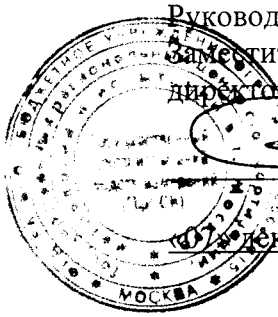
УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ГЦИ СИ
Заместитель генерального
директора ФБУ «Ростест-Москва»



_____ А.С. Евдокимов

«07» декабря 2012 г.

«Системы автоматического титрования 852 Titrando»

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП-РТ 1795-2012

Номер Госреестра:

Москва
2012

Настоящая методика поверки распространяется на системы автоматического титрования 852 Titrando, фирмы «Metrohm AG», Швейцария (далее – титраторы) и устанавливает методику их первичной и периодической поверки.

Интервал между поверками – 1 год.

1 ОПЕРАЦИИ ПОВЕРКИ

1.1 При проведении поверки выполняются операции, указанные в таблице 1.

Таблица 1

№ п.п	Наименование операции	Номер пункта документа по методике	Проведение операции при	
			первичной поверке	периодической поверке
1.	Внешний осмотр	6.1.	Да	Да
2.	Опробование	6.2.	Да	Да
3.	Определение метрологических характеристик:	6.3.		
	3.1. Определение абсолютной погрешности при измерении температуры	6.3.1	Да	Да
	3.2 Определение относительной погрешности титраторов и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при измерении содержания воды по методу Карла Фишера.	6.3.2	Да	Да
	3.3 Определение относительной погрешности титраторов и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при измерении содержания воды по методу Карла Фишера.	6.3.2	Да	Да
	3.4 Определение бромного числа 10%-ного раствора циклогексена в 1,1,1-трихлорэтане.	6.3.3	Да	Да

2 СРЕДСТВА ПОВЕРКИ

2.1 При проведении поверки необходимо применять следующие средства поверки:

- весы лабораторные класса точности специальный по ГОСТ 24104-2001 с пределом взвешивания 200 г;
- мерные колбы 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 1770;
- пипетки с одной меткой 2 класса точности по ГОСТ 29169;

бюретки по ГОСТ 29251-91;

- ГСО 9322-2008 «Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-HWS-1.0)»;
- калий бромноватокислый (калия бромат) (KBrO3) по ГОСТ 4457, чда, массовая доля основного вещества, не менее 99%;
- калий бромистый (калия бромид) (KBr) по ГОСТ 4160, чда, массовая доля основного вещества, не менее 99%;
- натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) ($Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$) по ГОСТ 27068, чда, массовая доля основного вещества(99,5…100,5)%;
- натрия карбонат (Na_2CO_3) по ГОСТ 83, хч, массовая доля основного вещества, не менее 99,8%;

- термометр ТЛ-4 с ц.д. 0,1, диапазон измерений (0…55) по ГОСТ 28498;
- йодид калия (KI) по ГОСТ 4232, хч, массовая доля основного вещества, не менее 99,5%;
- кислота соляная (HCl) по ГОСТ 3118, чда, массовая доля основного вещества (35…38)%;
- кислота серная (H_2SO_4) по ГОСТ 4204, хч, массовая доля основного вещества (93,6…95,6)%;
- кислота уксусная (CH_3COOH) по ГОСТ 61, чда, массовая доля основного вещества, не менее 99,5%;
- 2-пропанол (изопропиловый спирт) по ТУ 6-09-402-85, хч, массовая доля основного вещества, не менее 99,8%;
- 1,1,1-трихлорэтан CAS №71-55-6;
- циклогексен CAS №110-83-8, массовая доля основного вещества не менее 99%;
- стандарт MT-HWS-10.0 производства фирмы «SIGMA-ALDRICH»;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

2.2 Средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, ГСО должны иметь действующие паспорта.

2.3 Допускается применение других средств поверки по классу точности не ниже предусмотренных методикой и допущенных к применению в установленном порядке.

3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1. 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.

