

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»
Н.И. Ханов



22 октября 2015 г.

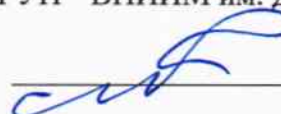
Титраторы автоматические
TitroLine 5000, TitroLine 7800, TITRONIC 300

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ


МП 242-1883-2015

н.р. 63410-16

Руководитель отдела
ФГУП "ВНИИМ им. Д.И. Менделеева"


Л.А. Конопелько

Ст. научный сотрудник


А.Б. Копыльцова

Настоящая методика распространяется на титраторы автоматические TitroLine 5000, TitroLine 7800, TITRONIC 300, изготавливаемые фирмой «SI Analytics GmbH», Германия и устанавливает методы и средства их первичной поверки при ввозе в страну, после ремонта и периодической поверки в процессе эксплуатации.

Интервал между поверками - 1 год

1. Операции поверки

1.1. При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции (таблица 1).

Таблица 1

№	Наименование операции	Номер пункта методики	Обязательность проведения	
			первичной	периодической
1.	Внешний осмотр, проверка комплектности	7.1.	да	да
2.	Опробование и проверка общего функционирования	7.2.	да	да
3.	Подтверждение соответствия ПО	7.3.	да	да
4.	Определение метрологических характеристик	7.4.	да	да

2. Средства поверки

При проведении поверки необходимо применять следующие средства поверки (таблица 2).

Таблица 2

№№ пп	Наименование средств поверки, тип	Метрологические характеристики
1	Весы лабораторные	Специального класса точности с НПВ 200 г по ГОСТ Р 53228 –2008
2	Колбы мерные	2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770
3	Пипетки вместимостью 1,0; 5,0 и 10,0 см ³	2-ого класса точности по ГОСТ 29228-91, ГОСТ 29169-91.
4	Шприц-дозатор или пипетка-дозатор с регулируемым объемом, обеспечивающие дозирование воды с относительной погрешностью не выше 1 %	Например, дозаторы с регулируемым объемом с диапазоном объемов дозирования 0,5 — 10 мкл с пределом допускаемой систематической основной относительной погрешности для объема 5,0 мкл не более ±1%.
5	Водяной термостат	С погрешностью поддержания температуры ± 0,5°С при 20°С
6	Шкаф сушильный	С погрешностью поддержания температуры не более ± 2°С
7	Бюретки	ГОСТ 29228-91
8	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
9	Спирт изопропиловый	ГОСТ 9805-84
10	Буферные растворы рН 2-го ряда	ГОСТ 8.135-2004
11	СО состава раствора соляной кислоты или Стандарт-титр соляной кислоты	ГСО 8194-2002 ТУ 2642-001-49415344

№№ пп	Наименование средств поверки, тип	Метрологические характеристики
	(HCl) 1,0 Н или Стандарт-титр соляной кислоты (HCl) 0,1Н	ТУ 2642-001-56278322-2008
12	Калий фталевокислый кислый (HOOC ₆ H ₄ COOK)	ГСО 2216-81 или ТУ 6-09-4433-77 (массо- вая доля основного вещества 99,8-100%)
13	Стандарт-титр гидроокиси натрия (NaOH)	ТУ 2642-001-49415344 или ТУ 2642-001-56278322-2008
14	ГСО состава растворов хлорид- ионов	ГСО 7456-98
15	Натрий хлористый (NaCl)	ГСО 4391-88 или ГОСТ 4233
16	Стандарт-титр натрия хлористый (NaCl) или Стандарт-титр натрия хлористый (NaCl) 0,1Н	ТУ 2642-001-23164744-2002 ТУ 2642-56278322-2008
17	Серебро азотнокислое (AgNO ₃) или Стандарт-титр серебра азот- нокислого (AgNO ₃)	ГОСТ 1277, ч.д.а. ТУ 2642-001-33813273-97
18	Кислота соляная (HCl)	ГОСТ 3118, чда
19	Кислота серная (H ₂ SO ₄)	ГОСТ 4204, не ниже хч
20	Кислота азотная (HNO ₃)	ГОСТ 4461, не ниже хч
21	Стандарт-титры для титриметрии: – Калий двуххромовокислый (Ка- лий дихромат); – Натрий хлористый (Натрий хлорид); – Кислота соляная (Кислота хло- ристоводородная); – Йод; – Натрий серноватистокислый (Натрий тиосульфат) Или Стандарт-титр йода, 0,1Н	ТУ 2642-581-00205087-2007 ТУ 2642-562-78322-2008
22	Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) (Na ₂ S ₂ O ₃ ×5H ₂ O) или Стандарт-титр натрия серновати- стокислого (тиосульфата) 0,1Н	ГОСТ 27068, чда ТУ 2642-562-78322-2008
23	Калий двуххромовокислый (калий бихромат) (K ₂ Cr ₂ O ₇)	ГОСТ 4220, чда
24	СО жесткости воды	ГСО 9914-2011
25	Индикаторы «Эриохром черный Т» или «Кислотный хромовый синий Т»	ТУ 6-09-1760-72 и ТУ 6-09-3870-84 соответственно
26	Трилон-Б	ТУ 2642-001-33813273-97 Или ТУ 2642-001-56278322-2008
27	Фенолфталеин чда	ТУ 6-09-5360-88
28	Стандартный образец массы воды в органической жидкости	ГСО 9233-2008

