10
Примечания: 1. Объем операций при определении метрологических характеристик обусловлен модификацией титратора и измерительных электродов, входящих в комплект титратора. 2. Периодическая поверка для меньшего числа измеряемых величин в соответствии с порядком проведения поверки средств измерений, утвержденным Приказом Министерства промышленности и торговли РФ № 2510 от 31.07.2020 г. «Об утверждении порядка проведения поверки средств измерений, требований к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке» проводится на основании письменного заявления владельца средства измерений или лица, предоставившего средство измерений на поверку.			

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;
- атмосферное давление, кПа от 86 до 106.

4 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

4.1 К проведению поверки допускаются поверители средств измерений в соответствии с областью аккредитации организации, аккредитованной в национальной системе аккредитации на проведение поверки средств измерений согласно законодательству Российской Федерации об аккредитации, прошедшие инструктаж по технике безопасности и ознакомленные с эксплуатационными документами. 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 измерений и вспомогательное оборудование, 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: температуры от +15 °С до +25 °С, абсолютная погрешность не более $\pm 0,5$ °С; относительной влажности от 0 до 80 %, абсолютная погрешность не более ± 3 %;	Прибор комбинированный Testo 622 (рег. № 53505-13)
	средства измерений атмосферного давления от 85 до 106 кПа, абсолютная погрешность не более ± 200 Па;	
10.2 Определение абсолютной погрешности измерений pH	рабочие эталоны pH, соответствующие требованиям к эталонам не ниже 2-го разряда в соответствии с государственной поверочной схемой, утвержденной приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 09.02.2022 г. № 324;	Буферные растворы-рабочие эталоны pH 2-го разряда (рег. № 45143-10)
10.3.1 Определение относительной погрешности измерений при кислотно-основном, аргентометрическом, окислительно-восстановительном титровании	стандартный образец состава раствора соляной кислоты с диапазоном аттестованных значений молярной концентрации от 0,099 моль/дм ³ до 0,110 моль/дм ³ и с границами относительной погрешности $\pm 0,05$ % при $P=0,95$;	ГСО 9654-2010
	стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты с диапазоном аттестованных значений массовой доли от 99,95 до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	ГСО 10450-2014
	стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) с диапазоном аттестованных значений массовой доли калия двуххромовокислого от 99,95 до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	ГСО 2215-81
	стандартный образец состава калия фталевокислого (бифталата калия) с диапазоном аттестованных значений массовой доли бифталата калия от 99,95 до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности $\pm 0,03$ % 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 $\pm 2,0$ % при $P=0,95$	ГСО 11467-2019
	стандартный образец состава натрия хлористого с диапазоном аттестованных значений массовой доли натрия хлористого от 99,9 до 100,0 % и с границами абсолютной погрешности $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	ГСО 4391-88

Номер пункта методики поверки	Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
	стандартный образец состава калия хлористого с диапазоном аттестованных значений массовой доли калия хлористого от 99,50 до 100,0 % и с границами абсолютной расширенной неопределенности $\pm 0,03$ 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 $\pm 0,3$ % при $P=0,95$;	ГСО 11713-2021 КIO ₃
10.3.2 Определение относительной погрешности измерений при титровании по методу Карла Фишера	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости с диапазоном аттестованных значений массовой доли воды 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 с диапазоном аттестованных значений массовой доли воды от 0,05 % до 2 % и допускаемой относительной расширенной неопределенностью $\pm 1,5$ % при $P=0,95$;	ГСО 9922-2011
	стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости с диапазоном аттестованных значений массовой доли воды 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
10.3.3 Определение относительной погрешности измерений при фотометрическом титровании	стандартный образец состава трилона Б с диапазоном аттестованных значений массовой доли трилона Б от 99,70 до 100,00 % и с границами абсолютной погрешности $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;	ГСО 2960-84
	стандартный образец жесткости воды с диапазоном аттестованных значений жесткости воды от 95 до 1393 г/дм ³ и допускаемой относительной расширенной неопределенностью 1 % при $P=0,95$;	ГСО 9914-2011
	стандартный образец общей жесткости воды с интервалом допускаемых аттестованных значений общей жесткости воды от 99 до 101 °Ж и границами допускаемой относительной погрешности аттестованного значения ± 1 %;	ГСО 9118-2008
	стандарт-титр 0,1 н. Трилон Б по ТУ 2642-001-33813273-97	