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

3.3. Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с титраторами в соответствии с прилагаемыми инструкциями. Организацию обучения работающих с титраторами по безопасности труда производят по ГОСТ 12.0.004.

4 УСЛОВИЯ ПОВЕРКИ

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 20±5;
- относительная влажность воздуха, %, не более 60;
- напряжение питающей среды, В 220±22.

Режимные параметры устанавливают в соответствии с инструкцией по эксплуатации в зависимости от выбранного режима титрования.

5 ПОДГОТОВКА К ПОВЕРКЕ

Перед проведением поверки должны быть выполнены следующие подготовительные операции:

- после доставки титратора на поверку он должен быть выдержан в помещении не менее 3 часов;
- в соответствии с руководством по эксплуатации осуществить сборку системы и модулей и приготовление титрантов;
- включить титратор в соответствии с руководством по эксплуатации, и прогреть в течение не менее 30 мин.

6 ПРОВЕДЕНИЕ ПОВЕРКИ

6.1 Внешний осмотр.

При внешнем осмотре должно быть установлено соответствие поверяемого титратора следующим требованиям:

- комплектность титратора, а также маркировка должны соответствовать требованиям руководства по эксплуатации;
- титратор должен быть чистым, без следов коррозии;
- титратор не должен иметь повреждений, влияющих на его работоспособность.

6.2 Опробование.

Осуществить опробование работоспособности всех функций прибора в соответствии с руководством по эксплуатации.

Определить идентификационные характеристики ПО. При включении прибора на управляющем устройстве отображаются его идентификационные данные – номер версии прибора, который должен соответствовать версии 5.900.0010 при использовании сенсорной панели и 6.0 при использовании ПО для управления прибором.

Наименование программного обеспечения	Идентификационное название программного обеспечения	Номер версии (идентификационный номер) программного обеспечения	Цифровой идентификатор программного обеспечения (контрольная сумма исполняемого кода)	Алгоритм вычисления цифрового идентификатора программного обеспечения
Сенсорное управление	Touch Control	5.900.0010	отсутствует	отсутствует
Компьютерное управление	PC Control	6.0	отсутствует	отсутствует

6.3 Определение метрологических характеристик.

6.3.1 Определение абсолютной погрешности при измерении температуры.

При комплектации прибора термодатчиком, производится измерение темпертуры раствора. Измерение проводят в одной точке, при которой происходят рабочие измерения содержания вещества. Определение погрешности проводится путем сличения показаний анализатора и эталонного термометра. Погрешность высчитывается по формуле:

$$\Delta T = T_{эт.} - T_{ан.},$$

где $T_{эт}$ – температура измеренная эталонным термометром

$T_{тир.}$ – температура измеренная титратором.

Абсолютная погрешность при измерении температуры для термодатчика Pt 1000 не должна превышать ± 0,2°C; для NTC ±0,6°C.

6.3.2 Определение относительной погрешности титрования и среднего квадратического отклонения результата измерений (СКО) при титровании методом Карла Фишера.

Для поверки используется методика определения массовой концентрации воды в стандартном образце (ГСО 9322-2008).

Кулонометрический метод.

Соберите прибор в соответствии с руководством по эксплуатации, в зависимости от типа генераторного электрода залейте рабочие растворы: для генераторного электрода без диафрагмы (один реактив) залейте анолит в титровальную ячейку, для генераторного электрода с диафрагмой, используются два реактива, католит залейте в электрод, а анолит в титровальную ячейку. Включите программу предтитрования. Работу можно начинать при стабилизации работы прибора.

Для определения относительной погрешности титрования и случайной составляющей погрешности используют ГСО 9322-2008 «Стандартный образец массовой концентра-

ции воды в органической жидкости (МТ-HWS-1.0)». Вскройте ампулу. Промойте шприц образцом. Наберите в шприц весь объем образца. Шприц взвешивают на аналитических весах с точностью до 4 знака. С помощью шприца с длинной иглой вводят в ячейку по 0,5…1,0 мл образца. Массу дозируемого объема определяют на весах как разность показаний весов до и после дозирования.