№№ пп	Наименование средств поверки, тип	Метрологические характеристики
29	СО удельной электропроводности: ГСО 7374....7378-97.	Значения УЭП, См/м: 11,2 (УЭП-1); 1,29 (УЭП-2); 0,141 (УЭП-3); 0,029 (УЭП-4); 0,0047 (УЭП-5).

Примечание: допускается применение других средств поверки, допущенных к применения в Российской Федерации в установленном порядке и обеспечивающих определение метрологических характеристик с требуемой точностью.

3. Условия поверки

3.1. При проведении поверки должны выполняться следующие условия (таблица 3).

Таблица 3.

Температура окружающего воздуха в помещении:	
– при измерении рН	От 18 до 22°C
– при других измерениях	От 15 до 25°C
Относительная влажность воздуха	не более 80%
Атмосферное давление	От 84 до 106 кПа
Напряжение питания переменного тока	(220±5) В
Частота переменного тока	(50±5) Гц

Установка и подготовка титраторов к поверке, подключение соединительных линий, заземление, выполнение операций при проведении контрольных измерений осуществляется в соответствии с «Руководством по эксплуатации» (далее РЭ).

4. Требования безопасности

4.1. При проведении поверки соблюдают требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021, а при работе с электроустановками – по ГОСТ 12.1.019 и ГОСТ 12.2.007.0.

4.2. Помещение, в котором осуществляется поверка, должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.3. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с приборами в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам. Организацию обучения работающих с прибором по безопасности труда производят по ГОСТ 12.0.004.

5. Требования к квалификации поверителей

К проведению измерений по поверке допускаются лица имеющие опыт работы с электронными средствами измерений, изучившие техническое описание поверяемого прибора и методику поверки конкретного типа прибора, прошедшие обучение в соответствии с ССБТ по ГОСТ 12.0.004-79 и имеющие квалификационную группу не ниже 1, согласно "Правилам технической эксплуатации электроустановок потребителей", утвержденных Госэнергонадзором от 21.12.1984г.

6. Подготовка к поверке

Перед проведением поверки титраторов следует выполнить следующие подготовительные операции.

- после доставки прибора на поверку он должен быть выдержан в помещении не менее 3 часов;
- подготовить реактивы, растворители для титрования, титранты и растворы в соответствии с таблицей 2 (см. также Приложение 2) в зависимости от комплектации титратора;
- кондиционировать электроды в соответствии с указаниями производителя.

- в соответствии с руководством по эксплуатации осуществить сборку титратора и заполнение титрантом. Заполнение бюретки титрантом и процедуру промывки провести 2-3 раза для полного удаления воздуха из бюретки, подающих и дозирующих трубок;
- провести калибровку каналов рН и УЭП при наличии соответствующих электродов в соответствии с руководством по эксплуатации.
- если титрант готовят из реактивов, проводят определение поправочного коэффициента (титра) в соответствии с РЭ. Значение титра заносят в программу титрования стандартного образца или фиксируют в рабочем журнале. Если титрант готовят из стандарт-титра, то титр принимают равным паспортному значению (например, 0,10Н соляная кислота);
- для модели TitroLine 7800 с электродом для титрования по К. Фишеру KF1100 заполняют ячейку свежим реагентом К. Фишера в соответствии с РЭ.

