

УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ – ФИЛИАЛ
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ
ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»

УТВЕРЖДАЮ

Директор УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»



С.В. Медведевских

2020 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Титраторы автоматические FLASH

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 85-241-2020

Екатеринбург

2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

1 РАЗРАБОТАНА УНИИМ - филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева»

2 ИСПОЛНИТЕЛЬ Сергеева А. С.

3 УТВЕРЖДЕНА директором УНИИМ - филиала ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева в сентябре 2020 г.

Дата введения: сентябрь 2020 г.

1 Область применения

Настоящая методика поверки распространяется на титраторы автоматические FLASH (далее - титраторы) производства фирмы «Steroglass S.r.l.», Италия 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» (с изменениями по приказу Минпромторга № 5329 от 28.12.2018)

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 OIML R 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 25794.1-83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

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

ГОСТ 32115-2013 Продукция алкогольная и сырье для ее производства. Метод определения массовой концентрации свободного и общего диоксида серы

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	8.3.1	да	да
3.2 Проверка относительной погрешности дозирования	8.3.2	да	да
3.3 Проверка относительной погрешности измерений массовой доли веществ в пробе при потенциометрическом титровании	8.3.3	да	да
3.4 Проверка относительной погрешности измерений общей кислотности	8.3.4	да	да
3.5 Проверка абсолютной погрешности измерений массовой концентрации SO ₂	8.3.5	да	да
3.6 Проверка диапазонов измерений pH, массовой доли веществ в пробе, массовой концентрации SO ₂ , общей кислотности	8.3.6	да	нет

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

3.3 Допускается проведение периодической поверки титраторов, используемых для измерений меньшего числа величин или на меньшем числе поддиапазонов измерений, на основании письменного заявления владельца титраторов, оформленного в произвольной форме.

4 Средства поверки

4.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

- 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 $\pm 0,030$ % при P=0,95;

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

- титратор автоматический серии Excellence, диапазон измерений массовой доли веществ в пробе в режиме титрования с точкой эквивалентности или до заданного потенциала от 0,0001 до 100 %, отн. погрешность ± 3 % (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 65147-16);

- весы лабораторные I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 с абс. погрешностью $\pm 0,5$ мг (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 28158-04);

- барометр-анероид метеорологический БАММ-1 с диапазоном измерения давления от 80 до 106 кПа и абсолютной погрешностью $\pm 0,2$ кПа типа (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 5738-76);

- термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4 с диапазоном измеряемых температур от 0 °С до 55 °С, ценой деления шкалы 0,1°С (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 303-91);

- пипетки 1-1-2-0,5 (1, 2, 5, 10) по ГОСТ 29227;

- колбы мерные 2-1000 (25, 50,100)-2 по ГОСТ 1770;

- стандарт-титр гидроксида натрия 0,1 моль/дм³;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2 Допускается применение образцов вина, виноматериалов, в которых массовая концентрация диоксида серы определена в соответствии со стандартным методом, указанным в таблице 2.

Таблица 2 – Перечень нормативных документов, по которым определяется массовая концентрация диоксида серы

Наименование определяемого компонента	Стандарт на метод определения
Массовая концентрация диоксида серы	ГОСТ 32115-2013

Примечание к таблице 2 – Допускается применение рабочих проб, проанализированных в соответствующих диапазонах измерений по другим стандартизованным и (или) аттестованным в установленном порядке методикам, обеспечивающих запас по точности в полтора – два раза.

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

4.4 В случае утверждения стандартного образца с метрологическими характеристиками, удовлетворяющими требованиям настоящей методики поверки предпочтительно использовать стандартный образец.

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 20 до 25.

7 Подготовка к поверке

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

7.2 Подготовить стандартные образцы утвержденных типов (далее – ГСО), предусмотренные в качестве средств поверки в соответствии с инструкциями по применению на ГСО и (или) пробы вина, виноматериалов и определить в них массовую концентрацию диоксида серы, используя титратор автоматический серии Excellence, режим измерений в соответствии со стандартом, указанным в таблице 2.