Вспомогательное оборудование и средства

Метрологические и технические требования к средствам поверки, необходимые для проведения поверки	Перечень рекомендуемых средств поверки
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 от 0 до 50 °С с ценой деления не более 0,1 °С	Термометры стеклянные лабораторные серии «Лабтех» ТЛ-4м (рег. № 28208-09)
кислота серная (H ₂ SO ₄) по ГОСТ 4204-77, х.ч.	
натрий хлористый (NaCl) по ГОСТ 4233-77, ч.д.а.	
калий хлористый (KCl) по ГОСТ 4568-95, ч.д.а.	
кислота азотная (HNO ₃) по ГОСТ 4461-77, не ниже х.ч.	
серебро азотнокислород (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 гидроокись (KOH) по ГОСТ 24363-80, ч.д.а.	
натрия гидроокись (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	
термостат жидкостный	
пипетки 1-1-2-0,5 (аналогично вместимостью 2,0; 5,0; 10,0 см ³) по ГОСТ 29227	
колбы мерные 2-100-2 (аналогично вместимостью 25,0; 50,0 см ³) по ГОСТ 1770	
микрошприцы для хроматографии (М-10 или МШ-10, МШ-100	

Примечания:

1. Все средства измерений, применяемые при поверке (в т.ч. и в качестве эталонов), должны иметь соответствующую запись в сведениях о результатах поверки средств измерений в Федеральном информационном фонде (ФИФ ОЕИ) по обеспечению единства измерений. Эталоны, применяемые при поверке, должны иметь соответствующую запись об аттестации в ФИФ ОЕИ. Стандартные образцы должны иметь действующий срок годности.
2. Допускается применение аналогичных средств поверки, разрешенных к применению в Российской Федерации (внесенных в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений) и обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемых СИ с требуемой точностью.
3. Средства поверки выбираются в зависимости от комплектации конкретного образца СИ в соответствии с рекомендациями Приложения 1.

6 Требования по обеспечению безопасности проведения поверки

6.1 При проведении поверки соблюдают следующие требования безопасности:

- правила безопасности при работе с титраторами и средствами поверки в соответствии с соответствующими разделами РЭ или инструкциями по применению;
- правила безопасности, действующие на месте поверки (на территории промышленного объекта (при поверке на месте эксплуатации) или в лаборатории);
- при определении метрологических характеристик по методу Карла Фишера и неводного кислотно-основного титрования помещение, в котором проводят поверку, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

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 и описанию типа;
- отсутствие механических повреждений, влияющих на работоспособность;
- наличие и четкость маркировки, включая однозначную идентификацию наименования титратора и серийного номера.

7.2 Результат внешнего осмотра считают положительным, если титраторы соответствуют требованиям, перечисленным в п.7.1.

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, влажность и давление 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 Подготовка к поверке средства измерений

8.2.1 Проверяют наличие действующих сведений о результатах поверки средств поверки, перечисленных в таблице 2, в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений.

8.2.2 Проверяют наличие паспортов и сроки годности стандартных образцов, стандарт-титров и реактивов, подготавливают СО в соответствии с их эксплуатационной документацией.

8.2.3 Готовят буферные растворы - рабочие эталоны pH по их методикам приготовления при температурном режиме $(25 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$.

Подготавливают титранты в зависимости от объема и содержания работ по поверке в соответствии с ГОСТ 25794.1-83, и/или ГОСТ 25794.2-83, и/или ГОСТ 25794.3-83, и рекомендациями, изложенными в Приложении 1.