7. Проведение поверки

7.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено соответствие титратора следующим требованиям:

- Наличие эксплуатационной документации на русском языке;
- Соответствие комплектности титратора спецификации (в комплект должно входить не менее одного электрода/датчика в соответствии со спецификацией таблицы 3 Описания типа СИ);
- Отсутствие механических повреждений и дефектов покрытия;
- Надписи и обозначения на титраторе должны быть четкими и соответствовать технической документации фирмы-изготовителя;
- Титратор должен размещаться на рабочей поверхности стола в соответствии с Руководством по эксплуатации.

7.2. Опробование и проверка общего функционирования титраторов

Опробование титраторов происходит в автоматическом режиме. В случае успешного самотестирования после включения на дисплее появится главное меню программы управления. В случае, если титратор не прошел тестирование, на дисплее появится сообщение об ошибке.

7.3. Подтверждение соответствия программного обеспечения проводится визуально при входе в Меню в соответствии с РЭ. Считывают номер версии из соответствующего поля на дисплее.

Результат проверки соответствия программного обеспечения считают положительным, если номер версии соответствует указанному в таблице 4.

Таблица 4

Идентификационные данные (признаки)	Значение		
	TitroLine 5000	TitroLine 7800	TITRONIC 300
Номер версии ПО, не ниже	1400	1400	1400

7.4. Определение метрологических характеристик

7.4.1. Определение абсолютной погрешности измерения рН и УЭП.

Определение абсолютной погрешности измерения рН осуществляется по буферным растворам рН 2-го разряда. Проводится калибровка стеклянного электрода по двум буферным растворам в соответствии с РЭ. Проводится измерение рН третьего буферного раствора, значение рН которого лежит внутри диапазона, ограниченного калибровочными буферами. Абсолютная погрешность измерения рН рассчитывается по формуле:

$\Delta pH = pH_{эт} - pH_{изм}$, где

ΔpH – абсолютная погрешность титратора при измерении pH;

$pH_{эт}$ – значение pH эталонного буферного раствора;

$pH_{изм}$ – показания титратора.

Абсолютная погрешность измерения pH не должна превышать $\pm 0,05$.

Определение относительной погрешности измерения УЭП осуществляется не менее, чем по трем СО УЭП (таблица 2, п 33) в начале, середине и конце диапазона. Относительная погрешность измерения УЭП рассчитывают по формуле (1), где R_i - результат i-ого измерения соответствующего ГСО, $C_{ам}$ - аттестованное значение УЭП в паспорте ГСО. Относительная погрешность измерения не должна превышать $\pm 2,5 \%$ для каждого результата измерения.

7.4.2. Определение относительной погрешности титрования.

В зависимости от используемого электрода или электродной пары из Таблицы 1 Приложения 2 выбирается один стандартный образец и соответствующий ему титрант. Периодическую поверку допустимо проводить по документу на методику выполнения измерений¹.

7.4.2.1. **Кислотное титрование в водной или неводной среде, осадительное титрование, окислительно-восстановительное титрование:** в стакане для титрования готовят раствор для титрования в соответствии с Таблицей 1 Приложения 2. Титруют до точки эквивалентности или заданного потенциала по программе титрования для соответствующего стандартного образца. Проводят серию не менее чем из 5 измерений. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство. Фиксируют результат с точностью до третьего знака.

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле (1):

$$\sigma = \frac{R_i - C_{ам}}{C_{ам}} \times 100 \quad (1)$$

где R_i - результат i-ого титрования в серии, см³, для растворов стандарт-титров или СО или эквивалентное количество определяемого компонента, г, для навески сухого вещества (см Приложение 2);

$C_{ам}$ - объем раствора стандарт-титра определяемого компонента, внесенного в ячейку, см³, или навеска определяемого компонента в случае внесения в ячейку сухого вещества, г. Относительная погрешность титрования не должна превышать $\pm 3 \%$ для каждого результата титрования.

7.4.2.2. **Титрование по методу Карла Фишера (для модели TitroLine 7800)** Перед началом анализа запускают программу предтитрования для полного связывания воды, внесенной с растворителем, или до достижения установленного уровня дрейфа. В ячейку для титрования вносят 10 мг дистиллированной воды². Титруют до достижения заданного уровня дрейфа. Проводят 2 измерения. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство. Результат записывают как массу оттитрованной дистиллированной воды, мг (с точностью до четвертого знака).

