

УТВЕРЖДАЮ

**Заместитель директора
по производственной метрологии
ФГУП "ВНИИМС"**

 **Н.В. Иванникова**



 **27 декабря** **2016 г.**

**Титраторы лабораторные полуавтоматические/автоматические
«AutoTrate»**

Методика поверки

4215-005-53132530 МП

**г. Москва
2016 г.**

Настоящая инструкция распространяется на титраторы лабораторные полуавтоматические/автоматические «AutoTrate» (далее – титраторы) ООО «СКАНЛАБ», г. Москва, и устанавливает методику их первичной и периодической поверок.

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняют операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

Наименование операции	Номер пункта методики
1 Внешний осмотр	4.1.
2 Опробование	4.2.
3 Определение метрологических характеристик	4.3.

1.2 При периодической поверке титраторов имеющих несколько режимов титрования, допускается, на основании письменного заявления владельца СИ, проводить поверку в тех режимах и диапазонах титрования в которых титратор эксплуатируется.

1.3 Если при проведении той или иной операции поверки получен отрицательный результат, дальнейшая поверка прекращается.

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки применяют следующие средства:

- буферные растворы - рабочие эталоны pH 2 разряда, ГОСТ 8.135-2004;
- стандартные образцы удельной электрической проводимости ГСО 7374-97, 7375-97;
- стандарт-титр кислоты соляной (HCl), ТУ 6-09-2540-87;
- стандарт-титр натрия борнокислого (Na₂BO₃), ТУ 6-09-2540-72;
- стандартный образец массовой доли воды в нефтепродуктах ГСО 9233-2008;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;
- спирт изопропиловый, массовая доля воды не более 0,15%, ГОСТ 9805-84;
- бромтимоловый синий, ч.д.а, ТУ 6-06-2086-77;
- термометр до 50 °С с ц.д. 0,1 °С;
- барометр с диапазоном измерений от 80 до 160 кПа с погрешностью не более ±0,200 кПа;
- весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г, ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- мешалка магнитная с комплектом тефлоновых мешальников, диапазон скорости вращения – (120-1500) об/мин;
- пипетки лабораторные стеклянные градуированные 2 класса точности вместимостью 10,0 см³, ГОСТ 29227-91;
- колбы мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности вместимостью 100 см³, ГОСТ 1770-74;
- цилиндры мерные лабораторные стеклянные 2 класса точности вместимостью 50 и 100 см³, ГОСТ 1770-74;
- жидкостной термостат, модель NT-2-04;
- стаканчики для взвешивания вместимостью 5, 10, 50, 100 см³, ГОСТ 25336-82;
- стаканы лабораторный типа В вместимостью 100, 600 см³, ГОСТ 25336-82.

2.2 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик титраторов с требуемой точностью.

3 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКА К НЕЙ

3.1 При проведении поверки соблюдают условия:

- | | |
|--|--------------|
| - температура окружающего воздуха, °С | (20±5) |
| - относительная влажность воздуха, % | от 30 до 80 |
| - атмосферное давление, кПа | от 96 до 104 |
| мм рт. ст. | 760±25; |
| - частота питания переменного тока, Гц | 50 ± 1; |
| - внешние электрические и магнитные поля, кроме земных, не должны влиять на работу титраторов. | |

3.2 Подготовительные работы выполняют в соответствии с указаниями, изложенными в РЭ титратора.

3.3 Перед началом операций по поверке титраторы промывают, заполняя и дозируя дистиллированную воду (3-5) раз в соответствии с РЭ.

3.4 Температура в процессе работы не должна изменяться более чем на 1 °С в течение 2 часов.

4 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

4.1 Внешний осмотр

При проведении внешнего осмотра устанавливают

- соответствие комплектности требованиям технической документации;
- отсутствие механических повреждений, влияющих на работоспособность титратора;
- четкость маркировки.

4.2 Опробование

При опробовании проверяют прохождение процедуры заполнения титратора и процедуры дозирования, а также работоспособность сливного клапана.

4.2.1 Прохождение процедуры заполнения титратора и дозирования

Заполняют емкость для титранта дистиллированной водой, навинчивают на горловину емкости переходную насадку соответствующего размера, присоединяют к патрубку входного клапана титратора пластиковую трубку и навинчивают титратор на емкость с переходной насадкой.

Титратор заполняют дистиллированной водой. Для этого используют режим «Промывка» в меню «Выполнить», «Дозатор». Удаляют воздух из тракта, дозируя избыток воды в отдельную приемную емкость, например, в стакан. Процедуру повторяют до полного исчезновения пузырьков.

Выдерживают титратор с набранным максимальным объемом жидкости в течение (3-5) мин, при этом:

- не должна появляться жидкость между защитной пластиковой колбой и стеклянным цилиндром;
- не должно наблюдаться движение жидкости в ту или иную сторону в сливном носике титратора.