8 Проведение поверки

8.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре устанавливают:

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

8.2 Опробование.

8.2.1 Включают титратор и запускают пробную процедуру измерения pH. Убедиться, что титратор функционирует и результаты измерения выводятся на дисплей.

8.2.2 Проводят проверку идентификационных данных ПО титратора. При включении прибора на дисплее в соответствующем разделе (меню «Система», подменю «Сведения») отображаются его идентификационные данные – номер версии ПО. Идентификационные данные ПО должны соответствовать указанным в таблице 3.

Таблица 3 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные (признаки)	Значение
Идентификационное наименование ПО	Flash
Номер версии ПО	не ниже 1.3.10
Цифровой идентификатор ПО	-

8.3 Проверка метрологических характеристик

8.3.1 Проверка абсолютной погрешности измерений рН

Для проверки абсолютной погрешности измерений рН используют рабочие эталоны рН 2-го разряда - буферные растворы по ГОСТ 8.120.

Устанавливают на титраторе режим измерений рН.

Проводят измерения рН трех буферных растворов, воспроизводящих значения начала, середины и конца диапазона при температуре растворов (25±0,2) °С. Измерения повторяют не менее трех раз на каждом буферном растворе.

Абсолютную погрешность измерений рН Δ_{pHj} для каждого значения рН рассчитывают по формуле

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

где

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

Полученные значения абсолютных погрешностей измерений рН должны соответствовать требованиям таблицы 5.

8.3.2 Проверка относительной погрешности дозирования

Проверку относительной погрешности дозирования проводят с использованием весов неавтоматического действия I (специального) класса точности по ГОСТ OIML R 76-1 путем дозирования воды дистиллированной по ГОСТ 6709.

Устанавливают мерную колбу на весы. На титраторе задают требуемое значение объема дозы в соответствии с РЭ. Проводят тарирование весов. Выполняют не менее трех измерений объема дозы в трех точках объема бюретки для дозирования: (10-25) %, (30-70) % и (75-100) % объема бюретки. Для введения поправки на плотность воды одновременно проводят измерения температуры воды.

Относительную погрешность дозирования для каждой точки рассчитывают по формуле

$$\delta_{ij} = \frac{V_{ij} - V_{ном,j}}{V_{ном,j}} \cdot 100, \quad (2)$$

где $V_{ном,j}$ - заданное значение объема дозирования в j -й точке, см³;

V_{ij} - i -ое значение действительного объема дозы в j -й точке, см³, рассчитываемое по формуле

$$V_{ij} = Z \cdot m_{ij}, \quad (3)$$

где m_{ij} - i -ое значение массы действительного объема дозы в j -й точке, измеренное на весах, 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 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
24,5	1,0037	1,0037	1,0038	1,0038	1,0039	1,0039	1,0039
25,0	1,0038	1,0038	1,0039	1,0039	1,0040	1,0040	1,0040

Примечания к таблице:

1 В случае промежуточных значений температуры и давления значение поправочного коэффициента находят методом интерполяции.

2 Допускается использовать другую справочную литературу.

Полученные значения относительной погрешности дозирования должны соответствовать требованиям таблицы 5.

8.3.3 Проверка относительной погрешности измерений массовой доли веществ в пробе при потенциометрическом титровании

8.3.3.1 Для проверки относительной погрешности измерений массовой доли веществ в пробе при потенциометрическом титровании используют:

- 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 $\pm 0,030$ % при $P=0,95$;

- аттестованные растворы на основе ГСО 10450-2014, приготовленные по приложению А;

8.3.3.2 В стакан для титрования добавляют навеску ГСО 10450-2014 массой (0,35-0,40) г, взятую с точностью до 0,0005 г, или аликвоту массой от 10 до 40 г аттестованного раствора на основе ГСО 10450-2014, приготовленного по Приложению А, доливают дистиллированной водой до 50 см³ и титруют ГСО 9654-2010 или раствором, полученным путем разбавления ГСО 9654-2010 водой дистиллированной, до точки эквивалентности. Рекомендуемые значения массы аликвоты и молярной концентрации титранта представлены в Приложении А. Проводят не менее пяти определений.

