

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

Утверждаю
Директор ФГУП «УНИИМ»



С.В. Медведевских

2016 г.

**ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА
ИЗМЕРЕНИЙ**

**Титраторы автоматические НИ
МЕТОДИКА ПОВЕРКИ**

МП 99-241-2015

и.р. 64387-16

Екатеринбург

2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»)**
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ Зеньков Е.О.**
- 3 УТВЕРЖДЕНА ФГУП «УНИИМ» в марте 2016 г.**

СОДЕРЖАНИЕ

1	ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ	4
2	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
3	ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ	5
4	СРЕДСТВА ПОВЕРКИ	6
5	ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ И ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ПОВЕРИТЕЛЕЙ	7
6	УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ	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
	ПРИЛОЖЕНИЕ А	14
	ПРИЛОЖЕНИЕ Б	20
	ПРИЛОЖЕНИЕ В	22

Дата введения в действие: март 2016 г

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на титраторы автоматические HI (далее – титраторы) производства фирмы «HANNA Instruments», США и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

Выпускаются следующие модели титраторов: HI901, HI902, HI903, HI904, HI84500, HI84502, HI84529, HI84531, HI84532, HI84533, различающиеся подключаемыми первичными преобразователями (измеряемыми характеристиками).

Модели HI901, HI902 – титраторы универсального применения, предназначенные для измерений pH, рХ, проведения потенциометрического титрования; титраторы HI903 и HI904 предназначены для измерения содержания воды в органических жидкостях и неводных растворах по методу Карла Фишера.

Модели HI84500, HI84502, HI84529, HI84531, HI84532, HI84533 предназначены для конкретных задач – определения показателей качества воды и жидких продуктов методами окислительно-восстановительного и потенциометрического титрования: модель HI84500 – для определения свободного и общего диоксида серы в вине и винных продуктах, модель HI84502 – для определения кислотности в вине и винных продуктах, модель HI84529 - для определения кислотности в молочных продуктах, модель HI84531 – для определения общей щелочности в воде, модель HI84532 – для определения общей кислотности (по лимонной кислоте) в соках, модель HI84533 – для определения формольного числа в вине и фруктовых соках.

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»

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

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

ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ 8.135-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения

Р 50.2.036-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. pH-метры и иономеры. Методика поверки.

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 pH (рХ)	8.3.1	да	да
3.2 Проверка относительной погрешности измерений массы воды	8.3.2	да	да
3.3 Проверка относительной погрешности при дозировании	8.3.3	да	нет
3.4 Проверка относительной погрешности титрования	8.3.4	да	да
3.5 Проверка относительной погрешности измерений массовой доли вещества	8.3.5	да	да
3.6 Проверка диапазонов измерений pH (рХ), содержания воды, вещества	8.3.5	да	нет

3.2 Поверку следует проводить по тем параметрам, которые допускает комплектация титратора с указанием этих параметров в свидетельстве о поверке.

3.3 Поверку титраторов в части определения абсолютной погрешности измерений pH и рХ допускается проводить по Р 50.2.036-2004.

3.4 Периодическую поверку допускается проводить в соответствии с разделами "Контроль точности" аттестованных методик измерений или разделов "Контроль точности (погрешности, прецизионности, неопределенности) или "Обработка результатов измерений" стандартизованных методик измерений, реализованных на поверяемом титраторе.

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

4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- Прибор для поверки вольтметров программируемый типа В1-13, аттестованный в качестве эталона 3-го разряда единиц постоянного электрического напряжения и силы постоянного электрического тока (далее – прибор для поверки вольтметров);

- Дозатор (микрошприц) с относительной погрешностью дозирования не более $\pm 1 \%$;

- СО массовой доли воды в органической жидкости ГСО 9922-2011 с аттестованным значением массовой доли воды в диапазоне от 0,1 до 1,0 % и с относительной расширенной неопределенностью аттестованного значения 1,5 %;

- стандарт-титры для приготовления буферных растворов 2-го разряда по ГОСТ 8.135-2004, воспроизводящие значения pH: 1,65; 6,86; 12,65 с абсолютной погрешностью $\pm 0,01$;

- весы лабораторные I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1-2011, аттестованные как эталон 1-разряда в установленном порядке;

- СО состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81 (массовая доля калия двуххромовокислого в диапазоне (99,950-100,000) %, абс. погрешность $\pm 0,030 \%$);

- СО состава натрия хлористого 1-го разряда ГСО 4391-88 (МСО 1367:2007) (массовая доля натрия хлористого в диапазоне (99,900-100,000) %, абс. погрешность $\pm 0,030 \%$);

