

УТВЕРЖДАЮ
Руководитель
ГЦИ СИ ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»
Н.И.Ханова




2012 г.

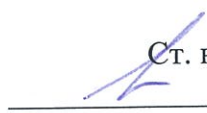
Титраторы автоматические серии Т моделей Т50, Т70, Т90

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 242-0435-2006

Руководитель отдела
ГЦИ СИ "ВНИИМ им. Д.И.Менделеева"


Л.А.Конопелько

Ст. научный сотрудник

А.Б. Копыльцова

Санкт-Петербург
2012

Настоящая методика поверки распространяется на титраторы автоматические серии Т моделей Т50, Т70, Т90 фирмы «Mettler Toledo GmbH», Швейцария, и устанавливает методику их поверки.

Данная методика также распространяется на все титраторы титраторы автоматические серии Т моделей Т50, Т70, Т90 фирмы «Mettler Toledo GmbH», Швейцария, в том числе выпущенные ранее.

Интервал между поверками – 1 год.

1. Операции поверки

1.1. При проведении поверки должны быть выполнены следующие операции:

№	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:

№№ пп	Наименование средств поверки, тип	Метрологические характеристики
1	Весы лабораторные	Специального класса точности с НПВ 200 г по ГОСТ 24104 –2001
2	Мерные колбы	2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770
3	Водяной термостат	С погрешностью поддержания температуры $\pm 0,1^\circ\text{C}$ при 25°C
4	Шкаф сушильный	С погрешностью поддержания температуры не более 5°C
5	Бюретки	ГОСТ 29228-91
6	Буферные растворы рН 2-го разряда	ГОСТ 8.135
7	СО состава раствора соляной кислоты	ГСО 8194-2002
или	Кислота соляная (HCl)	ГОСТ 3118, чда
или	Стандарт-титр соляной кислоты (HCl)	ТУ 2642-001-49415344
или	Калий фталевокислый кислый (HOOC ₆ H ₄ COOK)	ГСО 2216-81 или ТУ 6-09-4433-77 (массовая доля основного вещества 99,8-100%)
8	Натрия гидроокись (NaOH)	ГОСТ 4328, ч.д.а.
или	Стандарт-титр гидроокиси натрия (NaOH)	ТУ 2642-001-49415344
9	СО жесткости воды	ГСО 9914-2011
10	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
11	Индикаторы «Эриохром черный Т»	ТУ 6-09-1760-72 и

	или «Кислотный хромовый синий Т»	ТУ 6-09-3870-84 соответственно
	Спирт изопропиловый	ГОСТ 9805-84
12	Бензойная кислота (C ₆ H ₅ COOH)	ГОСТ 10521, ч.д.а.
13	Натрий хлористый (NaCl)	ГСО 4391-88 или ГОСТ 4233
или	Стандарт титр натрия хлористый (NaCl)	ТУ 2642-001-23164744-2002
14	Серебро азотнокислое (AgNO ₃)	ГОСТ 1277, ч.д.а.
или	Стандарт-титр серебра азотнокислого (AgNO ₃)	ТУ 2642-001-33813273-97
15	Кислота серная (H ₂ SO ₄)	ГОСТ 4204, хч
16	Калий двухромнокислый (калий бихромат) (K ₂ Cr ₂ O ₇)	ГОСТ 4220, чда
17	Аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора) ((NH ₄) ₂ (FeSO ₄) ₂ ×H ₂ O)	ГОСТ 4208, чда
18	Вода дистиллированная	ГОСТ 6709
19	ГСО 9322-2008 «Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-НWS-1.0)»;	
20	Трилон Б (ЭДТА)	
21	Кислота соляная (HCl)	ГОСТ 3118, чда
22	Кислота уксусная	ГОСТ 61, чда
23	Шприц, обеспечивающий дозирование в ячейку навески 10 мг	

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:

температура окружающего воздуха в помещении	(20±5) °С
относительная влажность воздуха	не более 80%
атмосферное давление	не более 107 кПа
напряжение питания переменного тока	(220±5)В
частота переменного тока	(50±5) Гц

3.3. Установка и подготовка титратора 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

5.1. 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;
- включить прибор в соответствии с руководством по эксплуатации, и прогреть в течение не менее 30 мин;
- подготовить реактивы в зависимости от комплектации титратора (см. приложение 1): просушить калий фталевокислый кислый (калия бифталат), хлористый натрий в сушильном шкафу при температуре 105 °С до постоянной массы.
- в соответствии с руководством по эксплуатации осуществить сборку титратора и приготовление титранта. Если титрант готовят из вещества по ГОСТ, проводят серию из 3 определений для установки поправочного коэффициента (титра) TITER титранта. Результат установки титра заносят в программу титрования стандартного образца. Если титрант готовят из стандарт-титра TITER =1.
- собрать бюретку в соответствии с руководством по эксплуатации, установить ее на титраторе и заполнить титровальную бутылку титрантом. Заполнение бюретки титрантом и процедуру промывки провести 4 раза для полного удаления воздуха из бюретки, подающих и дозирующих трубок.