Относительную погрешность (δ_{ij} , %) измерений массовой доли веществ в пробе при потенциометрическом титровании рассчитывают по формуле

$$\delta_{ij} = \frac{W_{ij} - W_j^A}{W_j^A} \cdot 100, \quad (4)$$

где W_{ij} - i -е измеренное значение массовой доли карбоната натрия в ГСО 10450-2014 или в j -м аттестованном растворе на основе ГСО 10450-2014, приготовленном по приложению А, %;

W_j^A - аттестованное значение массовой доли карбоната натрия в ГСО 10450-2014 или рассчитанное значение массовой доли карбоната натрия в j -м аттестованном растворе на основе ГСО 10450-2014, приготовленном по приложению А, %.

Полученные значения относительной погрешности измерений массовой доли веществ в пробе при потенциометрическом титровании должны удовлетворять требованиям таблицы 5.

8.3.4 Проверка относительной погрешности измерений общей кислотности

8.3.4.1 Для проверки относительной погрешности измерений общей кислотности используют:

- 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 ±0,05 % при P=0,95;

- аттестованные растворы соляной кислоты, приготовленные по приложению А;

- стандарт-титр гидроксида натрия 0,1 моль/дм³, титр которого установлен по ГСО 9654-2010.

8.3.4.2 В стакан для титрования добавляют пипеткой аликвоту ГСО 9654-2010 или аттестованного раствора соляной кислоты, приготовленного по приложению А, доливают дистиллированной водой до 50 см³ и титруют до точки эквивалентности, используя в качестве титранта раствор гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³. Рекомендуемый объем аликвоты ГСО 9654-2010 или аттестованного раствора соляной кислоты указан в таблицах А.1 и А.2 Приложения А. Проводят серию из трех измерений.

8.3.4.3 Общую кислотность (K_{ij} , г/дм³) рассчитывают по формуле

$$K_{ij} = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH_{ij}} \cdot M_{HCl}}{V_{HCl_{ij}}}, \quad (5)$$

где C_{NaOH} - молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;

$V_{NaOH_{ij}}$ - i -е значение объема раствора гидроксида натрия, израсходованного на титрование j -го аттестованного раствора, см³;

$V_{HCl_{ij}}$ - i -е значение объема аликвоты ГСО 9654-2010 или j -го аттестованного раствора соляной кислоты, приготовленного по приложению А, см³;

M_{HCl} - молярная масса соляной кислоты, равная 36,461 г/моль.

Относительную погрешность (δ_{ij} , %) измерений общей кислотности рассчитывают по формуле

$$\delta_{ij} = \frac{K_{ij} - K_j^A}{K_j^A} \cdot 100, \quad (6)$$

где K_{ij} - i -е измеренное значение общей кислотности для ГСО 9654-2010 или j -го аттестованного раствора соляной кислоты, приготовленного по приложению А, г/дм³;

K_j^A - рассчитанное значение общей кислотности для ГСО 9654-2010 или j -го аттестованного раствора соляной кислоты, приготовленного по приложению А, г/дм³.

Полученные значения относительной погрешности измерений общей кислотности должны удовлетворять требованиям таблицы 5.

8.3.5 Проверка абсолютной погрешности измерений массовой концентрации диоксида серы (SO₂)

8.3.5.1 Проверку абсолютной погрешности измерений массовой концентрации SO₂ проводят с помощью проб вина, виноматериалов по п. 7.2.

8.3.5.2 Проводят не менее трех определений в каждой из трех приготовленных проб с массовой концентрацией диоксида серы, соответствующей началу, середине и концу диапазона измерений, в соответствии с РЭ.

Для каждой j -й пробы рассчитывают абсолютную погрешность (Δ_{ij} , мг/дм³) измерений массовой концентрации SO₂ по формуле

$$\Delta_{ij} = C_{ij} - C_{гостj}, \quad (7)$$

где C_{ij} - i -е измеренное значение массовой концентрации SO₂ в j -й пробе, мг/дм³;

$C_{гостj}$ - результат измерений массовой концентрации SO₂ по стандартизованной методике в j -й пробе, мг/дм³.