Проводят не менее 7 измерений определения массовой доли воды. Результат измерений записывают с точностью до четвертой значащей цифры. Полученные результаты отображаются на дисплее управляющего устройства.

Относительная погрешность титратора рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{(\overline{W} - W)}{W} \times 100, \%$$

где W - содержание воды в анализируемом образце, масс. доля, % (ppm);

$\overline{W}$ - среднее значение массовой доли воды, полученного в результате измерений, масс. доля, % (ppm).

Относительная погрешность титратора не должна превышать ±3,0 %.

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

$$СКО = \frac{1}{\overline{W}} \times \sqrt{\frac{\sum (W - \overline{W})^2}{(n-1)}} \times 100\%,$$

где $\overline{W} = \frac{\sum W_i}{n}$, где n - число измерений

Случайная составляющая погрешности не должна превышать 1,5 %.

Волюметрическое титрование

Соберите прибор в соответствии с руководством по эксплуатации, залейте растворитель (реагент Карла Фишера) в титровальную ячейку, заполните бюретку, подающие и дозирующие трубки титрантом (для полного удаления воздуха из системы дозирования повторите процедуру заполнения несколько раз)

Запустите программу титрования. Титратор автоматически нейтрализует фоновую влагу в ячейке титрования до минимально-допустимого уровня. Саму процедуру титрования рекомендуется начинать при стабильном значении дрейфа меньше 20 мкг/л (оптимально меньше 10 мкг/л).

Определяют поправочный коэффициент (фактор) титранта в соответствии с нормативной документацией.

Для определения относительной погрешности титрования используют ГСО 9322-2008 «Стандартный образец массовой концентрации воды в органической жидкости (МТ-HWS-1.0)». Вскройте ампулу. Промойте шприц образцом. Наберите в шприц весь объем образца. Шприц взвешивают на аналитических весах с точностью до 4 знака. С помощью шприца с длинной иглой вводят в ячейку по 1,0…2,0 мл образца. Массу дозируемого объема определяют на весах как разность показаний весов до и после дозирования. На титрование образца должно уходить 30…70% от объема бюретки.

Проводят не менее 2 измерений определения массовой доли воды. Результат измерений записывают с точностью до четвертой значащей цифры. Полученные результаты отображаются на дисплее или выводятся на печатающее устройство.

Относительная погрешность титратора рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{(\overline{W} - W)}{W} \times 100, \%$$

где W - содержание воды в анализируемом образце, масс. доля, % (ppm);

$\overline{W}$ - среднее значение массовой доли воды, полученного в результате измерений, масс. доля, % (ppm);.

Относительная погрешность не должна превышать ±3%.

Для определения случайной составляющей погрешности титрования используют стандарт MT-HWS-10.0. Вскройте ампулу. Промойте шприц образцом. Наберите в шприц весь объем образца. Шприц взвешивают на аналитических весах с точностью до 4 знака. С помощью шприца с длинной иглой вводят в ячейку по 0,5...1,5 мл образца. Массу дозируемого объема определяют на весах как разность показаний весов до и после дозирования. На титрование образца должно уходить 30...70% от объема бюретки. Проводят не менее 7 измерений.

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

$$СКО = \frac{1}{\overline{W}} \times \sqrt{\frac{\sum (W_i - \overline{W})^2}{(n-1)}} \times 100\%,$$

где $\overline{W} = \frac{\sum W_i}{n}$, где n - число измерений.

Случайная составляющая погрешности не должна превышать 1,5 %.

6.3.3 Определение бромного числа 10%-ного раствора циклогексена в 1,1,1-трихлорэтане.

В случае использования пользователем данного прибора для определения бромных чисел нефтепродуктов, используют метод определения бромного числа стандартного 10% раствора циклогексена в 1,1,1-трихлорэтане.