4.2.2 Проверка работоспособности сливного клапана

Для проверки работоспособности сливного клапана дозируют дистиллированную воду из шприцевой емкости титратора таким образом, чтобы емкость осталась заполненной на одну треть от максимального объема. Вновь наполняют дистиллированной водой шприцевую камеру титратора до максимального значения объема, следя, при этом, за постоянством уровня жидкости в сливном носике титратора. Поступление воздуха через сливной носик свидетельствует о неисправности сливного клапана.

В случае неисправности сливного клапана поверку прекращают.

4.3 Определение метрологических характеристик

4.3.1 Определение относительной погрешности измерений объема дозирования титранта в диапазоне от 10 до 100 % вместимости бюретки.

Проверка проводится для объемов дозы, соответствующих 100 %, 50 % и 10 % вместимости бюретки.

Измерение объема дозирования титранта проводят весовым методом при дозировании дистиллированной воды, температура которой не должна отличаться от температуры окружающего воздуха более чем на ± 1 °С. Температуру воды измеряют с помощью термометра, полученное значение фиксируют.

4.3.1.1 Устанавливают предварительно высушенный стеклянный стаканчик с крышкой на лабораторные весы и фиксируют его массу (m_1).

Первоначально устанавливают на титраторе максимальное значение дозируемого объема, соответствующее номинальной вместимости.

4.3.1.2 Заполняют заданный объем титратора дистиллированной водой.

4.3.1.3 Аккуратно дозируют дистиллированную воду в стаканчик и закрывают его крышкой.

4.3.1.4 Измеряют массу стаканчика с водой (m_{ij}).

4.3.1.5 Рассчитывают значение массы дозированной воды (m_i) по формуле (1)

$$m_i = m_{ij} - m_1, \quad (1)$$

где m_{ij} - масса стаканчика с водой, г;

m_1 - масса сухого стаканчика, г.

4.3.1.6 Операции по 4.3.1.2-4.3.1.5 выполняют не менее 10 раз (k раз) для каждого заданного объема дозирования.

4.3.1.7 Для каждого полученного значения массы воды рассчитывают значение объема дозирования по формуле (2)

$$V_i = \frac{m_i}{\rho}, \quad (2)$$

где V_i - значение i -того объема дозирования, см³;

ρ - плотность дистиллированной воды при текущих значениях температуры (Т) и атмосферного давления (Р), г/см³.

4.3.1.8 Среднее значение объема дозирования рассчитывают по формуле (3)

$$\bar{V} = \frac{\sum_{i=1}^k V_i}{k}, \quad (3)$$

где V_i - i -тое значение объема дозирования в i -том измерении, см³;

k - число измерений (не менее 10).

4.3.1.9 Значение относительной погрешности измерений объема дозирования титранта в диапазоне от 10 до 100% вместимости бюретки рассчитывают по формуле (4), используя максимальное по отклонению от среднего значение объема дозирования (V_i)

$$\delta = \frac{V_i - V_{ном.}}{V_{ном.}} \cdot 100, \quad (4)$$

где δ – значение относительной погрешности измерений объема дозирования титранта, %;
 $V_{ном.}$ – номинальное значение дозируемого объема, см³.

4.3.1.10 Титратор считается прошедшим поверку, если полученное значение относительной погрешности измерений объема дозирования для всех заданных объемов не превышает $\pm 0,5$ %.

4.3.2 Определение абсолютной погрешности измерений pH (для титраторов, укомплектованных потенциометрическим модулем контроля титрования).

Абсолютную погрешность при измерении pH определяют путем сличения показаний прибора со значением pH буферного раствора 2-го разряда.

4.3.2.1 Подключают комбинированный pH-электрод с АТК (или pH-электрод и термодатчик) к разъему ВНС и термодатчик к разъему RCA. Переводят прибор в режим измерений pH – «pH-метр» (см. РЭ).

4.3.2.2 Проводят калибровку потенциометрического модуля по двум буферным растворам с pH 4,01 и 10,0 в соответствии с РЭ.

4.3.2.3 Для измерений pH используют буферный раствор со значением pH равным 6,86. В лабораторный стакан вместимостью 100 см³ наливают около 50 см³ буферного раствора со значением pH равным 6,86 и опускают в раствор магнитный мешалочник. В лабораторный стакан вместимостью 600 см³ наливают около 100 см³ дистиллированной воды, помещают его на магнитную мешалку, включают подогрев и периодически контролируют температуру воды при помощи термометра. При температуре около 25 °C стакан с буферным раствором и мешалочником, помещают в водяную баню (стакан с нагретой водой). Контролируют температуру буферного раствора при помощи другого аналогичного термометра. pH в данном буферном растворе измеряют при температурах буферного раствора 25,0 \pm 1,0 °C и 50,0 \pm 1,0 °C. Полученные значения $pH_{изм.}$ фиксируют.

4.3.2.4 Абсолютную погрешность потенциометрического модуля при измерении pH определяют по формуле (6)

$$\Delta_{pH} = pH_{изм.} - pH_{обр.}, \quad (6)$$

где $pH_{изм.}$ - результат измерения;

$pH_{обр.}$ - значение pH образцового буферного раствора (pH=6,86).

4.3.2.5 Титратор считается прошедшим поверку, если полученное значение абсолютной погрешности потенциометрического модуля контроля титрования при измерении pH не превышает $\pm 0,05$ pH.