¹ Согласно МИ 2531-99 «ГСИ. Анализаторы состава веществ и материалов универсальные. Общие требования к методикам поверки в условиях эксплуатации», допускается проводить периодическую поверку в соответствии с разделами «Контроль точности» аттестованных государственными научными метрологическими центрами методик выполнения измерений (далее – МВИ) или разделов «Контроль точности (погрешности, прецизионности, неопределенности)» или «Обработка результатов измерений» стандартизованных МВИ, реализованных на поверяемом титраторе.

² Допускается дозировать воду по объему (V, мкл) с помощью шприцев или пипеток-дозаторов; массу воды (m, мг) определяют как $m = V \cdot \rho_{H_2O}$, где $\rho_{H_2O} = 0,9982 \text{ г/см}^3$ (0,9982 мг/мкл).

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле (1), где R_i - результат i -ого титрования в серии, мг; $C_{ам}$ - масса внесенной дистиллированной воды, мг.

Относительная погрешность титрования не должна превышать $\pm 3\%$ для каждого результата титрования.

7.4.2.3. Титрование с изменением окраски (для модели TITRONIC 300):

В стакане для титрования готовят раствор для титрования в соответствии с Таблицей 1 Приложения 2, добавляя в стакан несколько капель спиртового раствора индикатора (фенолфталеина) или титруют СО жесткости воды раствором трилона-Б с индикатором эриохром черный Т. Титруют до точки эквивалентности, определяемой по изменению цвета смеси.

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле (1): где R_i - результат i -ого титрования в серии, г/см³; $C_{ам}$ - аттестованное значение СО, г/см³.

Относительная погрешность титрования не должна превышать $\pm 3\%$.

7.4.2.4. Определение погрешности дозирования (для модели TITRONIC 300)³:

Определение погрешности дозирования проводят по дистиллированной воде в трех точках (соответствует 10, 50 и 90% объема бюретки). Для каждой точки проводят серию не менее, чем из пяти измерений. Измеряют температуру воды. Объем дозы определяют как $V = \rho_{H_2O} / \rho_{H_2O}$ где ρ_{H_2O} – плотность дистиллированной воды. Табличные значения плотности дистиллированной воды от температуры приведены в таблице 1 Приложения 3.

Абсолютная погрешность измерений объема дозы рассчитывается для каждого результата по формуле

$$\Delta V = V_i - V, \text{ где}$$

ΔV – абсолютная погрешность титратора при измерении объема дозы;

V_i – результат i -ого измерения объема дозы в серии, см³;

V - аттестованное значение объема дозы, см³.

Абсолютная погрешность дозирования, не должна превышать $\pm 0,15\%$ от вместимости бюретки для каждого результата.

7.4.3. Случайную составляющую погрешности (СКО) для всех видов титрования определяют по результатам измерений по п. 7.4.2. Для титратора TitroLine 7800 при титровании по методу Карла Фишера проводят серию из 5 измерений СО массовой доли воды или спирта изопропилового.

СКО рассчитывается как относительное среднее квадратическое отклонение результатов единичного измерения по формуле (2):

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

где n – количество измерений;

R_i - результат i -ого измерения;

\bar{R} - среднее из n результатов измерений.

Случайная составляющая погрешности титратора не должна превышать 1,5 %.

³ Проводят при невозможности провести поверку по п. 7.2.1-7.2.3. Предварительно бюретку промывают дистиллированной водой не менее 3 раз.

8. Оформление результатов поверки

8.1. При проведении поверки работы прибора составляется протокол результатов измерений, в котором указывается соответствие прибора предъявляемым требованиям.

8.2. Титратор, удовлетворяющий требованиям настоящей методики, признается годным. Положительные результаты оформляются свидетельством о его поверке.

8.3. На титратор, признанный не годным к эксплуатации, выписывается извещение о непригодности с указанием причин.

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Наименование:

Зав. номер _____

Тип _____

Дата выпуска _____

Представлен _____

Поверка проводится согласно документу МП 242-1883-2015 «Титраторы автоматические TitroLine 5000, TitroLine 7800, TITRONIC 300. Методика поверки», утвержденному ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева» 22 октября 2015 г.