6.3.6.1 В качестве титранта используют раствор бромид-бромат калия (0,25 М в пересчете на Br_2). Бромид калия (KBr) и бромат калия ($KBrO_3$) высушивают в сушильном шкафу при температуре 105°С в течении 30 мин. Для приготовления титранта берут 51,0 г бромида калия (KBr) и 13,92 г бромата калия ($KBrO_3$), и разбавляют до 1 л.

6.3.6.2 Определяют молярность приготовленного титранта титрованием 0,1 М раствором тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3$). Растворяют 25 г тиосульфата натрия ($Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$) в воде и добавляют 0,01 г карбоната натрия (Na_2CO_3) для стабилизации раствора. Разбавляют до 1 литра и тщательно перемешивают. Устанавливают молярность раствора тиосульфата натрия с помощью любой общепринятой процедуры.

6.3.6.3 Определение поправочного коэффициента (титра) раствора бромид-бромата.

Поместите 50 мл ледяной уксусной кислоты и 1 мл концентрированной соляной кислоты в колбу вместимостью 500 мл для определения йодных чисел. Охладите раствор в ледяной бане в течение 10 минут и, постоянно помешивая, добавьте из 10 мл калиброванной бюретки 5±0,01 мл раствора бромид-бромата со скоростью 1...2 капли в секунду. После этого закройте колбу пробкой, взболтайте содержимое, поместите в ледяную баню и добавьте 5 мл раствора KI. Сильно встряхните колбу, добавьте 100 мл воды так, чтобы ополоснуть пробку и стенки колбы и быстро титруйте раствором тиосульфата натрия. Ближе к концу титрования добавьте 1 мл индикаторного раствора крахмала и продолжайте титровать до исчезновения синего цвета.

Молярность раствора бромид-бромата рассчитывают по формуле:

$$M_1 = \frac{A \times M_2}{5 \times 2},$$

где M_1 – молярность раствора бромид-бромата;

A – количество миллилитров раствора $Na_2S_2O_3$, пошедших на титрование раствора бромид-бромата;

M_2 – молярность раствора $Na_2S_2O_3$;

5 – количество миллилитров раствора бромид-бромата;

2 – число электронов, перенесенных в процессе окислительно-восстановительного титрования бромид-броматным раствором.

6.3.6.4 Приготовление растворителя.

Готовят растворитель для титрования, смешав 714 мл ледяной уксусной кислоты, 134 мл 1,1,1-трихлорэтана, 134 мл метанола и 18 мл H_2SO_4 (1+5). Растворитель необходимо выдержать в течение 3-х дней.

6.3.6.5 Проводят холостой опыт для растворителя, используя 5 мл 1,1,1-трихлорэтана вместо порции раствора образца. На титрование должно пойти не более 0,1 мл раствора бромид-бромата. В том случае, если потребляется больше 0,1 мл, необходимо приготовить свежий раствор.

6.3.6.6 Готовят 10% (по массе) раствор циклогексена в 1,1,1-трихлорэтане.

6.3.6.7 Запускают программу определения бромного числа. Взвешивание образца проводят с точностью 0,0002 г. Проводят серию измерений бромного числа 10%-го раствора циклогексена. Полученные значения бромного числа должны быть в интервале от 18 до 20. Расчет производится по формуле:

RS1= (EP1-BL1)×K1×K2/SIZE

где: BL1 – количество титранта, пошедшее на титрование холостой пробы, мл;

K1 – молярность бромид-броматного раствора в пересчете на Br_2;

K2 – 15,98;

SIZE – масса навески стандартного образца, г;

EP1 – количество титранта, пошедшее на титрование, мл.

7 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ПОВЕРКИ

7.1 На систему автоматического титрования, прошедшую поверку с положительным результатом, выдается свидетельство о поверке установленной формы.

7.2 При отрицательных результатах поверки выдается извещение о непригодности с указанием причин непригодности, а система автоматического титрования не допускается к применению.

Начальник лаборатории поверки
и испытаний оптико-физических
и физико-химических СИ №448 — В.В. Рыбин

Инженер по метрологии второй категории
Лаб.№ 448 ФБУ “Ростест-Москва” — Ю.А.Иванова