Полученные значения абсолютной погрешности измерений массовой концентрации SO₂ должны удовлетворять требованиям таблицы 5.

8.3.6 Проверка диапазонов измерений pH, массовой доли веществ в пробе, массовой концентрации SO₂, общей кислотности

Проверку диапазонов измерений pH, массовой доли веществ в пробе, массовой концентрации SO₂, общей кислотности проводят одновременно с проверкой погрешностей измерений pH, массовой доли веществ в пробе, массовой концентрации SO₂, общей кислотности по 8.3.1, 8.3.3-8.3.5 (проводят измерения pH, массовой доли веществ в пробе, массовой концентрации SO₂, общей кислотности в начале, в середине и конце диапазона измерений). Полученные значения диапазонов измерений pH, массовой доли веществ в пробе, массовой концентрации SO₂, общей кислотности должны удовлетворять требованиям таблицы 5.

Таблица 5 – Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значение
Диапазон измерений рН	от 0 до 14
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений рН	$\pm 0,03$
Пределы допускаемой относительной погрешности дозирования, %	$\pm 0,5$
Диапазон измерений массовой доли веществ в пробе при потенциометрическом титровании, %	от 0,001 до 100
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли веществ в пробе при потенциометрическом титровании, %	± 3
Диапазон измерений общей кислотности, г/дм ³	от 0,1 до 20,0
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений общей кислотности, %	± 3
Диапазон измерений массовой концентрации диоксида серы (SO ₂), мг/дм ³	от 0 до 400
Пределы допускаемой абсолютной погрешности измерений массовой концентрации SO ₂ , мг/дм ³	± 12
Диапазон показаний температуры, °С	от 0 до 100
Диапазон показаний ЭДС, мВ	от - 2000 до + 2000
Диапазон показаний величины тока, мкА	от -10 до + 10

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:

С.н.с. лаб.241 УНИИМ – филиала
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И.Менделеева»

 А.С. Сергеева

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(обязательное)

Процедура приготовления аттестованных растворов

А.1 Процедура приготовления аттестованных растворов карбоната натрия в диапазоне от 1 до 10 %

Для приготовления j -го раствора в чистую, сухую, предварительно взвешенную колбу отбирают навеску ГСО 10450-2014 массой m_j , г, вычисляемой по формуле

$$m_j = \frac{W_j^A \cdot m_{H_2O,j}}{W_{CO}^A - W_j^A}, \quad (\text{A.1})$$

где W_j^A - значение массовой доли карбоната натрия в j -м растворе, который необходимо приготовить, %;

W_{CO}^A - аттестованное значение массовой доли карбоната натрия в ГСО 10450-2014, %.

$m_{H_2O,j}$ - масса воды для приготовления j -го раствора, необходимая для проведения поверки, г.

Затем в колбу доливают дистиллированную воду массой $m_{H_2O,j}$, г, и тщательно перемешивают.

Массовую долю карбоната натрия в j -м растворе (W_j^A , %) рассчитывают по формуле

$$W_j^A = \frac{m_j W_{CO}^A}{m_j + m_{H_2O,j}}. \quad (\text{A.2})$$

Погрешность значения массовой доли карбоната натрия в j -м растворе (Δ_j^A , %) рассчитывают по формуле

$$\Delta_j^A = 1,1 W_j^A \sqrt{\left(\frac{\Delta m_j}{m_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{H_2O,j}}{m_{H_2O,j}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta W_{CO}^A}{W_{CO}^A}\right)^2}, \quad (\text{A.3})$$

где Δm_j , $\Delta m_{H_2O,j}$ - погрешности установления массы навески ГСО 10450-2014 и массы воды дистиллированной, г;

ΔW_{CO}^A - погрешность аттестованного значения ГСО 10450-2014 (массовая доля карбоната натрия), %.