7. Проведение поверки

7.1. Внешний осмотр

При внешнем осмотре должно быть установлено соответствие измерителя следующим требованиям:

- Наличие эксплуатационной документации на русском языке;
- Соответствие комплектности прибора спецификации;
- Отсутствие механических повреждений и дефектов покрытия;
- Целостность показывающих приборов;
- Надписи и обозначения на приборе должны быть четкими и соответствовать технической документации фирмы-изготовителя;
- Прибор должен размещаться на рабочей поверхности стола в соответствии с Руководством по эксплуатации.

7.2. Опробование и проверка общего функционирования титраторов

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

7.3. Подтверждение соответствия программного обеспечения проводится визуально при включении системы: в процессе автотестирования на индикаторе должны отображаться наименование ПО и номер версии ПО (таблица 2).

Результат проверки соответствия программного обеспечения считают положительным, если наименование ПО и номер версии, отображающийся при включении системы, соответствует указанному в таблице 2.

Таблица 2

Наименование ПО	Идентификационное наименование ПО	Номер версии ПО
SW	SW V.3.1.1	Выше V. 3.1.1

7.4. Определение метрологических характеристик

7.4.1. Определение абсолютной погрешности измерения рН (в случае комплектации титратора электродами для водного кислотного-основного титрования) осуществляется по буферным растворам рН 2-го разряда. Проводится калибровка электрода по двум буферным растворам в соответствии с Руководством по эксплуатации прибора. Проводится измерение рН третьего буферного раствора, значение рН которого лежит внутри диапазона, ограниченного калибровочными буферами. Абсолютная погрешность измерения рН рассчитывается по формуле:

$$\Delta pH = pH_{эт} - pH_{изм}, \text{ где}$$

ΔpH – абсолютная погрешность титратора при измерении рН;

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

$pH_{изм}$ – показания титратора.

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

7.4.2. Определение относительной погрешности титрования

В зависимости от используемого электрода или электродной пары выбирается стандартный образец и титрант (см. Приложений 1). При наличии у пользователя аттестованной в соответствии с ГОСТ 8.563 методикой выполнения измерений, можно пользоваться данной методикой.

7.4.2.1. Кислотное титрование в водной или неводной среде, аргентометрическое титрование, окислительно-восстановительное титрование: в стакан для титрования пипеткой добавляют 10 см³ раствора определяемого стандартного образца или навеску определяемого стандартного образца (калия бифталата от 0,07 до 0,09 г, хлористого натрия от 0,03 до 0,05 г бихромата калия от 0,025 до 0,04 г) взятую с точностью 0,0002 г, доливают дистиллированной водой или изопропиловым спиртом до 50 мл и титруют до точки эквивалентности по программе титрования стандартного образца. Проводят серию не менее чем из 5 измерений. Результат записывают с точностью до четвертого знака. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство.

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле:

$$\sigma = \frac{R_i - C_{ам}}{C_{ам}} \times 100, \text{ где}$$

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

$C_{ам} = 10$ см³ в случае титрования раствора;

или $C_{ам}$ - навеска определяемого стандартного образца, г.

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

7.4.2.2. Титрование по методу Карла Фишера: Перед началом анализа запускают программу предтитрования. После перехода в режим ожидания при необходимости следует провести определение титра титранта в соответствии с РЭ. Для анализа образца, в ячейку для титрования шприцом добавляют стандартный образец или 10 мкл (0,01 г с точностью 0,0001 г) дистиллированной воды. Проводят серию не менее чем из 5 измерений. Результат записывают как массу оттитрованной дистиллированной воды с точностью до четвертого знака. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство.

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле:

$$\sigma = \frac{R_i - C_{am}}{C_{am}} \times 100, \text{ где}$$

R_i - результат i -ого титрования в серии, мг;

C_{am} - масса введенного образца, мг.