- СО состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 (молярная концентрация ионов водорода в соляной кислоте в диапазоне (0,099 – 0,11) моль/дм³, отн. погрешность $\pm 0,005 \%$);

- СО состава калия хлористого ГСО 9969-2011 (массовая доля калия хлористого в диапазоне (99,500-100,000) %, абс. погрешность $\pm 0,030 \%$);

- СО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81 (МСО 1536:2008) (массовая доля калия фталевокислого кислого в диапазоне (99,500-100,000) %, абс. погрешность $\pm 0,030 \%$);

- СО общей щелочности воды ГСО 9285-2009 (общая щелочность 1000 моль/дм³, отн. погрешность $\pm 0,7 \%$);

- СО состава кислоты молочной ГСО 10476-2014 (массовая доля кислоты молочной в

диапазоне (73,0-85,0)%, отн. погрешность $\pm 2,0$ %);

- СО состава кислоты лимонной ГСО 10300–2013, (массовая доля кислоты лимонной в диапазоне (98,5 – 100,0)%, отн. погрешность $\pm 2,0$ %);

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-92.

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

5 Требования безопасности и требования к квалификации поверителей

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, ГОСТ 12.2.003.

Поверитель перед проведением поверки титраторов должен ознакомиться с руководством по эксплуатации на титратор и пройти обучение по технике безопасности на месте проведения поверки.

6 Условия проведения поверки

6.1 При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С от 20 до 24;
- относительная влажность воздуха, (при $t = 20$ °С), %, не более 80;
- атмосферное давление, кПа от 84 до 106.

7 Подготовка к поверке

7.1 Титратор подготовить к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее - РЭ). Выдержать титратор в помещении не менее 3 часов. Кондиционировать электроды в соответствии с указаниями производителя.

7.2 Стандарт-титры, реактивы, титранты, используемые при поверке, подготовить в соответствии с их инструкцией по применению.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре установить:

- отсутствие видимых повреждений титратора;
- соответствие комплектности указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 Опробование.

8.2.1 Проверить работоспособность органов управления и регулировки титратора при помощи встроенных систем контроля в соответствии с РЭ.

8.2.2 Провести проверку идентификационных данных ПО титратора. Идентификационное наименование ПО идентифицируется при включении титратора или при обращении к соответствующему подпункту меню. Идентификационное наименование ПО и номер версии должны соответствовать указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные	Значение для модели		
	HI 901	HI 902	HI 903, HI 904, HI84502, HI84529, HI84531, HI84532, HI84533
Идентификационное наименование ПО	HI 901	HI 902C	HI 903, HI 904, HI84502, HI84529, HI84531, HI84532, HI84533
Номер версии ПО, не ниже	1.02	2.0	1.01
Цифровой идентификатор ПО	-		

8.3 Проверка метрологических характеристик

8.3.1 Проверка абсолютной погрешности измерений pH (рХ)

8.3.1.1 Проверку абсолютной погрешности измерений pH провести с помощью буферных растворов – рабочих эталонов рН.

Провести измерения pH трех буферных растворов – рабочих эталонов рН, воспроизводящих значения pH=1,65, pH=4,01 и pH=12,65 при температуре растворов (25±0,2) °С. Измерения провести не менее трех раз на каждом буферном растворе.

Абсолютную погрешность измерения pH рассчитать для каждого значения рН буферных растворов по формуле

$$\Delta pH = pH_{ij} - pH_{i_{25}}, \quad (1)$$

где pH_{ij} - j -е измерение рН, i -го буферного раствора;

$pH_{i_{25}}$ - значение рН, воспроизводимое i -м буферным раствором при температуре 25 °С;

Для каждого буферного раствора и результата измерения значение ΔpH , рассчитанное по формуле (1), должно удовлетворять требованиям Приложения Б.

8.3.1.2 Проверку абсолютной погрешности измерений рХ провести с помощью прибора для поверки вольтметров.

Подключить прибор для поверки вольтметров к потенциометрическому каналу титратора. Установить на приборе для поверки вольтметров напряжение, соответствующее значению рХ согласно таблицы 3.

Таблица 3 – Устанавливаемые на приборе для поверки вольтметров значения выходного напряжения и соответствующие им значения рХ

Значение напряжения, мВ	Значение рХ
58,2	минус 1
0,0	0
минус 58,2	1
минус 291,0	5

Примечание: Перед проведение процедуры необходимо провести градуировку титратора: при значении напряжения 0 мВ, задать при этом значение рХ, равное 0.