Пример расчетов характеристик растворов представлен в таблице А.1.

Таблица А.1 - Пример расчетов характеристик растворов

Массовая доля карбоната натрия в ГСО 10450-2014, г/дм ³	Масса навески ГСО 10450-2014, г	Масса воды дистиллированной, г	Массовая доля карбоната натрия в полученном растворе, %	Относительная погрешность массовой доли карбоната натрия в полученном растворе, %	Масса аликвоты, отбираемой для титрования по 8.3.3, г	Молярная концентрация титранта по 8.3.3, моль/дм ³
99,992	0,5051	50	1,000	0,011	5	0,1

А.2 Процедура приготовления аттестованных растворов карбоната натрия в диапазоне от 0,001 до 1 %

Для приготовления j -го раствора в чистую, сухую мерную колбу пипеткой отбирают аликвоту аттестованного раствора с массовой долей карбоната натрия от 1 до 10 %, приготовленного по А.1, объемом V_j , см³, вычисляемым по формуле

$$V_j = \frac{W_j^A V_z}{W_{исх,j}^A}, \quad (\text{А.4})$$

где W_j^A - значение массовой доли карбоната натрия в j -м растворе, который необходимо приготовить, %;

$W_{исх,j}^A$ - значение массовой доли карбоната натрия в растворе по А.1, используемом для приготовления j -го раствора, %.

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

Массовую долю карбоната натрия в j -м растворе (W_j^A , %) рассчитывают по формуле

$$W_j^A = \frac{V_j W_{исх,j}^A}{V_z}. \quad (\text{А.5})$$

Погрешность значения массовой доли карбоната натрия в j -м растворе (Δ_j^A , %) рассчитывают по формуле

$$\Delta_j^A = 1,1 W_j^A \sqrt{\left(\frac{\Delta V_j}{V_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_z}{V_z}\right)^2 + \left(\frac{\Delta W_{исх,j}^A}{W_{исх,j}^A}\right)^2}, \quad (\text{А.6})$$

где ΔV_j , ΔV_z - погрешности используемой мерной посуды, см³;

$\Delta W_{исх,j}^A$ - погрешность значения массовой доли карбоната натрия в растворе, используемом для приготовления j -го раствора (рассчитывается по формуле (А.3)), %.

Пример расчетов характеристик растворов представлен в таблице А.2.

Таблица А.2 - Пример расчетов характеристик растворов

Массовая доля карбоната натрия в растворе по А.1, используемого для приготовления, %	Объем аликвоты, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая доля карбоната натрия в полученном растворе, %	Относительная погрешность массовой доли карбоната натрия в полученном растворе, %	Масса аликвоты, отбираемая для титрования по 8.3.3, г	Молярная концентрация титранта по 8.3.3, моль/дм ³
1,00	1,0	100	0,01	1,1	40	0,01
1,00	1,0	1000	0,001	1,1	40	0,001

А.3 Процедура приготовления аттестованных растворов соляной кислоты

Общую кислотность ГСО 9654-2010 (K^A , г/дм³) рассчитывают по формуле

$$K^A = A_{HCl} \cdot M_{HCl} \quad (A.7)$$

A_{HCl} - аттестованное значение ГСО 9654-2010 (молярная концентрация раствора соляной кислоты), моль/дм³;

M_{HCl} - молярная масса соляной кислоты, равная 36,461 г/моль.

Рассчитанное значение общей кислотности должно находиться в диапазоне от 3,61 до 4,01 г/дм³.

Приготовление растворов с общей кислотностью менее 4 г/дм³ на основе разбавления ГСО 9654-2010 проводят следующим образом.