4.3.3 Определение абсолютной погрешности измерений температуры (для титраторов, укомплектованных потенциометрическим модулем контроля титрования).

Абсолютную погрешность измерений температуры определяют путем сличения показаний прибора с температурой эталонного термометра, помещенного в контрольный раствор,

находящийся в лабораторном стакане, который, в свою очередь, помещен в жидкостный термостат. Поверку осуществляют в трех точках рабочего диапазона измерений температуры: 5, 45 и 90 °С.

4.3.3.1 Подключают комбинированный рН электрод, к разъему BNC и термодатчик к разъему RCA. Переводят прибор в режим измерений рН – «рН-метр». На экране отображается значение рН и температуры (см. РЭ).

4.3.3.2 Абсолютную погрешность титратора при измерении температуры определяют по формуле (7)

$$\Delta_t = t_{изм.} - t_{эт.}, \quad (7)$$

где $t_{изм.}$ - температура раствора, измеренная поверяемым измерителем, °С;

$t_{эт.}$ - температура раствора, измеренная эталонным термометром, °С.

4.3.3.3 Титратор считается прошедшим поверку, если полученное значение абсолютной погрешности потенциометрического модуля контроля титрования при измерении температуры не превышает 0,5 °С

4.3.4 Определение значений относительной погрешности измерений удельной электрической проводимости (для титраторов, укомплектованных универсальным вольт-амперометрическим/кондуктометрическим модулем контроля титрования).

Относительную погрешность измерений удельной электрической проводимости (УЭП) определяют сличением показаний прибора со значением УЭП образцового раствора (ГСО удельной электрической проводимости УЭП-1, УЭП-2, УЭП-4 и УЭП-5, №№ 7374-97 – 7378-97).

4.3.4.1 Подключают кондуктометрический датчик. Переводят прибор в режим измерений УЭП – «Кондуктометр» (см. РЭ).

4.3.4.2 Проводят калибровку титратора по двум точкам, в соответствии с разделом РЭ «Кондуктометр – Калибровка».

4.3.4.3 Измерения УЭП, с целью определения относительной погрешности, производят не менее чем в трех точках, соответствующих началу, середине и концу диапазона измерений, используя ГСО 7374-97 – 7378-97. Начинают с раствора с наименьшим значением УЭП.

4.3.4.4 В лабораторный стакан вместимостью 100 см³ наливают около 50 см³ раствора ГСО и опускают в раствор магнитный мешальник. В лабораторный стакан вместимостью 600 см³ наливают около 100 см³ дистиллированной воды, помещают его на магнитную мешалку, включают подогрев и периодически контролируют температуру воды при помощи термометра. При температуре около 25 °С стакан с раствором ГСО и мешальником, помещают в водяную баню (стакан с нагретой водой). Контролируют температуру раствора ГСО при помощи другого аналогичного термометра. УЭП данного раствора ГСО измеряют при температуре раствора 25,0±1,0 °С. Полученные значения X_i фиксируют.

4.3.4.5 Среднее значение УЭП рассчитывают по формуле (8)

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^k X_i}{k}, \quad (8)$$

где X_i - i -тое измеренное значение УЭП, мСм/см;

k - число измерений (не менее 10).

4.3.4.6 Относительную погрешность измерений УЭП рассчитывают по формуле (9), используя максимальное по отклонению от среднего значение УЭП

$$\delta = \frac{X_i - X_{ном.}}{X_{ном.}} \cdot 100, \quad (9)$$

где δ - значение относительной погрешности измерений УЭП, %;
 $X_{ном.}$ - номинальное значение УЭП, мСм/см.

4.3.4.7 Повторяют операции по 4.3.4.4-4.3.4.6, используя другие ГСО УЭП (п.4.3.4.3).

4.3.4.8 Титратор считается прошедшим поверку, если полученное значение относительной погрешности измерений удельной электрической проводимости (УЭП) для всех заданных значений не превышает ± 5 %.

4.3.5 Определение относительной погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического потенциометрического титрования титратора-ми, укомплектованными потенциометрическим модулем контроля титрования.

Определение относительной погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества проводят при титровании 0,01н раствора соляной кислоты (рабочий раствор № 1) раствором натрия борнокислого (рабочий раствор № 2). Приготовление рабочих растворов № 1 и № 2 описано в приложении А.

4.3.5.1 Подготавливают титратор к работе в соответствии с указаниями РЭ раздела «рН титрование до точки эквивалентности», в том числе:

- подключают потенциометрический модуль контроля титрования для модели AutoTrate 02 или выбирают в меню «рН титрование» для модели AutoTrate 03;
- подключают комбинированный рН-электрод с АТК (или рН-электрод и термодатчик);
- заполняют емкость титрантом (рабочим раствором № 2), промывают титратор согласно процедуре, описанной в РЭ;
- калибруют титратор по трём точкам в диапазоне рН (4,00-10,01) в соответствии с указаниями РЭ раздела «Калибровка потенциометрического модуля контроля титрования».