8.2.4 Титратор подготавливают к работе:

- в соответствии с руководством по эксплуатации проводят сборку титратора и бюретки и выдерживают титратор при температуре поверки не менее 2 часов;
- устанавливают метод титрования в соответствии с Руководством по эксплуатации (РЭ) и рекомендациями, изложенными в Приложениях 1, 2 настоящей методики;

- заполняют титровальную бутылку титрантом и промывают систему титрантом не менее трех раз для удаления воздуха из системы;
- подготавливают рабочие электроды и проводят градуировку рН-электродов не менее чем по двум буферным растворам в соответствии с РЭ.

8.2.5 Выполняют опробование.

При опробовании проверяют работоспособность титратора. Проверка работоспособности титратора производится автоматически при включении электрического питания согласно РЭ. 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.

8.3 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. Контрольные вещества и титранты выбирают в соответствии с Приложением 1 МП.

При воллометрическом титровании по методу К.Фишера для модификаций Т-5V, Т-4V, Т-3V, Т-5VC определение титра титранта проводят непосредственно перед началом процесса титрования в соответствии с РЭ.

8.4 Для выполнения измерений в титровальный стакан вносят навеску контрольного вещества или аликвоту приготовленного раствора контрольного вещества. Аликвоту приготовленного раствора 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 массу контрольного образца подбирают таким образом, чтобы содержание воды в нем составляло от 0,5 до 2 мг.

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 Т-5, Т-4, Т-3, Т-2, Т-5С, Т-5V, Т-5VC, Т-4С, Т-4V, Т-3С, Т-3V должен отобразиться на дисплее при последовательном нажатии кнопок: System Setup (основное меню), затем Firmware update. Также номер версии ПО титратора отображается при включении титратора;
- сравнивают полученные данные с идентификационными данными, установленными при проведении испытаний в целях утверждения типа и указанными в описании типа титраторов и в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение для модификации	
	T-5, T-4, T-3, T-2	T-5C, T-5V, T-5VC, T-4C, T-4V, T-3C, T-3V
Идентификационное наименование ПО	-	-
Номер версии (идентификационный номер) ПО	Не ниже Ver 1.x*	
Цифровой идентификатор программного обеспечения	-	-
*где «х» не относится к метрологически значимой части и состоит из комбинации цифр и/или букв латинского алфавита от одного до десяти знаков.		

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 pH.

10.2.1 Определение абсолютной погрешности измерений pH осуществляется не менее чем по трем буферным растворам со значениями в начале, середине и конце диапазона измерений при температуре $(25 \pm 0,2) ^\circ\text{C}$ (например, 1,65, 6,86 и 9,18 pH). Измерения повторяют не менее трех раз ($n \geq 3$) для каждого буферного раствора. После установления показаний на титраторе записывают каждое полученное значение pH ($pH_{\text{изм.}i}$).

10.2.2 Обработка результатов измерений, полученных при определении абсолютной погрешности измерений pH.

Абсолютную погрешность измерений водородного показателя $\Delta p\text{H}$ рассчитывают по формуле

$$\Delta p\text{H} = p\text{H}_{\text{изм}} - p\text{H}_{\text{эт}} \quad (1)$$

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

$p\text{H}_{\text{изм}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений pH i -го буферного раствора.

10.2.3 Критерием пригодности является соответствие полученного значения абсолютной погрешности измерений pH пределам допускаемой абсолютной погрешности измерений pH, приведенным в таблице 4.

10.3 Определение относительной погрешности измерений массы/массовой доли веществ

10.3.1 Определение относительной погрешности измерений массы/массовой доли при кислотно-основном, argentометрическом, окислительно-восстановительном титровании.

10.3.1.1. Кислотно-основное титрование в водной или неводной среде, argentометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование: в стакан

для титрования пипеткой добавляют 10 см³ раствора определяемого стандартного образца или навеску определяемого стандартного образца (калия бифталата, бензойной кислоты, карбоната кальция от 0,07 до 0,12 г, хлористого натрия, хлористого калия 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 с учетом рекомендаций по программированию методов, изложенных в приложении 2. При проведении окислительно-восстановительного титрования к навеске образца добавляют 50 мл пятипроцентного водного раствора серной кислоты.