Провести не менее трех измерений рХ. Абсолютную погрешность (ΔpX_i) измерений рХ рассчитать по формуле

$$\Delta pX_i = pX_{ij} - pX_{iэм}, \quad (2)$$

где pX_{ij} - j -е измеренное значение рХ при i -ом заданном значении рХ;

$pX_{iэм}$ - i -ое значение рХ, заданное на приборе для поверки вольтметров.

Повторить измерения в других точках диапазона измерений рХ. Для каждой точки диапазона рассчитать абсолютную погрешность по формуле (2).

Значения абсолютной погрешности измерений рХ должны удовлетворять требованиям Приложения Б.

8.3.1.3 Проверку абсолютной погрешности измерений рХ допускается проводить с использованием ГСО растворов анионов и катионов, а также растворов, полученных разбавлением СО утвержденных типов с учетом пересчета молярной концентрации полученных растворов в единицы рХ.

8.3.2 Проверка относительной погрешности измерений массы воды

8.3.2.1 Проверку относительной погрешности измерений массы воды провести с использованием СО массовой доли воды в органической жидкости (ГСО 9922-2011) с аттестованным значением массовой доли воды в диапазоне от 0,1 до 1,0 %.

Провести не менее пяти измерений массы воды в СО. Относительную погрешность измерений массы воды определить по формуле

$$\delta_{Wi} = \frac{W_{изmi} - W_{эмi}}{W_{эмi}} \cdot 100, \quad (3)$$

где $W_{изmi}$ - i -ое значение массы воды, измеренное титратором, мкг; $W_{эмi}$ - аттестованное значение массы воды согласно Паспорту на ГСО 9922, пересчитанной в мкг.

Полученные значения относительной погрешности измерений массы воды должны удовлетворять требованиям Приложения Б.

8.3.2.2 Проверку относительной погрешности измерений массы воды допускается проводить с помощью дозаторов или микрошприцев с относительной погрешностью дозирования не более $\pm 1,0 \%$ и дистиллированной воды. Рекомендуемый объем для HI903 1, 10 и 20 мкл, для HI 904 – не более 10 мкл. Провести дозирование объема дистиллированной воды в ячейку для титрования. Массу введенной дистиллированной воды рассчитать по формуле

$$m = \frac{V}{Z}, \quad (4)$$

где V – объем дистиллированной воды, введенный в ячейку для титрования дозатором, мкл;

Z – поправочный коэффициент по ISO 8655-6:2002 «Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 6. Гравиметрические методы для определения ошибки измерения», учитывающий атмосферное давление, при котором проводится поверка, температуру жидкости, использованной для дозирования и приведенный в таблице 4.

Таблица 4 – Поправочные коэффициенты для удобства пересчета массы дистиллированной воды в объем

Температура, °C	Атмосферное давление (кПа)						
	80	85	90	95	100	101,3	105
20,0	1,0026	1,0027	1,0027	1,0028	1,0028	1,0029	1,0029
20,5	1,0027	1,0028	1,0028	1,0029	1,0029	1,0030	1,0030
21,0	1,0028	1,0029	1,0029	1,0030	1,0031	1,0031	1,0031
21,5	1,0030	1,0030	1,0031	1,0031	1,0032	1,0032	1,0032
22,0	1,0031	1,0031	1,0031	1,0032	1,0033	1,0033	1,0033
22,5	1,0032	1,0032	1,0033	1,0033	1,0034	1,0034	1,0034
23,0	1,0033	1,0033	1,0034	1,0034	1,0035	1,0035	1,0036
23,5	1,0034	1,0035	1,0035	1,0036	1,0036	1,0036	1,0037
24,0	1,0035	1,0036	1,0036	1,0037	1,0037	1,0038	1,0038

Примечание к таблице – допускается использовать другую справочную литературу

Провести не менее 5 измерений массы воды титратором. Рассчитать относительную погрешность измерений массы воды по формуле

$$\delta_{wi} = \frac{V_{измi} - V_{эти}}{V_{эти}} \cdot 100, \quad (5)$$

где $V_{изм i}$ - i -ое значение массы воды, измеренное титратором, мкг; $V_{эти}$ - значение массы воды, введенное в ячейку для титрования дозатором в пересчете на массу по формуле (3), мкг.

Полученные значения относительной погрешности измерений массы воды должны удовлетворять требованиям Приложения Б.