4.3.5.2 Переключают титратор в режим «Титрование до точки эквивалентности»; задают следующие параметры автоматического титрования.

Для бюреток вместимостью 5 и 10 см³.

Метод: «Поверка».

Начальный объем: 1,00 см³.

Максимальный объем: 5,00 см³;

Для бюреток вместимостью 20, 30 и 50 см³.

Метод: «Поверка».

Начальный объем: 5,00 см³.

Максимальный объем: 15,00 см³;

4.3.5.3 Устанавливают лабораторный стакан на магнитную мешалку, мерным цилиндром вместимостью 50 см³ приливают в стакан 40 см³ дистиллированной воды, погружают в стакан магнитный мешалник и включают перемешивание.

4.3.5.4 Пипеткой вместимостью 10 см³ приливают в стакан 10 см³ рабочего раствора № 1, содержимое стакана перемешивают в течение не менее 30 с.

Пункты 4.3.5.3 и 4.3.5.4 выполняют для дозирующих модулей (бюреток) вместимостью 20, 30 и 50 см³. Для бюреток вместимостью 5 и 10 см³ необходимо уменьшить объем дистиллированной воды до 10 см³, объем рабочего раствора № 1 до 2,5 см³.

4.3.5.5 Погружают комбинированный рН-электрод с АТК (или рН-электрод и термодатчик) в стакан таким образом, чтобы электрод и термокомпенсатор были покрыты жидкостью не менее чем на 4 см. Проводят автоматическое титрование при заданных параметрах. Полученный результат фиксируют.

4.3.5.6 Проводят не менее 10 титрований в соответствии с 4.3.5.3 -4.3.5.5.

4.3.5.7 Для каждого титрования рассчитывают молярную концентрацию определяемого вещества по формуле (10)

$$C_{M_i} = \frac{V_i \cdot C_{Нтитр.} \cdot f_{эkv.титр.}}{V_{обр}}, \quad (10)$$

где V_i - i -тое измеренное значение объема титранта, пошедшего на титрование, см³;
 $C_{Нтитр.}$ - нормальная концентрация титранта (0,010 г-эkv/дм³);
 $f_{эkv.титр.}$ - фактор эквивалентности кислотно-основного титрования (в данном случае равен 1);
 $V_{обр}$ - объём образца взятого на титрование с учетом разбавления, см³, $V_{обр} = 50$ см³.

4.3.5.8 Среднее значение молярной концентрации определяемого вещества $\overline{C_M}$, определяют по формуле (11)

$$\overline{C_M} = \frac{\sum_{i=k}^k C_{M_i}}{k}, \quad (11)$$

где C_{M_i} - молярная концентрацию определяемого вещества, рассчитанная по формуле (10) для каждого из i -того титрования, моль/дм³;

k - число титрований (не менее 10).

4.3.5.9 Относительную погрешность измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического титрования для титраторов, укомплектованных потенциометрическим модулем контроля титрования, определяют по формуле (12)

$$\delta = \frac{C_{M_i} - C_{M_p}}{C_{M_p}} \cdot 100, \quad (12)$$

где δ - значение относительной погрешности титрования, %;

C_{M_i} - максимальное из серии экспериментов значение молярной концентрации определяемого вещества, рассчитанное по формуле (10), моль/дм³;

C_{M_p} - расчетная молярная концентрация определяемого вещества в указанных условиях титрования, моль/дм³, $C_{M_p} = 0,002$ моль/дм³.

4.3.5.10 Титратор, укомплектованный потенциометрическим модулем контроля титрования, считается прошедшим поверку, если полученное значение относительной погрешности при измерении молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического титрования не превышает $\pm 2\%$.

4.3.6 Определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) случайной составляющей погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического потенциометрического титрования для титраторов, укомплектованных потенциометрическим модулем контроля титрования.

4.3.6.1 Относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО) случайной составляющей погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества рассчитывают по формуле (13) с использованием данных, полученных по п. 4.3.5.

$$\sigma = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=k}^k (C_{M_i} - \overline{C_M})^2}{k-1}}}{\overline{C_M}} \cdot 100, \quad (13)$$

где σ - относительное среднеквадратическое отклонение результатов измерений молярной концентрации определяемого вещества, %;

C_{M_i} - значение молярной концентрации определяемого вещества, полученное для каждого i -того титрования, моль/дм³;

k - число титрований (не менее 10).

$\overline{C_M}$ - среднее значение молярной концентрации определяемого вещества, моль/дм³, (см. 4.3.5.8).

4.3.6.2 Титратор, укомплектованный потенциометрическим модулем контроля титрования, считается прошедшим поверку, если полученное значение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) не превышает 0,5 %.

4.3.7 Определение относительной погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического кондуктометрического титрования для титраторов, укомплектованных универсальным вольт-амперометрическим/кондуктометрическим модулем контроля титрования.

Определение относительной погрешности результатов измерений молярной концентрации определяемого вещества проводят при титровании 0,01н раствора хлорида натрия (рабочий раствор № 3) раствором азотнокислого серебра (рабочий раствор № 4). Методика приготовления рабочих растворов № 3 и № 4 приведена в приложении А.