10.3.1.2 Проводят серию не менее чем из 3 измерений. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство. Фиксируют каждое полученное значение (X_i) массы/массовой доли вещества (г, %) или молярной концентрации (моль/дм³) в контрольном растворе. Пересчет единиц величин молярной концентрации и массовой доли осуществляется автоматически.

10.3.1.3 Обработка результатов измерений, полученных при определении относительной погрешности измерений массы/массовой доли веществ при кислотно-основном, argentометрическом, окислительно-восстановительном титровании.

Значение относительной погрешности титрования (δ), %, рассчитывают по формуле

$$\delta = \frac{\bar{X} - X_{\text{эт}}}{X_{\text{эт}}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $\bar{X}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений: масса (эквивалентное количество) контрольного вещества, г (для навески сухого вещества) или массовая доля контрольного вещества, %;

$X_{\text{эт}}$ - масса контрольного вещества, внесенного в ячейку, г (для навески сухого вещества), или аттестованное значение массовой доли контрольного вещества, %.

10.3.1.4 Критерием пригодности является соответствие полученного значения относительной погрешности измерений массы/массовой доли веществ пределам допускаемой относительной погрешности измерений массы/массовой доли веществ, приведенным в таблице 4.

10.3.2 Определение относительной погрешности измерений массы/массовой доли воды при титровании 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 воллометрического титрования после перехода в режим ожидания следует провести определение титра титранта в соответствии с РЭ.

10.3.2.3 Запускают программу титрования, ожидают сигнала об ожидании ввода образца. Для ввода аликвот ГСО или воды дистиллированной используют шприцы, указанные в таблице 2. Точную массу аликвоты устанавливают путем взвешивания. 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 Δm , г, мг, как разницу масс наполненного и пустого шприца. Массу воды ($X_{\text{эт}}$), г, мг, в навеске ГСО рассчитывают по формуле

$$X_{эм} = 0,01 \times C_{H_2O} \times \Delta m, \quad (3)$$

где C_{H_2O} – массовая доля воды в ГСО, %.

Массу навески контрольного вещества рекомендуется предварительно рассчитать, (ориентировочно), руководствуясь формулой (3), таким образом, чтобы масса воды в навеске находилась в диапазонах примерно от 0,5 до 1 мг и от 10 до 50 мг.

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).

10.3.2.5 Титрование повторяют не менее 3 раз. После установления показаний на титраторе записывают каждое полученное значение (X_i) массы (г, мг) или массовой доли воды (%) в пробе.

10.3.2.6 Обработка результатов измерений, полученных при определении относительной погрешности измерений массы/массовой доли воды.

Относительная погрешность измерений массы/массовой доли воды рассчитывается по формуле (2)

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение результатов измерений массы/массовой доли воды, г, мг, %;

$X_{эм}$ – масса/массовая доля введенной в ячейку воды, г, мг, %.

10.3.2.7 Критерием пригодности является соответствие полученного значения относительной погрешности измерений массы/массовой доли воды пределам допускаемой относительной погрешности измерений массы/массовой доли воды, приведенным в таблице 4.

10.3.3 Определение относительной погрешности измерений массовой доли веществ при фотометрическом титровании.

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 1500-1600 мВ в соответствии с РЭ. В стакан для титрования пипеткой добавляют ГСО 9914-2011 или ГСО 9118-2008, доливают дистиллированной водой до 50 см³, добавляют 10 см³ буферного раствора со значением рН, равным 9,18, добавляют несколько капель индикатора и титруют раствором трилона Б до точки эквивалентности. Вместо ГСО жесткости воды допускается применять растворы кальция хлористого 0,025 моль/дм³. Проводят не менее пяти измерений. Фиксируют каждое полученное значение (X_i) массовой доли вещества (%) или молярной концентрации (моль/дм³) в контрольном растворе. Пересчет единиц величин молярной концентрации и массовой доли осуществляется автоматически.

10.3.3.2 Обработка результатов измерений, полученных при определении относительной погрешности измерений массовой доли веществ при фотометрическом титровании.