8.3.3 Проверка относительной погрешности при дозировании

Проверку относительной погрешности при дозировании провести с использованием дистиллированной воды и весов лабораторных I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1.

Установить мерную колбу на весы. На титраторе задать требуемое значение объема дозы в соответствии с РЭ. Провести тарирование весов. Провести не менее десяти измерений объема дозы в трех точках объема бюретки для дозирования: (0-30) %, (30-70) % и (70-100) % объема бюретки.

Значения фактического объема дозы, V , см³ определить по формуле

$$V = Z \cdot m, \quad (6)$$

где: m – масса фактического объема дозы, г;

Z – поправочный коэффициент по ISO 8655-6:2002 «Устройства мерные, приводимые в действие поршнем. Часть 6. Гравиметрические методы для определения ошибки измерения», учитывающий атмосферное давление, при котором проводится проверка, температуру жидкости, использованной для дозирования и приведенный в таблице 4.

Для каждой из проверяемых точек диапазона дозирования рассчитать среднее арифметическое значение объема дозы по формуле

$$V_{cp} = \frac{\sum_{i=1}^n V_{ij}}{n}, \quad (7)$$

где V_{cp} – среднее арифметическое значение объема дозы, см³;

V – объем i -той дозы в j -том значении выбранного объема дозирования, см³;

n – число измерений, $n=10$.

Значение относительной погрешности при дозировании определить по формуле

$$\delta = \frac{V_{ном} - V_{cp}}{V_{cp}} \cdot 100, \quad (8)$$

где $V_{ном}$ – номинальный объем дозы, см³.

Полученные результаты должны удовлетворять требованиям Приложения Б.

8.3.4 Проверка относительной погрешности титрования

Приготовить раствор в соответствии с Приложением А. Аликвоту приготовленного раствора поместить в стакан для титрования и провести титрование до точки эквивалентности или заданного потенциала по программе титрования для соответствующего стандартного образца. Проводят серию не менее чем из 5 измерений. Результат титрования фиксируют с точностью до третьего знака.

Примечание – Проводить поверку титраторов рекомендуется с использованием реактивов, изготовленных производителем или применяемых для определения рабочих параметров, приведенных в таблице 6 Описания типа. Проверку относительной погрешности титрования провести в соответствии с аттестованными методиками измерений, используемыми у конкретного заказчика.

Относительную погрешность титрования рассчитать для каждого результата титрования по формуле

$$\sigma_i = \frac{R_{ij} - C_{amj}}{C_{amj}} \cdot 100, \quad (9)$$

где R_{ij} - результат i -ого титрования в j -ой серии, см^3 , для растворов стандарт-титров или СО или эквивалентное количество определяемого компонента, г, для навески сухого вещества (см Приложение А)

C_{amj} - объем раствора стандарт-титра определяемого компонента, внесенного в ячейку, см^3 , или навеска определяемого компонента в случае внесения в ячейку сухого вещества, г

Значения относительной погрешности титрования должны удовлетворять требованиям Приложения Б.

8.3.5 Проверка относительной погрешности измерений массовой доли вещества

Приготовить раствор в соответствии с Приложением А. Аликвоту приготовленного раствора поместить в стакан для титрования и провести измерение содержания вещества по программе титрования для соответствующего стандартного образца. Проводят серию не менее чем из 5 измерений. Результат измерений содержания вещества фиксируют с точностью до третьего знака.

Примечание – Проводить поверку титраторов рекомендуется с использованием реактивов, изготовленных производителем или применяемых для определения рабочих параметров, приведенных в таблице 6 Описания типа. Проверку относительной погрешности измерений содержания вещества провести в соответствии с аттестованными методиками измерений, используемыми у конкретного заказчика.

Относительную погрешность измерений массовой доли вещества рассчитать по формуле

$$\delta_{Ti} = \frac{T_{ij} - T_{amj}}{T_{amj}} \cdot 100, \quad (10)$$

где T_{ij} - результат i -го измерения массовой доли вещества в j -ой серии, %;

$T_{амj}$ - массовая доли вещества, внесенного в ячейку, %.

8.3.6 Проверка диапазонов измерений рН (рХ), массы воды, массовой доли вещества

Проверку диапазонов измерений рН (рХ), массы воды, массовой доли вещества провести одновременно с проверкой погрешностей по 8.3.1, 8.3.2, 8.3.5 (провести измерения рН (рХ), массы воды, массовой доли вещества в начале, середине и в конце диапазона измерений). Полученные значения диапазонов измерений рН (рХ), массы воды, массовой доли вещества должны удовлетворять требованиям Приложения Б.