4.3.7.1 Подготавливают титратор к работе в соответствии с указаниями РЭ раздела «Кондуктометрическое титрование до точки эквивалентности», в том числе:

- подключают универсальный вольтамперометрический/кондуктометрический модуль контроля титрования для модели AutoTrate 02 или выбирают в меню «кондуктометрическое титрование» для модели AutoTrate 03;

- подключают кондуктометрический датчик с АТК;

- заполняют емкость титрантом (рабочим раствором № 4), промывают титратор согласно процедуре, описанной в РЭ;

- калибруют титратор по двум точкам в начале и конце диапазона УЭП в соответствии с указаниями РЭ раздела «Калибровка универсального вольтамперометрического/ кондуктометрического модуля контроля титрования».

4.3.7.2 Переключают титратор в режим «Титрование до точки эквивалентности»; задают следующие параметры автоматического титрования.

Для бюреток вместимостью 5 и 10 см³.

Метод: «Поверка».

Начальный объем: 1,00 см³.

Максимальный объем: 5,00 см³.

Для бюреток вместимостью 20, 30 и 50 см³.

Метод: «Поверка».

Начальный объем: 5,00 см³.

Максимальный объем: 15,00 см³.

4.3.7.3 Устанавливают лабораторный стакан на магнитную мешалку, мерным цилиндром вместимостью 50 см³ приливают в стакан 40 см³ дистиллированной воды, погружают в стакан магнитный мешалник и включают перемешивание.

4.3.7.4 Пипеткой вместимостью 10 см³ приливают в стакан 10 см³ рабочего раствора № 3, содержимое стакана перемешивают не менее 30 с.

Пункты 4.3.7.3 и 4.3.7.4 выполняются для дозирующих модулей (бюреток) вместимостью 20, 30 и 50 см³. Для бюреток вместимостью 5 и 10 см³ необходимо уменьшить объем дистиллированной воды до 10 см³, объем рабочего раствора № 3 до 2,5 мл.

4.3.7.5 Погружают кондуктометрический датчик с АТК в стакан таким образом, чтобы датчик был покрыт жидкостью не менее чем на 4 см. Проводят автоматическое титрование при заданных параметрах. Полученный результат фиксируют.

4.3.7.6 Проводят не менее 10 титрований в соответствии с 4.3.7.3 -4.3.7.6.

4.3.7.7 Для каждого титрования рассчитывают молярную концентрацию определяемого вещества по формуле (10).

4.3.7.8 Среднее значение молярной концентрации определяемого вещества $\overline{C_M}$, определяют по формуле (11).

4.3.7.9 Относительную погрешность измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического титрования для титраторов, укомплектованных универсальным вольт-амперометрическим/ кондуктометрическим модулем контроля титрования, определяют по формуле (12).

4.3.7.10 Титратор, укомплектованный универсальным вольт-амперометрическим/ кондуктометрическим модулем контроля титрования, считается прошедшим поверку, если полученное значение относительной погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического титрования не превышает $\pm 2\%$.

4.3.8 Определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) случайной составляющей погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического кондуктометрического титрования для титраторов, укомплектованных универсальным вольт-амперометрическим/кондуктометрическим модулем контроля титрования.

4.3.8.1 Относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО) случайной составляющей погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества рассчитывают по формуле (13) с использованием данных, полученных по 4.3.7.

4.3.8.2 Титратор, укомплектованный универсальным вольт-амперометрическим/кондуктометрическим модулем контроля титрования, считается прошедшим поверку, если полученное значение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) не превышает 0,5 %.

4.3.9 Определение относительной погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического фотометрического титрования для титраторов, укомплектованных фотометрическим модулем контроля титрования.

Определение относительной погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества проводят при титровании 0,01н раствора соляной кислоты (рабочий раствор № 5) раствором натрия борнокислого (рабочий раствор № 2) в присутствии бромтимолового синего в качестве цветного индикатора. Приготовление рабочих растворов № 2 и № 5 описано в приложении А.

4.3.9.1 Подготавливают титратор к работе в соответствии с указаниями РЭ раздела «Фотометрическое титрование до конечного цвета», в том числе:

- подключают фотометрический модуль контроля титрования для модели AutoTrate 02 или выбирают в меню «Фото титрование» для модели AutoTrate 03;

- подключают фотометрический датчик;

- заполняют емкость титрантом (рабочим раствором № 2), промывают титратор согласно процедуре, описанной в РЭ;

- руководствуясь разделом РЭ «Фотометрическое титрование до конечного цвета» проводят установку базовой линии и калибровку фото-датчика («Обучение конечному цвету»).

4.3.9.2 Переключают титратор в режим «Титрование до конечного цвета»; задают следующие параметры автоматического титрования.

Для бюреток вместимостью 5 и 10 см³.

Метод: «Поверка».

Начальный объем: 1,00 см³.

Максимальный объем: 5,00 см³.

Для бюреток вместимостью 20, 30 и 50 см³.

Метод: «Поверка».

Начальный объем: 5,00 см³.