Для приготовления j -го раствора в чистую, сухую мерную колбу пипеткой отбирают аликвотную часть исходного ГСО 9654-2010 объемом V_j , см³, вычисляемым по формуле

$$V_j = \frac{K_j^A V_z}{K^A}, \quad (A.8)$$

где K_j^A - значение общей кислотности j -го раствора, которое необходимо приготовить, г/дм³;

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

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

Общую кислотность j -го раствора (K_j^A , г/дм³) рассчитывают по формуле

$$K_j^A = \frac{V_j K^A}{V_z}. \quad (A.9)$$

Погрешность значения общей кислотности в j -м растворе (Δ_j^A , г/дм³) рассчитывают по формуле

$$\Delta_j^A = 1,1K_j^A \sqrt{\left(\frac{\Delta V_j}{V_j}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_z}{V_z}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{HCl}}{A_{HCl}}\right)^2}, \quad (\text{A.10})$$

где ΔV_j , ΔV_z - погрешности используемой мерной посуды, см³;

ΔA_{HCl} - погрешность аттестованного значения ГСО 9654-2010 (молярная концентрация раствора соляной кислоты), моль/дм³.

Пример расчетов характеристик растворов представлен в таблице А.3.

Таблица А.3 - Пример расчетов характеристик растворов

Молярная концентрация раствора соляной кислоты, используемого для приготовления, г/дм ³	Объем аликвоты, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Общая кислотность полученного раствора, г/дм ³	Относительная погрешность общей кислотности, %	Объем аликвоты, отбираемый для титрования по 8.3.4, см ³
0,1 (ГСО 9654-2010)	-	-	3,64	0,05	10
0,1 (ГСО 9654-2010)	10	100	0,37	0,45	30

Для определения относительной погрешности общей кислотности в диапазоне более 4 г/дм³ используют раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³, приготовленный по ГОСТ 25794.1-83, который аттестуют с помощью стандартного образца 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 ±0,03 % при P=0,95. В стакан для титрования добавляют навеску определяемого ГСО 10450-2014 массой (0,35-0,40) г, взятую с точностью до 0,0005 г, доливают дистиллированной водой до 50 см³ и титруют раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,5 моль/дм³ до точки эквивалентности.

Общую кислотность раствора (K_j^A , г/дм³) рассчитывают по формуле

$$K_j^A = \frac{m_{Na_2CO_3, j} \cdot \omega_{Na_2CO_3} \cdot 1000}{V_{HCl, j} \cdot M_{Na_2CO_3}} \cdot M_{HCl}, \quad (\text{A.11})$$

где $M_{Na_2CO_3}$ – молярная масса карбоната натрия, равная 105,9884 г/моль;

M_{HCl} - молярная масса соляной кислоты, равная 36,461 г/моль;

$m_{Na_2CO_3,j}$ – масса навески ГСО 10450-2014, взятой для стандартизации j -го раствора, г;

$\omega_{Na_2CO_3}$ – массовая доля карбоната натрия в ГСО 10450-2014, %;

$V_{HCl,j}$ – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование j -го раствора, см³;

1000 – коэффициент пересчета из см³ в дм³.

Погрешность значения общей кислотности в растворе (Δ_j^A , г/дм³) рассчитывают по формуле

$$\Delta_j^A = 1,1K_j^A \sqrt{\left(\frac{\Delta m_{Na_2CO_3,j}}{m_{Na_2CO_3,j}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \omega_{Na_2CO_3}}{\omega_{Na_2CO_3}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{HCl,j}}{V_{HCl,j}}\right)^2}, \quad (A.12)$$

где $\Delta m_{Na_2CO_3,j}$ – погрешность массы навески ГСО 10450-2014, взятой для стандартизации j -го раствора, г;

$\Delta \omega_{Na_2CO_3}$ – погрешность аттестованного значения ГСО 10450-2014 (массовая доля карбоната натрия), %;

$\Delta V_{HCl,j}$ – погрешность установления объема раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование j -го раствора, см³;

Пример расчетов характеристик растворов представлен в таблице А.4.

Таблица А.4 - Пример расчетов характеристик растворов

Молярная концентрация раствора соляной кислоты, г/дм ³	Общая кислотность раствора, г/дм ³	Относительная погрешность общей кислотности, %	Объем аликвоты, отбираемый для титрования по 8.3.4, см ³
0,5	18,23	0,61	2