

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ»
(ФГУП «УНИИМ»)**

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФГУП «УНИИМ»



С.В. Медведевских

2019 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Титраторы Metrohm Eco Titrator

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 108-241-2019

Екатеринбург

2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА** ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ** Медведевских М.Ю.
- 3 УТВЕРЖДЕНА** директором ФГУП «УНИИМ» в декабре 2019 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1	ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ	4
2	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
3	ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ	5
4	СРЕДСТВА ПОВЕРКИ	5
5	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ	7
6	УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ И ПОДГОТОВКИ К НЕЙ	7
7	ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ	7
8	ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ	7
	8.1 ВНЕШНИЙ ОСМОТР.....	7
	8.2 ОПРОБОВАНИЕ.....	7
	8.3 ПРОВЕРКА МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК.....	8
9	ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ	13

Дата введения: декабрь 2019 г.

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на титраторы Metrohm Eco Titrator (далее - титраторы) производства фирмы «Metrohm AG», Швейцария и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

Поверка титраторов должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики. Интервал между поверками – один год.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минпромторга России N 1815 от 02.07.2015 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минтруда России №328н от 24.07.2013 «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

ГОСТ 12.2.007.0–75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ R OIML 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 8.120-2014 Государственная система единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений pH

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3773-72 Реактивы. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4208-72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 10521-78 Реактивы. Кислота бензойная. Технические условия

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1.

Общие требования.

3 Операции поверки

3.1 При поверке должны быть выполнены операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1 – Операции поверки

Наименование операции	Номер пункта методики поверки	Обязательность проведения операций при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	8.1	да	да
2 Опробование	8.2	да	да
3 Проверка метрологических характеристик	8.3		
3.1 Проверка абсолютной погрешности измерений рН	8.3.1	да	да
3.2 Проверка относительного среднего квадратического отклонения результатов титрования	8.3.2	да	да
3.3 Проверка относительной погрешности измерений массовой доли ионов и веществ в пробе	8.3.3	да	да
3.4 Проверка диапазонов измерений рН, массовой доли ионов и веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала	8.3.4	да	нет

3.2 В случае невыполнения требований хотя бы к одной из операций поверка прекращается, титратор бракуется.

3.3 Допускается проведение поверки для меньшего числа измеряемых величин (в зависимости от комплектации титраторов) в соответствии с заявлением владельца, с обязательным указанием в свидетельстве о поверке информации об объеме проведенной поверки.

4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- рабочие эталоны pH 2-го разряда - буферные растворы по ГОСТ 8.120-2014;
- весы неавтоматического действия I специального класса точности по ГОСТ R OIML 76-1-2011;
- пипетки 1-1-2-0,5 (1, 2, 5, 10) по ГОСТ 29227-91;
- колбы мерные 2-100 (25, 50)-2 по ГОСТ 1770-74;
- стандартный образец состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 с диапазоном аттестованных значений от 0,099 до 0,110 моль/дм³ и границами относительной погрешности измерений $\pm 0,05$ % при $P=0,95$;
- стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na₂CO₃ СО УНИИМ) ГСО 10450-2014 с диапазоном аттестованных значений от 99,950 до 100,00 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;
- бензойная кислота (чистота не ниже чем «ХЧ») по ГОСТ 10521-78;
- стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81 с диапазоном аттестованных значений от 99,950 до 100,00 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;
- стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81 с диапазоном аттестованных значений от 99,950 до 100,00 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;
- стандартный образец состава трилона Б 1-го разряда ГСО 2960-84 с диапазоном аттестованных значений от 99,70 до 100,0 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;
- стандартный образец состава натрия хлористого 1-го разряда ГСО 4391-88 с диапазоном аттестованных значений от 99,900 до 100,000 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;
- стандартный образец состава калия хлористого ГСО 9969-2011 с диапазоном аттестованных значений от 99,500 до 100,000 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;
- стандартный образец жесткости воды (комплект 36 Ж) ГСО 9914-2011 с диапазоном аттестованных значений от 95 до 1393 г/дм³ и относительной погрешностью аттестованного значения ± 1 % при $P=0,95$;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2 Допускается применение других средств поверки, обеспечивающих требуемую точность и диапазоны измерений.