Относительная погрешность измерений массовой доли веществ рассчитывается по формуле (2), где:

$\bar{X}$ – среднее арифметическое значение результатов измерений, моль/дм³, %;

$X_{эм}$ – значение аттестованной характеристики контрольного вещества по паспорту, моль/дм³, %.

10.3.3.3 Критерием пригодности является соответствие полученного значения относительной погрешности измерений массовой доли веществ пределам допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли веществ, приведенным в таблице 4.

10.4 Определение оСКО 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 (оСКО) результатов единичных измерений.

10.4.2 Обработка результатов измерений, полученных с целью определения относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности измерений.

Значение относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности (оСКО) рассчитывают по формуле

$$\text{оСКО} = \frac{1}{\bar{X}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{(n-1)}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где X_i – полученные значения результата i -го измерения массовой доли веществ в пробе, %, в случае определения массы или объема – отношение $X/X_{\text{эт}}$,

$\bar{X}$ – среднее арифметическое значение полученных результатов измерений массовой доли веществ в пробе, %, в случае определения массы или объема – среднее арифметическое значение отношений $X/X_{\text{эт}}$,

n – число измерений.

10.4.3 Критерием пригодности является соответствие полученного значения относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности пределу относительного среднего квадратического отклонения случайной составляющей погрешности, приведенному в таблице 4.

Таблица 4 – Метрологические характеристики титраторов

Наименование характеристики	Значение для модификаций		
	T-5C, T-4C, T-3C, T-5VC (кулонометрическое)	T-5V, T-4V, T-3V T-5VC (волюметрическое)	T-5, T-4, T-3, T-2
Пределы допускаемой относительной погрешности при измерении массы/массовой доли, %	$\pm 3,0$		
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения (оСКО) измерений массы/массовой доли, %	1,5		
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH, pH	-	-	$\pm 0,03$

11 Оформление результатов поверки

11.1 При проведении поверки оформляют протокол результатов поверки в произвольной форме.

11.2 Сведения о результатах поверки титраторов в соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений РФ передаются в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

11.3 При подтверждении соответствия титраторов требованиям настоящей методики поверки результат поверки считается положительным. В соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений по письменному заявлению владельца или лица, представившего средство измерений на поверку, оформляют свидетельство о поверке установленной формы. Знак поверки наносят на свидетельство о поверке.

11.4 При отрицательных результатах поверки титраторы признают непригодными для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений. В соответствии с действующим законодательством в области обеспечения единства измерений оформляется извещение о непригодности установленной формы с указанием причин непригодности.

Начальник отдела 205
ФГБУ «ВНИИМС»



С.В. Вихрова

Ведущий инженер отдела 205
ФГБУ «ВНИИМС»



Л.Е. Якутенко

Электрод и модификация титратора	Контрольное вещество	Титрант (реактив)
Кислотно-основное титрование в водных средах, pH-статирование		
Титратор модификации Т-5, Т-4, Т-3, Т-2, электроды: - 231-01 pH-электрод; - 232-01 электрод сравнения; - 982201, 982202; - Е-301-Е, Е-201-Е; - 62122	Стандартный образец массовой доли карбоната натрия в реактиве карбоната натрия высокой чистоты (Na_2CO_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 гидроокиси натрия по ГОСТ 25794.1-83 или стандарт-титр 0,1 н. NaOH
Кислотно-основное титрование в неводных средах		
Титратор модификации Т-5, Т-4, Т-3, Т-2, электроды: - 231-01 pH-электрод - 217-01 электрод сравнения	Стандартный образец состава калия фталевокислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81	Уксуснокислый раствор кислоты хлорной 0,1 моль/дм ³ , приготовленный в соответствии с ГОСТ 25794.3-83
	или Стандартный образец состава бензойной кислоты ГСО 12297-2023 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 модификации Т-5, Т-4, Т-3, Т-2, электроды: - 216-01 серебряный электрод - 232-01 электрод сравнения; - 982243; - 982244	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