8.3.7 Если титратор используется не в полном диапазоне измерений, допускается поверку проводить в более узком диапазоне измерений с указанием этого диапазона измерений в свидетельстве о поверке. В этом случае поверку погрешностей измерений провести в трех точках используемого диапазона измерений (провести измерения в начале, середине и в конце используемого диапазона измерений).

9 Оформление результатов поверки

9.1 Оформляют протокол проведения поверки по форме Приложения В.

9.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815. Знак поверки наносится на лицевую панель титратора в соответствии с рисунком 1, приведенном в Описании типа, если это позволяют условия эксплуатации титратора.

9.3 При отрицательных результатах поверки титратор признают непригодным к дальнейшей эксплуатации, аннулируют свидетельство о поверке, гасят клеймо и выдают извещение о непригодности в соответствии с Приказом Минпромторга № 1815.

Разработчик:

Инженер I категории лаб. 241 ФГУП «УНИИМ»



Е.О. Зеньков

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Рекомендуемые для поверки ГСО, набор реактивов, растворителей и титрантов в зависимости от модели титратора

Перечень стандартных образцов, используемых при приготовлении поверочных растворов:

- СО состава калия двуххромовокислого (бихромата калия) 1-го разряда ГСО 2215-81 (массовая доля калия двуххромовокислого в диапазоне (99,950-100,000) %, абс. погрешность $\pm 0,030$ %);

- СО состава натрия хлористого 1-го разряда ГСО 4391-88 (МСО 1367:2007) (массовая доля натрия хлористого в диапазоне (99,900-100,000) %, абс. погрешность $\pm 0,030$ %);

- СО состава раствора соляной кислоты ГСО 9654-2010 (молярная концентрация ионов водорода в соляной кислоте в диапазоне (0,099 – 0,11) моль/дм³, отн. погрешность $\pm 0,005$ %);

- СО состава калия хлористого ГСО 9969-2011 (массовая доля калия хлористого в диапазоне (99,500-100,000) %, абс. погрешность $\pm 0,030$ %);

- СО состава калия фталевокислого кислого (бифталата калия) 1-го разряда ГСО 2216-81 (МСО 1536:2008) (массовая доля калия фталевокислого кислого в диапазоне (99,500-100,000) %, абс. погрешность $\pm 0,030$ %);

- СО общей щелочности воды ГСО 9285-2009 (общая щелочность 1000 моль/дм³, отн. погрешность $\pm 0,7$ %);

- СО состава кислоты молочной ГСО 10476-2014 (массовая доля кислоты молочной в диапазоне (73,0-85,0)%, отн. погрешность $\pm 2,0$ %);

- СО состава кислоты лимонной ГСО 10300–2013, (массовая доля кислоты лимонной в диапазоне (98,5 – 100,0)%, отн. погрешность $\pm 2,0$ %).

Таблица А.1.

Вид титрования	Модель титратора	Стандарт-титр или ГСО	Рекомендуемый титрант
1	2	3	4
Кислотно-основное в водных средах	НІ 901, НІ 902	Раствор стандарт-титра 0,1Н соляной кислоты (10 см ³) ¹ или навеска калия бифталата 0,07-0,09 г в 150 см ³ дистиллированной воды	Натрия гидроокись 0,1Н в воде дистиллированной
Кислотно-основное в неводных средах	НІ 901, НІ 902	Раствор стандарт-титра 0,1Н соляной кислоты (10 см ³) или навеска калия бифталата 0,07-0,09 г в 150 см ³ изопропилового спирта	Натрия гидроокись 0,1Н в изопропиловом спирте
Осадительное титрование в водных и неводных средах	НІ 901, НІ 902	Раствор стандарт титра 0,1Н натрия хлористого (10 см ³) или приготовить раствор хлористого натрия ²	Нитрат серебра 0,1Н в воде дистиллированной (для титрования в водных растворах) или спирте изопропиловом (для титрования в неводных средах)