Условия поверки:

- температура окружающего воздуха, °С

- атмосферное давление, кПа

- относительная влажность, %

Средства поверки:

Результаты определения:

Таблица 1

Наименование программного обеспечения	Идентификационное наименование программного обеспечения	Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения

Результат определения метрологических характеристик

Таблица 2

№ измерения	Результаты титрования, %	Относительная погрешность, %
СКО		

Относительная погрешность и СКО титратора не превышает (превышает) нормированное значение, приведенное в описании типа.

Заключение _____

Подпись поверителя

Дата _____

Приложение 2

Таблица 1

Набор реактивов, растворителей и титрантов (используется в зависимости от комплектации анализатора)

Вид титрования	Модель титратора	Стандартный образец	Титрант
1. Кислотно-основное в водных средах	TitroLine 5000, TitroLine 7800,	Раствор стандарт-титра 0,1 Н соляной кислоты ⁴ (10 см ³) или навеска калия бифталата 0,07-0,09 г; доводят дистиллированной водой примерно до 150 см ³ . ⁵	Натрия гидроокись 0,1Н в воде дистиллированной
2. Кислотно-основное титрование в неводных средах	TITRON-IC 300	Раствор стандарт-титра 0,1 Н соляной кислоты ³ (10 см ³) или навеска калия бифталата 0,07-0,09 г; доводят спиртом изопропиловым примерно до 150 см ³ . ⁴	Натрия гидроокись 0,1Н в спирте изопропиловом
3. Осадительное титрование в водных и неводных средах		Раствор стандарт-титра 0,1Н натрия хлористого (10 см ³) или навеска 0,05-0,06 г натрия хлористого в стакане для титрования ⁴ . Добавляют 150 см ³ воды, 2 см ³ азотной кислоты. Значение $m_{изм}$ - массы NaCl, г рассчитывают по формуле (3).	Серебра нитрат 0,1Н в воде дистиллированной или спирте изопропиловом
4. Окислительно-восстановительное титрование		Раствор стандарт-титра калия двухромовокислого (10 см ³) или навеску калия двухромовокислого 0,025-0,040 г доводят 5 % раствором серной кислоты примерно до 150 см ³ . Допускается применять раствор стандарт-титра йода в спирте изопропиловом: 10 см ³ раствора доводят смесью воды и спирта изопропилового (1:1 по объему) примерно до 150 см ³ .	Раствор аммония-железа (II) сернокислого (соль Мора) в дистиллированной воде Или раствор натрия серноватистокислого (натрия тиосульфат) в дистиллированной воде
5. Фотометрическое титрование (титрование с изменением окраски)		СО жесткости воды с индикатором эриохром черный Т в водном буферном растворе pH 10	Раствор Трилона-Б (двуназиевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты) в дистиллированной воде

⁴ Допускается использовать раствор кислоты в качестве титранта, а раствор щелочи в качестве СО.

⁵ Результат титрования сухой навески определяемого компонента V (например, калия бифталат) переводят в эквивалентное значение массы вещества $m_{изм}$ по формуле (3):

$$m_{изм} = V \cdot N \cdot 0,001 \cdot M \quad (3),$$

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

V — объем раствора титранта, см³;

N — нормальность раствора титранта,

M — молекулярная масса определяемого компонента.

Например, в случае калия бифталата (V=204,203) при его титровании 0,1Н раствором щелочи [$m_{изм} = V \cdot 0,1 \cdot 0,001 \cdot 204,203 = 0,0204V$].

6. Титрование по методу Карла Фишера	TitroLine 7800,	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
--------------------------------------	-----------------	--	------------------

Приготовление реактивов и растворов.

1. Просушить калий фталевокислый кислый (калия бифталат) и натрий хлористый в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.
2. При колебаниях температуры в помещении свыше 20 ± 2 °С для снижения погрешности дозирования объемов с помощью мерной посуды рекомендуется использовать термостатирование при 20 ± 1 °С.

Приложение 3

Таблица 1

Зависимость плотности дистиллированной воды от температуры

t, °C	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	t, °C	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³
10	0,99973	21	0,99802
12	0,99953	22	0,99780
14	0,99927	23	0,99756
15	0,99913	24	0,99732
16	0,99897	25	0,99707
17	0,99880	26	0,99681
18	0,99862	27	0,99654
19	0,99843	28	0,99626
20	0,99823	29	0,99597
		30	0,99567