5 Требования безопасности

При проведении поверки должны быть соблюдены «Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок», утвержденные Приказом Минтруда России №328н от 24 июля 2013 г., требования ГОСТ 12.2.007.0. Для выполнения измерений допускаются лица, прошедшие инструктаж и обученные работе с титратором.

6 Условия поверки и подготовки к ней

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия, если иные не оговорены особо:

- температура окружающего воздуха, °С от 18 до 25;
- относительная влажность воздуха, % от 20 до 80.

7 Подготовка к поверке

Титратор подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее - РЭ).

Стандартные образцы, используемые при поверке, подготовить к работе в соответствии с паспортом.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре установить:

- отсутствие видимых повреждений титратора;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 Опробование.

8.2.1 Включить титратор и запустить пробную процедуру измерения pH. Убедиться, что титратор функционирует и результаты измерения выводятся на экран сенсорной панели.

8.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО титратора. При включении прибора на сенсорной панели в соответствующем разделе (меню «Система», подменю «Сведения») отображаются его идентификационные данные – номер версии ПО. Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Eco Titrator
Номер версии ПО	не ниже 5.71008.0010
Цифровой идентификатор ПО	-

8.3 Проверка метрологических характеристик

8.3.1 Проверка абсолютной погрешности измерений pH

8.3.1.1 Для проверки абсолютной погрешности измерений pH использовать:

- рабочие эталоны pH 2-го разряда - буферные растворы по ГОСТ 8.120-2014.

8.3.1.2 Установить на титраторе режим измерений pH.

Провести измерения pH трех буферных растворов, воспроизводящих значения начала, середины и конца диапазона. Измерения повторить не менее трех раз ($n \geq 3$) на каждом буферном растворе.

8.3.1.3 Абсолютную погрешность измерений pH Δ_{pHj} для каждого значения pH рассчитать по формуле

$$\Delta_{pHj} = pH_{(изм)ij} - pH_{этj}, \quad (1)$$

где $pH_{(изм)ij}$ - i-ое измеренное значение pH в j точке;

$pH_{этj}$ - j-ое значение pH, воспроизведенное буферным раствором – рабочим эталоном pH при 25 °С.

Полученные значения абсолютных погрешностей измерений pH должны соответствовать требованиям таблицы 3.

Таблица 3 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений pH в комплекте с электродом	от 0 до 14
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH в комплекте с электродом	$\pm 0,05$
Диапазон измерений массовой доли ионов и веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала, %	от 0,0001 до 100
Пределы допускаемой относительной погрешности массовой доли ионов и веществ в пробе*, %	$\pm 3,0$
Предел допускаемого относительного среднего квадратического отклонения результатов титрований, %	1,5

* Установлено для ГСО состава раствора соляной кислоты

8.3.2 Проверка относительного среднего квадратического отклонения результатов титрования

8.3.2.1 Для проверки относительного среднего квадратического отклонения результатов кислотно-основного титрования в водной и неводной среде, аргентометрического, окислительно-восстановительного, фотометрического титрования использовать (см. таблицу 3):

- стандартный образец состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 с диапазоном аттестованных значений от 0,099 до 0,110 моль/дм³ и границами относительной погрешности измерений $\pm 0,05$ % при $P=0,95$;

- стандартный образец массовой доли карбоната натрия в карбонате натрия высокой чистоты (Na₂CO₃ СО УНИИМ) ГСО 10450-2014 с диапазоном аттестованных значений от 99,950 до 100,000 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;

- бензойная кислота (чистота не ниже чем «ХЧ»);

- стандартный образец состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81 с диапазоном аттестованных значений от 99,950 до 100,000 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;