Максимальный объем: 15,00 см³.

4.3.9.3 Устанавливают лабораторный стакан на магнитную мешалку, мерным цилиндром вместимостью 50 см³ приливают в стакан 40 см³ дистиллированной воды, погружают в стакан магнитный мешалочник и включают перемешивание.

4.3.9.4 Пипеткой вместимостью 10 см³ приливают в стакан 10 см³ рабочего раствора № 5, содержимое стакана перемешивают в течение не менее 30 с.

Пункты 4.3.10.3 и 4.3.10.4 выполняются для дозирующих модулей (бюреток) вместимостью 20, 30 и 50 см³. Для бюреток вместимостью 5 и 10 см³ необходимо уменьшить объем дистиллированной воды до 10 см³, объем рабочего раствора № 5 до 2,5 мл.

4.3.9.5 Закрепляют фотометрический датчик над стаканом, не погружая датчик в раствор. Проводят автоматическое титрование при заданных параметрах. Полученный результат фиксируют.

4.3.9.6 Проводят не менее 10 титрований в соответствии с 4.3.9.3 - 4.3.9.6.

4.3.9.7 Для каждого титрования рассчитывают молярную концентрацию определяемого вещества по формуле (10).

4.3.9.8 Среднее значение молярной концентрации определяемого вещества \overline{C}_M , рассчитывают по формуле (11).

4.3.9.9 Относительную погрешность результатов измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического титрования для титраторов, укомплектованных фотометрическим модулем контроля титрования, определяют по формуле (12).

4.3.9.10 Титратор, укомплектованный фотометрическим модулем контроля титрования, считается прошедшим поверку, если полученное значение относительной погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического титрования не превышает $\pm 2\%$.

4.3.10 Определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) случайной составляющей погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического фотометрического титрования для титраторов, укомплектованных фотометрическим модулем контроля титрования.

4.3.10.1 Относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО) результатов измерений молярной концентрации определяемого вещества рассчитывают по формуле (13) с использованием данных, полученных по п. 4.3.9.

4.3.10.2 Титратор, укомплектованный фотометрическим модулем контроля титрования, считается прошедшим поверку, если полученное значение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) не превышает 0,5 %.

4.3.11 Определение относительной погрешности измерений массовой доли воды в режиме автоматического титрования по методу К.Фишера для титраторов, укомплектованных универсальным вольт-амперометрическим/кондуктометрическим модулем контроля титрования.

Определение относительной погрешности при измерении массовой доли воды проводят при титровании водных растворов спирта (рабочий раствор № 6) реактивом для титрования по К.Фишеру. Приготовление рабочего раствора № 6 описано в приложении А.

4.3.11.1 Подготавливают титратор: универсальный вольт-амперометрический/кондуктометрический модуль контроля титрования для модели AutoTrate 02 и/или выбирают в меню «Волюметрическое титрование» для модели AutoTrate 03, подключают ячейку для титрования по К.Фишеру (волюметрического).

4.3.11.1.1 При проведении волюметрического титрования, заполняют емкость титрантом (реактивом К.Фишера), промывают титратор согласно процедуре, описанной в РЭ.

4.3.11.1.2 Определяют титр реактива К.Фишера (см. РЭ титратора, раздел меню «Волюметрическое титрование», «Стандартизация»).

4.3.11.1.3 Переключают титратор в режим «Титрование до точки эквивалентности»; задают следующие параметры автоматического титрования.

Метод: «Поверка».

4.3.11.1.4 Устанавливают измерительную ячейку на магнитную мешалку, сухим мерным цилиндром вместимостью 50 см³ приливают в ячейку 10-15 см³ контрольного водно-спиртового раствора (рабочий раствор № 6).

4.3.11.1.5 Проводят автоматическое титрование при заданных параметрах. Полученный результат фиксируют.

4.3.11.1.6 Проводят не менее 6 измерений, используя контрольные водно-спиртовые растворы с массовой долей воды 0,5 % и 5 % (см. Приложение А, рабочий раствор № 6) по п. 4.3.11.1.

4.3.11.1.7 Для каждого титрования рассчитывают массу воды X_i (14)

$$X_i = T \cdot V_i, \quad (14)$$

где V_i - i -тое измеренное значение объема титранта, попавшего на титрование, см³;

T - титр реактива Фишера, г/см³.

4.3.11.2 Подготавливают титратор: универсальный вольт-амперометрический/кондуктометрический модуль контроля титрования для модели AutoTrate 02 или выбирают в меню «Кулонометрическое титрование» для модели AutoTrate 03, подключают ячейку для титрования по К.Фишеру (кулонометрическую).

4.3.11.2.1 Заполняют емкости в ячейке анодным и катодным растворами для кулонометрического титрования по К.Фишеру (см. РЭ).

4.3.11.2.2 Устанавливают измерительную ячейку на магнитную мешалку, проводят предтитрование (чтобы удалить влагу, содержащуюся в сосуде для титрования). Меню «Кулонометрическое титрование» - Старт «Предтитрование».