Продолжение таблицы А.1

1	2	3	4
Окислительно-восстановительное титрование	НІ 901, НІ 902	Раствор стандарт-титра калия двуххромовокислого (10 см ³) или навеску реактива калия двуххромовокислого ³	Раствор аммония-железа (II) сернокислого (соль Мора) в дистиллированной воде или раствор натрия серноватистоокислого (натрия тиосульфат) в дистиллированной воде
Титрование по методу Карла Фишера	НІ 903, НІ 904	Вводят в ячейку, заполненную реагентом для титрования по К. Фишеру, навеску ГСО или поверочного раствора Hydranal Water Standard 1.00 или спирта изопропилового около 0,5 г или дистиллированной воды 10 мг.	Реагент К.Фишера
Окислительно-восстановительное титрование	НІ84500	Аттестованная на ГВЭТ 176-1-2010 смесь, (Раствор, содержащий сульфит ионы) ⁴	НІ84500-50 Low Range Titrant НІ84500-51 High Range Titrant
Кислотно-основное титрование	НІ84502	Раствор ГСО 9654-2010 или раствор стандарт-титра 0,1Н соляной кислоты (10 см ³) 5	НІ84502-50 Total Acidity in Wine Low Range Titrant
Кислотно-основное титрование	НІ84531	Общая (карбонатная) щелочность воды, ГСО 9285-2009	Раствор стандарт-титра 0,1Н соляной кислоты НІ 84531-50 Low Range Titrant НІ 84531-51 High Range Titrant
Кислотно основное титрование	НІ84533	Раствор глицина на основе ГСО 10272-2013 ⁷	Натрия гидроокись 0,1Н в воде дистиллированной НІ 84533-50 Titrant for Low and High Range
Кислотно основное титрование	НІ84529	СО состава кислоты молочной, ГСО 10476-2014 или молочная кислота ОСЧ	НІ 84529-50 Titrant solution for Low Range 20 НІ 84529-51 Titrant solution for High Range 20 НІ 84529-52 Titrant solution for Low Range 50
Кислотно основное титрование	НІ84532	ГСО 10300-2013, кислота лимонная	НІ 84532 - 50 Low Range Titrant НІ 84532 - 51 High Range Titrant

Примечания к таблице А.1:

¹ Допускается использовать раствор кислоты в качестве титранта, а раствор щелочи в качестве СО.

² Приготовить раствор хлористого натрия: навеску 0,05-0,06 г натрия хлористого поместить в стакан для титрования, добавить 150 см³ дистиллированной воды, 2 см³ азотной кислоты. Значения массы хлорида натрия рассчитать по формуле (А.1).

³ Приготовить раствор калия двуххромовокислого: навеску калия двуххромовокислого массой 0,025-0,040 г растворить в 150 см³ 5 % раствора серной кислоты. Допускается

применять раствор стандарт-титра йода в спирте изопропиловом: 10 см³ раствора довести смесью воды и спирта изопропилового (1:1 по объему) до объема 150 см³. Значение массы калия двухромовокислого рассчитать по формуле (А.1)

Результат титрования сухой навески определяемого компонента V (например, калия бифталат) переводят в эквивалентное значение массы вещества $m_{изм}$ по формуле

$$m_{изм} = V \cdot N \cdot 0.001 \cdot M, \quad (A.1)$$

где $m_{изм}$ - полученное значение массы определяемого компонента, г;

V — объем раствора титранта, см³;

N — нормальность раствора титранта,

M — молекулярная масса определяемого компонента.

4 Последовательность приготовления растворов на основе разбавления реактива сульфита натрия с известными значениями массовой концентрацией диоксида серы

Приготовление исходного раствора

В чистую, сухую мерную колбу отобрать навеску реактива сульфита натрия высшего сорта по ГОСТ 5644-75 массой 0,08 г, взвешенную на весах I (специального) класса точности, перенести в мерную колбу II класса точности по ГОСТ 1770 объемом 100 см³, затем довести объем до метки водой дистиллированной по ГОСТ 6709.

Содержание (массовую концентрацию) диоксида в полученном растворе рассчитывают по формуле, мг/дм³

$$C_N = \frac{V_{м.к.} \cdot 10^{-3}}{m_{Na_2SO_3}} \cdot \frac{M_{Na_2SO_3}}{M_{SO_2}} \cdot \frac{100}{\omega_{Na_2SO_3}} \quad (A.2)$$

$V_{м.к.}$ - объем мерной колбы, см³

$m_{Na_2SO_3}$ - масса навески, мг;

$M_{Na_2SO_3}$ - молярная масса сульфита натрия, г/моль;

M_{SO_2} - молярная масса диоксида серы, г/моль;

$\omega_{Na_2SO_3}$ - чистота применяемо реактива в соответствии с паспортом, %

Растворы готовятся путем последовательного разбавления контрольного раствора.