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

7.4.2.3. Фотометрическое титрование: в стакан для титрования пипеткой добавляют аликвоту ГСО 9914-2011, доливают дистиллированной водой до 50 мл, капают несколько капель индикатора и титруют по п.4.5 ГОСТ 52407-2005 раствором трилона Б (ЭДТА) до точки эквивалентности.*

Относительная погрешность титрования рассчитывается для каждого результата титрования по формуле:

$$\sigma = \frac{R_i - C_{am}}{C_{am}} \times 100, \text{ где}$$

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

C_{am} - аттестованное значение массовой концентрации ГСО 9914-2011 по паспорту, г/дм³.

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

7.4.3. Случайную составляющую погрешности определяют по результатам измерений как относительное среднее квадратическое отклонение результатов единичного измерения, и рассчитывают по формуле:

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

где n – количество измерений.

Случайная составляющая погрешности титратора не должна превышать 1,0%.

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 инструкции, 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.

* Вместо ГСО жесткости воды допускается применять растворы кальция хлористого 0,025 моль/дм³.

ПРОТОКОЛ ПОВЕРКИ

Наименование:

Зав. номер _____

Тип _____

Дата выпуска _____

Представлен _____

Поверка проводится согласно документу МП 242-0435-2012 «Титраторы автоматические серии Т моделей Т50, Т70, Т90. Методика поверки», утвержденному ФГУП ГЦИ СИ ВНИИМ им.Д.И.Менделеева .

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

Определение абсолютной погрешности измерения pH

Таблица 2

Значение pH эталонного буферного раствора	Показания титратора	Абсолютная погрешность измерения pH

Результат определения метрологических характеристик

Таблица 3

№ измерения	Результаты титрования, %	Относительная погрешность, %
1		
2		
3		
4		
5		
СКО		

Относительная погрешность и СКО титратора не превышает (превышает) нормативы.

Заключение _____

Подпись поверителя

Дата _____

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Вид титрования	Стандартный образец	Титрант
1 Кислотно-основное в водных средах	Соляная кислота или 0,1N или калия бифталат в воде дистиллированной	Натрия гидроксид 0,1N в воде дистиллированной
2 Кислотно-основное титрование в неводных средах	Бензойная кислота	Натрия гидроксид 0,1N в воде или спирте изопропиловом
3 Аргентометрическое титрование в водных средах (осадительное титрование)	Натрий хлористый или раствор натрия хлористого 0,1N в воде дистиллированной с добавлением 2 см ³ азотной кислоты	Серебра нитрат 0,1N в воде дистиллированной
4 Окислительно-восстановительное титрование	Калий двухромовокислый (бихромата калия) в 5% растворе серной кислоты или йод	Раствор аммоний-железо (II) сернокислый (соль Мора)
5 Титрование по методу Карла Фишера	Вода дистиллированная или ГСО 9322-2008 «Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости»	Титрант для волюметрического титрования
6 Фотометрическое титрование	ГСО жесткости воды или растворы кальция хлористого 0,025 моль/дм ³ .	Раствор трилона Б

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Рекомендации по программированию методов для поверки титраторов.

1. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В ВОДНЫХ СРЕДАХ.

Название	
ID метода	P1
Название	POVERKA
Образец	
Тип ввода	Масса
Нижний предел [г]	0,07
Верхний предел [г]	0,09
Мол. масса M	204,23
Основность z	1
Перемешать	
Скорость[%]	35
Время [с]	60
EQP титрование	
Титрант/датчик	
Титрант	NaOH
Концентрация [моль/л]	0,1
Датчик	DG111
Един. Измерения	mB
Добавление титранта	
dE (уст)	8,0
dV(мин) [мл]	0,02
dV(мак) [мл]	0,2
Режим измерения	
dE [mB]	0,5
dt[с]	1,0
t (мин) [с]	3,0
t (мак) [с]	20,0
Распознавание	
Порог	100,0
Только наибольш скачок	Нет
Диапазон	Нет
Тенденция	Нет
Прерывание	
По максим, объему [мл]	10,0
По потенциалу	Нет

По крутизне	Нет
После n точек эквивалентности	Да
n=	1
комбинированные условия	Нет
Обработка	
Процедура	Стандартная
Расчет	
Формула	$R1=Q \cdot C / 1000$
Константа	$C=M/z$
Кол-во десят. Знаков	4
Формула	$R2=VEQ$

2. КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ.

