

**Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии
УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ –
ФИЛИАЛ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО ПРЕДПРИЯТИЯ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИИ ИМ. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА»
(УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д. И. Менделеева»)**

Согласовано

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

Е.П. Собина



2020 г.

ГОСУДАРСТВЕННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЕДИНСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

Титраторы автоматические по методу Карла Фишера

СА-31, KF-31 и СА-310

МЕТОДИКА ПОВЕРКИ

МП 71-241-2020

Екатеринбург

2020

ПРЕДИСЛОВИЕ

- 1 РАЗРАБОТАНА УНИИМ - филиалом ФГУП «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева»**
- 2 ИСПОЛНИТЕЛЬ Медведевских М. Ю.**
- 3 УТВЕРЖДЕНА и.о. директора УНИИМ - филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева в декабре 2020 г.**

Государственная система обеспечения единства измерений Титраторы автоматические по методу Карла Фишера СА-31, KF-31 и СА-310 Методика поверки	МП 71-241-2020
--	-----------------------

Дата введения: декабрь 2020 г.

1 Общие положения

1.1 Настоящая методика поверки распространяется на титраторы автоматические по методу Карла Фишера СА-31, KF-31 и СА-310 (далее – титраторы), изготовленные фирмой «Nittoseiko Analytech Co. Ltd.», Япония и устанавливает методы и средства первичной и периодической поверок.

1.2 При проведении поверки должна обеспечиваться прослеживаемость титратора к ГЭТ 3-2008 «Государственный первичный эталон единицы массы» согласно Приказа Росстандарта №2832 от 29.12.2018.

1.3 Поверка титраторов должна производиться в соответствии с требованиями настоящей методики.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике поверки использованы ссылки на следующие документы:

Приказ Минпромторга России от 31.07.2020 № 2510 «Об утверждении Порядка проведения поверки средств измерений, требования к знаку поверки и содержанию свидетельства о поверке»

Приказ Минпромторга России N 2906 от 28.08.2020 г. «Об утверждении порядка создания и ведения Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений, передачи сведений в него и внесения изменений в данные сведения предоставления содержащихся в нём документов и сведений»

Приказ Минтруда России №328н от 24.07.2013 «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

Приказ Росстандарта №2832 от 29.12.2018 Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений содержания воды в твердых и жидких веществах и материалах

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

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

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

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

3 Перечень операций 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 при	
		первичной поверке	периодической поверке
1 Внешний осмотр	8	да	да
2 Подготовка к поверке и опробование средства измерений	9	да	да
3 Проверка программного обеспечения	10	да	да
4 Проверка метрологических характеристик:	11		
4.1 Проверка относительной погрешности дозирования	11.1	да	да
4.2 Проверка относительного среднего квадратического отклонения и относительной погрешности измерений массовой доли воды	11.2	да	да
4.3 Проверка диапазонов измерений массовой доли воды	11.3	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 на меньшем числе поддиапазонов измерений, на основании письменного заявления владельца титратора, оформленного в произвольной форме.

4 Требования к условиям проведения поверки

При проведении поверки должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С

от 18 до 25;

- относительная влажность воздуха, %

от 20 до 80.

5 Требования к специалистам, осуществляющим поверку

К проведению работ по поверке титратора допускаются лица, прошедшие специальное обучение в качестве поверителя, прошедшие инструктаж и обученные работе с титратором.

6 Метрологические и технические требования к средствам поверки

6.1 При проведении поверки применяют следующие средства поверки:

Таблица 2 – Средства поверки

Наименование	Метрологические и технические требования
стандартный образец массовой доли воды в нефтепродуктах и органических жидкостях ГСО 10056-2011	диапазон аттестованных значений от 0,004 % до 0,015 % и относительная погрешность аттестованного значения ± 4 % при $P=0,95$
стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости ГСО 9233-2008	диапазон аттестованных значений от 0,090 % до 0,105 % и относительная погрешность аттестованного значения ± 2 % при $P=0,95$
стандартный образец массовой доли воды органической жидкости ГСО 9922-2011	диапазон аттестованных значений от 0,1 % до 1,0 % и относительная погрешность аттестованного значения $\pm 1,5$ % при $P=0,95$
стандартный образец массовой доли воды в органической жидкости ГСО 10798-2016	диапазон аттестованных значений от 0,5 % до 5,0 % и относительная погрешность аттестованного значения $\pm 1,5$ % при $P=0,95$
весы неавтоматического действия	I специального класса точности по ГОСТ R OIML 76-1
барометр-анероид метеорологический БАММ-1, (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 5738-76)	диапазон измерения давления от 80 до 106 кПа и абсолютная погрешность $\pm 0,2$ кПа
термометр ртутный стеклянный лабораторный ТЛ-4, (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 303-91)	диапазон измеряемых температур от 0 °С до 55 °С, цена деления шкалы 0,1 °С
микрошприц Hamilton (регистрационный номер в Федеральном информационном фонде 63779-16)	объем дозирования (1 - 10) мкл, систематическая составляющая основной относительной погрешности $\pm (5,0 - 1,0)$ %, СКО случайной составляющей относительной погрешности (2,0 - 1,0) %
шприцы медицинские	объем 1,0; 5,0 см ³
вода дистиллированная	по ГОСТ 6709
гигрометр	Диапазоны измерений температуры и относительной влажности не менее требуемых по п. 7

6.2 Эталоны, применяемые для поверки, должны быть поверены, если представлены средствами измерений утвержденного типа или аттестованы, если представлены средствами измерений неутвержденного типа, средства измерений - поверены. СО должны иметь действующие паспорта.