В чистую, сухую мерную колбу отобрать аликвотную часть исходного контрольного раствора объемом, вычисляемым по формуле

$$V = \frac{A_1 V_z}{A_2}, \quad (A.3)$$

где A_1 - значение массовой концентрации в исходном контрольного раствора (рассчитывается по формуле выше), мг/дм³;

A_i - значение концентрации, которое необходимо приготовить, мг/дм³;

V_z - заданный объем мерной колбы, необходимый для проведения поверки, дм³.

5 Последовательность приготовления растворов на основе разбавления ГСО 9654-2010 или стандарт-титра соляной кислоты 0,1 М с известными значениями массовой концентрацией соляной кислоты

Приготовление исходного раствора

В чистую, сухую мерную колбу отобрать аликвота ГСО 9654-2010 или стандарт-титра соляной кислоты 0,1 М поместить в мерную колбу на 100 см³ II класса точности по ГОСТ 1770, затем довести объем до метки водой дистиллированной по ГОСТ 6709.

Содержание (массовую концентрацию) соляной кислоты в полученном растворе рассчитывают по формуле, мг/дм³

$$C_{\text{вacc}} = A_{\text{ГСО 9654-2010}} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot 10^3 \quad (\text{A.4})$$

$A_{\text{ГСО 9654-2010}}$ - аттестованной значение ГСО 9654-2010 (молярная концентрация раствора соляной кислоты), %

M_{HCl} - объем мерной колбы, см³.

Рассчитанное значение массовой концентрации соляной кислоты должно находиться в диапазоне от 3600 до 4010 мг/дм³.

Растворы готовятся путем последовательного разбавления контрольного раствора в соответствии с таблицей.

Таблица А.2

Номер раствора	Раствор используемый для приготовления раствора	Объем аликвоты, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая концентрация соляной кислоты, мг/дм ³
1	Исходный	10	100	361
2	1	10	250	14,4
3	2	50	100	7,22
4	2	30	100	4,33
5	2	20	100	2,89
6	2	10	100	1,44
7	6	10	100	0,1

6 Последовательность приготовления растворов на основе разбавления раствора гидроксида натрия 0,1 М с известными значениями массовой концентрацией гидроксида натрия

Растворы готовятся путем последовательного разбавления исходного раствора гидроксида натрия, имеющего молярную концентрацию 0,1 М свежеприготовленной дистиллированной водой в соответствии с таблицей А.3.

Номер раствора	Раствор используемый для приготовления раствора	Объем аликвоты, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая Концентрация гидроксида натрия, мг/дм ³
1	Исходный	50	100	2000
2	1	50	100	1000
3	2	50	100	500
4	3	20	100	100,0
5	4	50	100	50,00

7 Последовательность приготовления растворов на основе разбавления ГСО 10272-2013 с известными значениями массовой концентрацией азота в растворе

Приготовление исходного раствора

В чистую, сухую мерную колбу отобрать навеску СО состава глицина ГСО 10272-2013 массой 0,35 г, взвешенную на весах I (специального) класса точности, перенести в мерную колбу II класса точности по ГОСТ 1770, затем довести объем до метки дистиллированной водой по ГОСТ 6709.

Содержание (массовую концентрацию) азота в полученном растворе рассчитывают по формуле, мг/дм³

$$C_N = \frac{m_{\text{ГСО 10272-2013}} \cdot 1,40 \cdot 10^6}{V_{\text{м.к.}}} \cdot \frac{A_{\text{ГСО 10272-2013}}}{100} \quad (\text{A.5})$$

$m_{\text{ГСО 10272-2013}}$ - масса навески ГСО 10272-2013 взятая на анализ, г

1,40 - коэффициент, представляющий собой отношение молярных массы N-метильного производного глицина и глицина соответственно;

$A_{\text{ГСО 10272-2013}}$ - аттестованной значение ГСО 10272-2013 (массовая доля азота), %

$V_{\text{м.к.}}$ - объем мерной колбы, см³.

Рассчитанное значение массовой концентрации азота должно находиться в диапазоне от 905 до 920 мг/дм³.

Растворы готовятся путем последовательного разбавления контрольного раствора.