- стандартный образец состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81 с диапазоном аттестованных значений от 99,950 до 100,00 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;

- стандартный образец состава натрия хлористого 1-го разряда ГСО 4391-88 84 с диапазоном аттестованных значений от 99,900 до 100,000 % и с границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;

- стандартный образец состава калия хлористого ГСО 9969-2011 с диапазоном аттестованных значений от 99,500 до 100,000 % и границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;

- стандартный образец жесткости воды (комплект 36 Ж) ГСО 9914-2011 с диапазоном аттестованных значений от 95 до 1393 г/дм³ и относительной погрешностью аттестованного значения ± 1 % при $P=0,95$;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

- весы неавтоматического действия I специального класса точности по ГОСТ R OIML 76-1-2011;

В стакан для титрования пипеткой добавляют 10 см³ раствора определяемого стандартного образца или навеску определяемого стандартного образца (калия фталевокислого кислого от 0,07 до 0,09 г, бензойной кислоты от 0,07 до 0,12 г, хлорида натрия или калия от 0,03 до 0,05 г, дихромата калия от 0,025 до 0,04 г, карбоната натрия от 0,07 до 0,12 г) взятую с точностью до 0,0002 г, доливают дистиллированной воды или изопропиловым спиртом до 50 см³ и титруют до точки эквивалентности. При проведении окислительно-восстановительного и аргентометрического титрования каждая проба подкисляется путем добавления 3 см³ раствора серной или азотной кислоты 1:4, соответственно.

Проводят серию не менее чем из 5 измерений в соответствии с таблицей 4. Результат записывают с точностью до четвертого знака. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство.

Таблица 4 – Виды титрований и применяемые стандартные образцы и титранты

№	Вид титрования	Стандартный образец	Титрант
1	Кислотно-основное титрование в водной среде	Навеска карбоната натрия массой от 0,07 до 0,12 г (ГСО 10450-2014)	0,1 н раствор соляной кислоты (ГСО 9654-2010)
2	Кислотно-основное титрование в неводной среде	Навеска бензойной кислоты массой от 0,07 до 0,12 г	0,1 н раствор гидроксида натрия в воде дистиллированной или спирте изопропиловом
3	Аргентометрическое титрование в водных средах (осадительное титрование)	Навеска хлорида натрия или калия массой от 0,03 до 0,05 г (ГСО 4391-88 или ГСО 9969-2011)	0,1 н раствор нитрата серебра
4	Окислительно-восстановительное титрование	Навеска дихромата калия массой от 0,025 до 0,04 г (ГСО 2215-81)	Раствор аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора)
5	Фотометрическое титрование	Стандартный образец жесткости воды (комплект 36 Ж) (ГСО 9914-2011) Объем аликвоты 10 см ³	Раствор трилона Б (ГСО 2960-84)

Относительное среднее квадратическое отклонение (S) титрования рассчитывается по формуле

$$S = \frac{1}{\bar{R}} \cdot \sqrt{\frac{\sum (R_i - \bar{R})^2}{n-1}} \cdot 100, \quad (2)$$

где R_i - результат i-го титрования в серии, см³ для растворов или г, для навесок;

\bar{R} - среднеарифметическое для серии титрований, см³.

Полученные значения относительного среднего квадратического титрования должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.2.2 Для проверки относительного среднего квадратического отклонения фотометрического титрования использовать (см. таблицу 4):

- стандартный образец состава трилона Б 1-го разряда ГСО 2960-84 с диапазоном аттестованных значений от 99,70 до 100,0 % и с границами абсолютной погрешности измерений $\pm 0,03$ % при $P=0,95$;

- стандартный образец жесткости воды (комплект 36 Ж) ГСО 9914-2011 с диапазоном аттестованных значений от 95 до 1393 г/дм³ и относительной погрешностью аттестованного значения $\pm 1\%$ при $P=0,95$.