4.3.11.2.3 Переключают титратор в режим «Титрование до точки эквивалентности»; задают следующие параметры автоматического титрования:

Метод: «Поверка».

4.3.11.2.4 Вводят в основную емкость 0,5 см³ контрольного водно-спиртового раствора (рабочий раствор № 6)

4.3.11.2.5 Проводят автоматическое титрование при заданных параметрах. Полученный результат фиксируют. Результат отображается в г (масса воды в образце) - X_i .

4.3.11.2.6 Проводят не менее 6 измерений, используя контрольные водно-спиртовые растворы с массовой долей воды 0,01 % и 0,05 % (см. Приложение А, рабочий раствор № 6)) по п.4.3.11.2.

4.3.11.3 Среднее значение массы воды \bar{X} , рассчитывают по формуле (15)

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^k X_i}{k}, \quad (15)$$

где X_i - масса воды (г) рассчитанная по формуле (14) для каждого из i -того титрования (при волюметрическом титровании) или выводится в качестве результата титрования (при кулонометрическом титровании).

k - число титрований (не менее 6).

4.3.11.4 Относительную погрешность измерений массы воды в режиме автоматического титрования по методу Карла Фишера для титраторов, укомплектованных универсальным вольт-амперометрическим/кондуктометрическим модулем, рассчитывают по формуле (16)

$$\delta = \frac{X_i - X_p}{X_p} \cdot 100, \quad (16)$$

где δ - значение относительной погрешности результатов титрования, %;

X_i - максимальное из серии экспериментов значение массы воды, рассчитанное по формуле (14) или полученное в качестве результата, г;

X_p - расчетная масса воды, г.

4.3.11.5 Титратор, укомплектованный универсальным вольт-амперометрическим/кондуктометрическим модулем контроля титрования, считается прошедшим поверку, если полученное значение относительной погрешности результатов измерений массы воды в режиме автоматического титрования по методу К.Фишера не превышает ± 3 %.

4.3.12 Определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) случайной составляющей погрешности измерений массы воды в режиме автоматического титрования по методу Карла Фишера для титраторов, укомплектованных универсальным вольт-амперометрическим/кондуктометрическим модулем контроля титрования.

4.3.12.1 Относительное среднеквадратическое отклонение (ОСКО) случайной составляющей погрешности рассчитывают по формуле (17) с использованием данных, полученных по п. 4.3.11

$$\sigma = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=k}^k (X_i - \bar{X})^2}{k-1}}}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (17)$$

где σ - относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений массы воды, %;

X_i - значение массы воды, полученное для каждого i -того титрования, г;

k - число титрований (не менее 6).

\bar{X} - среднее значение массы воды, г, (см. 4.3.11.3).

4.3.12.2 Титратор, укомплектованный универсальным вольт-амперметрическим/кондуктометрическим модулем контроля титрования, считается прошедшим поверку, если полученное значение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) результатов измерения массы воды в режиме автоматического титрования по методу К.Фишера не превышает 1,5 %.

5 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

5.1 Результаты поверки титратора заносят в протокол (приложение Б).

5.2 Сведения о первичной поверке заносят в соответствующий раздел Паспорта на титраторы.

5.3. Положительные результаты периодической поверки титратора оформляют выдачей Свидетельства о поверке в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

5.4. На титратор, не удовлетворяющий требованиям настоящей методики поверки выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Порядком проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке (утв. приказом Министерства промышленности и торговли РФ от 2 июля 2015 г. № 1815).

Начальник отдела ФГУП "ВНИИМС"



С.В. Вихрова

Начальник сектора ФГУП "ВНИИМС", к.х.н.



О.Л. Рутенберг

Методика приготовления растворов

1 Приготовление основных растворов №№ 1, 2, 3, 4 и 5.

1.1 Основной раствор № 1 готовят в соответствии с ГОСТ 25794.1-83 из соляной кислоты HCl (ГОСТ 3118-77) или используя стандарт-титр соляной кислоты HCl (ТУ 6-09-2540-87). Нормальная концентрация соляной кислоты в основном растворе № 1 – 0,100н

1.2 В качестве основного раствора № 2 используют стандарт-титра натрия борнокислого NaBO₃ (ТУ 6-09-2540-87). Нормальная концентрация натрия борнокислого в основном растворе № 2 - 0,100н.

1.3 В качестве основного раствора № 3 используют стандарт-титра хлорида натрия NaCl (ТУ 6-09-2540-87). Нормальная концентрация хлорида натрия в основном растворе № 3 - 0,100н.

1.4 Основной раствор № 4 готовят в соответствии с ГОСТ 25794.3-83 из азотнокислого серебра AgNO₃ (ГОСТ 1277-75) или используя стандарт-титр азотнокислого серебра AgNO₃ (ТУ 2642-001-33813273-97). Нормальная концентрация азотнокислого серебра в основном растворе № 4 – 0,100н

1.5. Основной раствор № 5 готовят в соответствии с ГОСТ 4919.1-77 из бромтимолового синего (ТУ 6-09-5423-90), этилового спирта (ГОСТ 18300-87) и дистиллированной воды. Массовая концентрация бромтимолового синего в основном растворе № 5 - 0.1%.