В чистую, сухую мерную колбу отобрать аликвотную часть исходного контрольного раствора объемом, вычисляемым по формуле

$$V = \frac{A_1 V_z}{A_2}, \quad (\text{A.6})$$

где A_1 - значение массовой концентрации в исходном контрольного раствора (рассчитывается по формуле выше), мг/дм³;

A_2 - значение концентрации, которое необходимо приготовить, мг/дм³;

V_z - заданный объем мерной колбы, необходимый для проведения поверки, дм³.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(обязательное)

Метрологические характеристики титраторов

Таблица Б.1 – Метрологические характеристики титраторов автоматических НИ (моделей НИ901, НИ902, НИ903, НИ904)

Наименование характеристики	Значение характеристики для модели			
	НИ 901	НИ 902	НИ 903	НИ 904
Диапазон измерений рН	от 0 до 14		-	
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений рН	± 0,03			
Диапазон измерений рХ	-	от минус 6 до 10		
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений рХ -для однозарядных ионов -для двух- и более зарядных ионов	-	± 0,05 ± 0,2		
Диапазон измерений содержания массовой доли вещества, %	от 0,0001 до 100			
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли вещества, %	± 3%			
Диапазон измерений массы воды, мкг	-		от 100 до 25000	от 1 до 5000
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массы воды, %	-		± 3%	
Пределы допускаемой относительной погрешности при дозировании, %	± 0,2		± 0,2	
Пределы допускаемой относительной погрешности титрования, %	± 3		± 3	
Объем бюретки для дозирования, см ³	5, 10, 25		5	-

Таблица Б.2 – Метрологические характеристики титраторов автоматических HI (моделей HI84500, HI84502, HI84529, HI84531, HI84532, HI84533)

Наименование характеристики	Значение характеристики для модели					
	HI84500	HI84502	HI84529	HI84531	HI84532	HI84533
Диапазон измерений pH	-	от 0 до 14				-
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений pH	-	± 0,03				-
Диапазон измерений концентрации диоксида серы (SO ₂), мг/дм ³	от 1,0 до 400	-	-	-	-	-
Диапазон измерений общей кислотности, мг/дм ³	-	от 0,1 до 25,0	-	-	-	-
Диапазон измерений кислотности, %	-	-	от 0,01 до 2,0	-	от 0,1 до 10,0	-
Диапазон измерений общей щелочности, мг/дм ³	-	-	-	от 30 до 4000	-	-
Диапазон измерений формольного числа, мг/дм ³	-	-	-	-	-	от 30 до 1000
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений концентрации SO ₂ , общей кислотности и щелочности, кислотности, формольного числа, %	±3					

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(рекомендуемое)

ФОРМА ПРОТОКОЛА ПОВЕРКИ

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПОВЕРКИ

Титратор, модель _____, зав № _____

Документ на поверку: МП 99-241-2015 «ГСИ. Титраторы автоматические НІ. Методика поверки».

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

- температура окружающего воздуха, °С _____

- относительная влажность воздуха, % _____

- атмосферное давление, кПа _____

Результаты внешнего осмотра _____

Результаты опробования _____

Проверка метрологических характеристик

Таблица В.1– Проверка абсолютной погрешности измерений рН (рХ)

Значение рН воспроизводимое буферным раствором	Результаты измерений рН	Абсолютная погрешность измерений рН	Нормируемые значения абсолютной погрешности измерений рН

Таблица В.2– Проверка относительной погрешности измерений содержания воды

Аттестованное значение содержания воды в ГСО 9922, %	Результаты измерений содержания воды на титраторе, %	Относительная погрешность измерений содержания воды, %	Нормируемые значения относительной погрешности измерений содержания воды, %

Таблица В.3– Проверка относительной погрешности при дозировании

Значение объема дозы, определенное по формуле (5), см ³	Результаты измерений объема дозы на титраторе, см ³	Относительная погрешность при дозировании, %	Нормируемые значения относительной погрешности при дозировании, %

Таблица В.4– Проверка относительной погрешности титрования

Объем раствора стандарт-титра определяемого компонента, внесенного в ячейку, см ³	Результаты титрования, см ³	Относительная погрешность титрования, %	Нормируемые значения относительной погрешности титрования, %

Таблица В.5– Проверка относительной погрешности измерений содержания вещества

Значение содержания вещества в растворе, % или мг/дм ³	Результаты измерений содержания вещества на титраторе, % или мг/дм ³	Относительная погрешность измерений содержания вещества, %	Нормируемые значения относительной погрешности измерений содержания вещества, %

Таблица В.6 – Результаты проверки диапазонов измерений

Измеряемый параметр	Полученные значения диапазона измерений	Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-)

Результат проведения поверки: _____

Выдано свидетельство о поверке (извещение о непригодности)

от «__» _____ 20__ г, № _____

Поверитель _____

подпись (Ф.И.О.)

Организация, проводившая поверку _____