Электрод и модификация титратора	Контрольное вещество	Титрант (реактив)
Окислительно-восстановительное титрование		
Титратор модификации Т-5, Т-4, Т-3, Т-2, электроды: - 213-01 платиновый электрод; - 232-01 электрод сравнения; - 982241; - 982245; - 992201	Стандартный образец состава двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81	Соль Мора ч.д.а., приготовленная в соответствии с ГОСТ 4208-72 или стандарт-титр 0,1 н. соли Мора
	или Стандартный образец состава раствора йода ГСО 11713-2021 или стандарт-титр 0,1 н. йода	Стандарт-титр 0,1 н. тиосульфат натрия
Кулонометрическое и волнометрическое титрование		
Титратор модификации Т-5V, Т-4V, Т-3V, Т-5C, Т-4C, Т-3C, Т-5VC электроды: - CDJ-X* генерирующий электрод и CDY-X* двойной платиновый индикаторный электрод для кулонометрии - Измерительная ячейка с двойным платиновым индикаторным электродом для волнометрии	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 волнометрического титрования по К.Фишеру
Фотометрическое титрование		
Титратор модификации Т-5, электроды: GD, GD-X* - титрование с индикацией окончания титрования по переходу 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
*где X- может принимать любые численно-буквенные значения и относится к внутренней кодировке изготовителя		

**Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов
модификаций Т-5, Т-4, Т-3, Т-2**

Select One Method: (Выбор одного метода)	Meas Unit (единица измерения)	mV/pH Unit
	Method (метод)	Dynamic Titration
	Titration Type	mV titrate
Check Device: (Проверка устройства)	Titration Unit (единица измерения, в которой выражен титр титранта)	PreAdding Unit No: Titration Unit 1 Unit No: Titration 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 Titration: 10s Pre-Adding Vol: 0.0000 mL PreAdding Unit No: Titration 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&Titration: (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
	Titration (Титрант)	Titration 1 ID: M2 ²⁾ Titration 1 Conc: 0,1 mol/L
Check Result: (Проверка установок расчета результата)	Result (Результат)	Output Result: Not Print Save Result: Save Result Result Statistics: Statistics On

Select One Method: (Выбор одного метода)	Meas Unit (единица измерения)	mV/pH Unit
		Formula: Для навесок. Для оценки относительной погрешности. Расчет массы Ri: Formula: $Vep1 * Conc1 * M3^3 * 0.001$ Для оценки оСКО. Расчет поправочного коэффициента титранта Ri: Formula: $(Vep1 * Conc1 * M3^3 * 0.001) / Vsmr$ $Vsmr$ – навеска в граммах. Для аликвот. Для оценки относительной погрешности и оСКО. Расчет концентрации Ri: Formula: $(Vep1 * Conc1) / Vsmr$
Примечания: ¹⁾ М1 – 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 argentometric титрования или K ₂ Cr ₂ O ₇ для окислительно-восстановительного титрования; ²⁾ М2 – обозначение титранта (реактива), например NaOH для кислотно-основного титрования в водных средах, KOH для кислотно-основного титрования в неводных средах, AgNO ₃ для argentometric титрования или Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ для окислительно-восстановительного титрования ³⁾ М3 – 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 argentometric титрования или 294,2 для бихромата калия для окислительно-восстановительного титрования		

1. 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)	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: LED Unit
	Stirrer (мешалка)	Stirrer Type: Down Stirrer Stirrer Speed: 30
Check Method Para: (Проверка)	Prepare (подготовка)	Time Before Titrate: 10s Pre-Adding Vol: 0.0000 mL

параметров/установок метода)		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 Conc: 0.05 mol/L
Check Result: (Проверка установок расчета результата)	Result (Результат)	Output Result: Not Print Save Result: Save Result Result Statistics: Statistics On Formula: $V_{smp}/(V_{ep1} * Conc1 * K^3)$
Примечания: 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		

Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов модификаций Т-5С, Т-4С, Т-3С, Т-5V, Т-4V, Т-3V, Т-5VC

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: 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

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: 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 μ L/min
Save (Сохранить)	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: 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 μ L/min