Название	
ID метода	P2
Название	POVERKA
Образец	
Тип ввода	Масса
Нижний предел [г]	0,07
Верхний предел [г]	0,12
Мол. масса M	122,12
Основность z	1
Перемешать	
Скорость [%]	35
Время [с]	60
EQP титрование	
Титрант/датчик	
Титрант	NaOH (i-PrOH)
Концентрация [моль/л]	0,1
Датчик	DG116
Един. Измерения	mB
Добавление титранта	Динамическое
dE (уст)	8,0
dV(мин) [мл]	0,02
dV(мак) [мл]	0,3
Режим измерения	Контроль по равновесию
dE [mB]	0,5
dt[c]	1,0
t (мин) [с]	3,0
t (мак) [с]	20,0
Распознавание	
Порог	100,0
Только наибольш скачок	Нет
Диапазон	Нет
Тенденция	Нет
Прерывание	

По максим, объему [мл]	10,0
По потенциалу	Нет
По крутизне	Нет
После п точек эквивалентн	Да
n=	1
комбинированные условия	Нет
Обработка	
Процедура	Стандартная

Расчет

Формула	$R1=Q*C/1000$
Константа	$C=M/z$
Кол-во десят. Знаков	4
Формула	$R2=VEQ$

3. АРГЕНТОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ В ВОДНЫХ СРЕДАХ.

Название

ID метода	P3
Название	POVERKA

Образец

Тип ввода	Масса
Нижний предел [г]	0,03
Верхний предел [г]	0,05
Мол. масса M	58,44

Перемешать

Скорость [%]	35
Время [с]	30

EQP титрование

Титрант/датчик	
Титрант	AgNO ₃
Концентрация [моль/л]	0,1
Датчик	DM141
Един. Измерения	mB
Добавление титранта	Динамическое
dE (уст)	8,0
dV(мин) [мл]	0,02
dV(мак) [мл]	0,2
Режим измерения	Контроль по равновесию
dE [mB]	0,5
dt[с]	1,0
t (мин) [с]	3,0
t (мин) [с]	15,0
Распознавание	
Порог	100,0

Только наибольш скачок	Нет
Диапазон	Нет
Тенденция	Положит
Прерывание	
По максим, объему [мл]	10,0
По потенциалу	Нет
По крутизне	Нет
После п точек эквивалентн	Да
n=	1
комбинированные условия	Нет
Обработка	
Процедура	Стандартная
Расчет	
Формула	$R1=Q*C/1000$
Константа	$C=M/z$
Кол-во десят. Знаков	4

4. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ ТИТРОВАНИЕ.

Название	
ID метода	P4
Название	POVERKA
Образец	
Тип ввода	Масса
Нижний предел [г]	0,025
Верхний предел [г]	0,04
Мол. масса M	294,19
Основность z	6
Перемешать	
Скорость [%]	35
Время [с]	30
EQP титрование	
Титрант/датчик	
Титрант	$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$
Концентрация [моль/л]	0,1
Датчик	DM 140
Един. Измерения	мВ
Добавление титранта	Динамическое
dE (уст)	5,0
dV(мин) [мл]	0,02
dV(мак) [мл]	0,2
Режим измерения	Контроль по равновесию
dE [мВ]	0,5
dt[с]	1,0
t (мин) [с]	4,0

t (мак) [с]	20,0
Распознавание	
Порог	100,0
Только наибольший скачок	Нет
Диапазон	Нет
Тенденция	Нет
Прерывание	
По максим, объему [мл]	10,0
По потенциалу	Нет
По крутизне	Нет
После n точек эквивалентн	Да
n=	1
комбинированные условия	Нет
Обработка	
Процедура	Стандартная
Расчет	
Формула	$R1=Q*C/1000$
Константа	$C=M/z$
Кол-во десят. Знаков	4

5. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ (КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ, ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКОЕ) ТИТРОВАНИЕ

Название	
ID метода	2
Название	
Образец	
Тип ввода	Объем
Нижний предел [мл]	1
Верхний предел [мл]	10
Перемешать	
Скорость [%]	35
Время [с]	60
EQP титрование	
Титрант/датчик	
Титрант	EDTA
Концентрация [моль/л]	0,05
Датчик	DP5
Един. Измерения	мВ
Добавление титранта	Динамическое
dE (уст)	4,0
dV(мин) [мл]	0,02
dV(мак) [мл]	0,2
Режим измерения	Контроль по равновесию
dE [мВ]	0,5
dt[с]	1,0

	t (мин) [с]	3,0
	t (мак) [с]	20,0
Распознавание		
	Порог	100,0
	Только наибольший скачок	Нет
	Диапазон	Нет
	Тенденция	Положит.
Прерывание		
	По максим, объему [мл]	20,0
	По потенциалу	Нет
	По крутизне	Нет
	После n точек эквивалентн	Да
	n=1	1
	комбинированные условия	Нет
Обработка		
	Процедура	Стандартная
Расчет		
Формула	R1=VEQ	