Срок хранения основных растворов №№ 1-5 в герметично закрытой стеклянной посуде при комнатной температуре – не более 30 дней.

2 Приготовление рабочих растворов №№ 1, 2, 3, 4, 5 и 6

2.1 Приготовление рабочего раствора № 1 с нормальной концентрацией соляной кислоты 0,01н

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вместимостью 100 см³ помещают 100 см³ основного раствора № 1, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, и раствор тщательно перемешивают.

2.2 Приготовление рабочего раствора № 2 с нормальной концентрацией натрия борнокислого 0,01н

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вместимостью 100 см³ помещают 100 см³ основного раствора № 2, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, и раствор тщательно перемешивают.

2.3 Приготовление рабочего раствора № 3 с нормальной концентрацией хлорида натрия 0,01н

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вместимостью 100 см³ помещают 100 см³ основного раствора № 3, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, и раствор тщательно перемешивают.

2.4 Приготовление рабочего раствора № 4 с нормальной концентрацией азотнокислого серебра 0,01н

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ цилиндром вместимостью 100 см³ помещают 100 см³ основного раствора № 4, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки, и раствор тщательно перемешивают.

Срок хранения рабочих растворов №№ 1 - 4 в герметично закрытой стеклянной посуде при комнатной температуре – не более 7 дней.

2.5 Приготовление рабочего раствора № 5.

В коническую колбу вместимостью 500 см³ цилиндром вместимостью 1000 см³ помещают 500 см³ рабочего раствора № 1. При помощи мерной стеклянной лабораторной градуированные пипетки 2 класса точности вместимостью 10,0 см³ по ГОСТ 29227-91 к раствору в колбе добавляют 1,0 см³ основного раствора № 5 и тщательно перемешивают содержимое колбы.

Срок хранения рабочего растворов № 5 в герметично закрытой стеклянной посуде при комнатной температуре – не более 7 дней.

2.6 Приготовление рабочего раствора № 6 (приготовление водно-спиртовых растворов)

2.6.1. Средства измерений, посуда, реактивы

- спирт изопропиловый, масс.доля воды не более 0,15 %, ГОСТ 9805-84;
- спирт изобутиловый, масс.доля воды не более 0,1 %, ГОСТ 9536-79;
- спирт бутиловый нормальный, масс.доля воды не более 0,1%, ГОСТ 5208-81;
- вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;
- весы лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г, ГОСТ OIML R 76-1-2011;
- колба 2-25-2, ГОСТ 1770-74;
- шприцы медицинские, ГОСТ 22967 91.

2.6.2. Приготовление растворов

Для приготовления контрольных растворов с массовой долей воды в спирте используют какой-либо спирт из перечисленных в разделе 2.6.1 и дистиллированную воду.

Определяют титрованием или другим способом массовую долю воды в исходном спирте (с, %).

Исходный спирт в количестве примерно (10 - 15) г помещают в предварительно взвешенную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 мл. Массу спирта рассчитывают по разности масс заполненной и пустой колбы.

Рассчитывают количество добавляемой воды для получения растворов с массовой долей воды 0,01 %, 0,05 %, 0,5 %; 5 % по формуле (1а)

$$X_{Pm} = \frac{a \cdot c + m_{H_2O}}{a + m_{H_2O}} \cdot 100 \quad (1a),$$

где X_{Pm} - массовая доля воды в спиртовом растворе, %;

a - масса спирта, взятая для приготовления растворов, г;

c - массовая доля воды в исходном спирте, %;

m_{H_2O} - масса добавленной воды, г.

2.6.3 Добавляют рассчитанное количество воды во взвешенную колбу со спиртом и взвешивают. Массу воды рассчитывают по разности масс колбы с водой и без нее. Массовую долю воды в растворах рассчитывают по формуле (1а).

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

Протокол поверки № _____ от _____ 20 _____ г.

Титратора серии «AutoTrate» _____ тип _____
 № _____, выпускаемого ООО «Сканлаб», _____

принадлежащего _____
 (название организации, адрес)

1. Условия поверки _____
 2. Средства поверки _____

(тип и номер набора средств поверки, погрешность поверки)

3. Внешний осмотр _____

4. Результаты опробования _____

5. Определение метрологических характеристик _____

Тип титратора	Дискретность отсчета объема титранта, см ³	Относительная погрешность измерений объема дозирования титранта в диапазоне от 10 до 100% вмести объема бюретки, %	Относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) результатов измерений объема дозирования, %	Относительная погрешность при измерении молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического титрования для титраторов «Auto Trate-02»	Относительное среднее квадратическое отклонение (ОСКО) случайной составляющей погрешности измерений молярной концентрации определяемого вещества в режиме автоматического титрования для титраторов «Auto Trate-02»

Заключение по результатам поверки: титратор _____ серии _____

_____ признан годным (непригодным) к применению
 (ненужное вычеркнуть)

(указать причину)

Выдано свидетельство № _____ от _____ 20 _____ г.

Проверку проводил _____ (подпись) _____ (расшифровка подписи)