За (10-15) минут до проведения поверки включают фотометрический датчик, помещают его в дистиллированную воду, устанавливают длину волны 610 нм. В стакан для титрования пипеткой добавляют аликвоту ГСО 9914-2011, доливают дистиллированной водой до 50 см³, добавляют 10 см³ аммиачного буферного раствора (рН=10), капают несколько капель индикатора и титруют по 4.5 ГОСТ 52407-2005 раствором трилона Б до точки эквивалентности.

Примечание - Приготовление аммиачного буферного раствора с рН (10 \pm 0,1).

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 20 г хлористого аммония, 100 см³ дистиллированной воды, добавляют 100 см³ раствора аммиака водного массовой долей 25 % и доводят объем до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора в стеклянной емкости с притертой пробкой – не более 2 мес. Рекомендуется перед применением буферного раствора проверять его рН с использованием рН-метра. Если значение рН буферного раствора изменилось более чем на 0,2 единицы рН, то готовят новый буферный раствор.

Проводят серию не менее чем из 5 измерений в соответствии с таблицей 3. Относительное среднее квадратическое отклонение титрования рассчитывают аналогично формуле (2), где

где R_i - результат i -го титрования в серии, г/дм³;

\bar{R} - среднеарифметическое для серии титрований, г/дм³.

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения результатов титрования должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

8.3.3 Проверка относительной погрешности измерений массовой доли ионов и веществ в пробе

Проверку относительной погрешности измерений массовой доли ионов и веществ в пробе провести с использованием стандартного образца состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 и растворов на основе разбавления ГСО (значения массовой доли соляной кислоты в растворе должны находиться в начале и середине диапазона измерений).

8.3.3.1 Процедура приготовления растворов на основе разбавления ГСО 9654-2010.

В чистую, сухую мерную колбу пипеткой отобрать аликвотную часть исходного ГСО 9654-2010 объемом, вычисляемым по формуле

$$V = \frac{A_1 V_z}{A_1}, \quad (3)$$

где A_1 - аттестованное значение массовой доли в исходном ГСО (приведено в паспорте), %;

A_1 - значение массовой доли, которое необходимо приготовить, %;

V_z - заданный объем мерной колбы, необходимый для проведения поверки, см³.

Затем колбу заполняют дистиллированной водой до метки, закрывают пробкой и тщательно перемешивают.

8.3.3.2 Провести не менее 5 измерений массовой доли ионов и веществ в ГСО 9654-2010 и растворах, приготовленных по 8.3.3.1. Рассчитать относительную погрешность измерений массовой доли веществ в пробе по формуле

$$\delta_i = \frac{X_i - X^A}{X^A} \cdot 100, \quad (4)$$

где X_i - значение массовой доли веществ, измеренное титратором, %;

X^A - значение массовой доли веществ в ГСО и растворах на основе разбавления ГСО, %.

Полученные значения относительной погрешности измерений массовой доли ионов и веществ в пробе должны удовлетворят требованиям таблицы 3.

8.3.4 Проверка диапазонов измерений рН, массовой доли ионов и веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала

Проверку диапазонов измерений рН, массовой доли ионов и веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала провести одновременно с проверкой погрешностей рН и массовой доли ионов и веществ в пробе по 8.3.1 и 8.3.3 (провести измерений рН, массовой доли ионов и веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала в начале и в конце диапазона измерений). Полученные значения диапазонов измерений рН, массовой доли ионов и веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала должны удовлетворять требованиям таблицы 3.

9 Оформление результатов поверки

9.1 Оформляют протокол проведения поверки в произвольной форме.

9.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815. Знак поверки в виде оттиска поверительного клейма наносится на свидетельство о поверке.

9.3 При отрицательных результатах поверки титратор признают непригодным к дальнейшей эксплуатации и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815.

Разработчик:

Зав. лаб.241 ФГУП «УНИИМ»



Медведевских М.Ю.