6.3 Допускается применение аналогичных средств поверки, обеспечивающих определение метрологических характеристик поверяемого СИ с требуемой точностью.

7 Требования по обеспечению безопасности проведения поверки

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.

8 Внешний осмотр средства измерений

8.1 При внешнем осмотре устанавливают:

- соответствие внешнего вида титраторов сведениям, приведенным в описании типа;
- отсутствие видимых повреждений титраторов;
- чистоту титраторов, отсутствие следов коррозии, подтеков химических реактивов;
- соответствие комплектности указанной в РЭ;
- четкость обозначений и маркировки.

8.2 Если при внешнем осмотре титратора выявлены повреждения или дефекты, способные оказать влияние на безопасность проведения поверки или результаты поверки, то поверка может быть продолжена только после устранения этих повреждений или дефектов.

9 Подготовка к поверке и опробование средства измерений

9.1 Титраторы подготавливают к работе в соответствии с руководством по эксплуатации (далее – РЭ).

9.2 Стандартные образцы (далее – ГСО) подготавливают в соответствии с паспортом.

9.3 Опробование

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

10 Проверка программного обеспечения средства измерений

Провести проверку идентификационных данных ПО титраторов. Номер версии ПО идентифицируется при включении титратора путем вывода на экран номера версии. Номер версии ПО должен быть не ниже приведенной в таблице 2.

Таблица 2 – Идентификационные данные ПО

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	-
Номер версии (идентификационный номер) ПО	не ниже 1.04
Цифровой идентификатор ПО	-

11 Определение метрологических характеристик средства измерений

11.1 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: (10-30) %, (30-70) % и (70-100) % объема бюретки. Для введения поправки на плотность воды одновременно проводят измерения атмосферного давления и температуры воды.

11.2 Проверка относительного среднего квадратического отклонения и относительной погрешности измерений массовой доли воды

Для проверки относительного среднего квадратического отклонения и относительной погрешности измерений массовой доли воды используют ГСО по разделу 6, воду дистиллированную по ГОСТ 6709 (Для проверки СКО в поддиапазоне до 0,001 % включ. используют раствор, приготовленный по приложению А).

Перед началом титрования запускают программу титрования. После перехода в режим ожидания следует провести определение титра титранта в соответствии с РЭ для волюметрического метода с использованием ГСО по разделу 4.

Для ввода аликвот ГСО и воды дистиллированной по ГОСТ 6709 используют шприцы объемом 1, 5 см³, микрошприц. Точную массу аликвоты устанавливают на весах

неавтоматического действия I специального класса точности по ГОСТ OIML R 76-1. Рекомендуемые массы аликвот приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Рекомендуемые массы навески

Анализируемое вещество	Массовая доля воды, %	Рекомендуемая масса аликвот, г	
		Волуметрический метод	Кулонометрический метод
ГСО 10056-2011	0,004 – 0,015	5,0	2,5
ГСО 9233-2008	0,090 – 0,105	4,0	2,0
ГСО 9922-2011	0,1 – 1,0	1,0	0,5
ГСО 10798-2016	0,5 – 5,0	1,0	0,5
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709	100	0,05	0,01

Проводят не менее пяти измерений массовой доли воды в ГСО и воде дистиллированной по ГОСТ 6709.

11.3 Проверка диапазонов измерений массовой доли воды

11.3.1 Проверку диапазона измерений массовой доли воды провести одновременно с проверкой относительной погрешности по п. 11.2 (Провести измерения массовой доли воды в начале и конце каждого поддиапазона измерений).

Диапазон измерений массовой доли воды должен удовлетворять требованиям таблицы 5.

12 Подтверждение соответствия средства измерений метрологическим требованиям

12.1 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, $см^3$;

V_{ij} - i -ое значение действительного объема дозы в j -й точке, $см^3$, 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.

12.2 Относительную погрешность (δ_{ij}), среднее арифметическое значение (\bar{W}_j) и относительное среднее квадратическое отклонение ($S_{0,j}$) измерений массовой доли воды для j -го ГСО и воды дистиллированной по ГОСТ 6709 рассчитывают по формулам:

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

$$\bar{W}_j = \frac{\sum_{i=1}^n W_{ij}}{n}, \quad (5)$$

$$S_{0,j} = \frac{100}{\bar{W}_j} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (W_{ij} - \bar{W}_j)^2}{n-1}}, \quad (6)$$

где W_{ij} - i -ое измеренное значение массовой доли воды в j -м ГСО и воде дистиллированной по ГОСТ 6709, %;

W_j^A - аттестованное значение массовой доли воды в j -м ГСО, %, для воды дистиллированной $W_j^A = 100$ %.

n – число измерений.

Полученные значения относительного среднего квадратического отклонения и относительной погрешности измерений массовой доли воды должны удовлетворять требованиям таблицы 5.

Таблица 5 - Метрологические характеристики

Наименование характеристики	Значения метрологических характеристик для модификации:				
	СА-310 в режиме		СА-31	KF-31 в режиме	
	кулонометрического титрования	волюмометрического титрования		кулонометрического титрования	волюмометрического титрования
Диапазон измерений массовой доли воды, %	от 0,0001 до 100	от 0,001 до 100	от 0,0005 до 100	от 0,0005 до 100	от 0,001 до 100
Пределы допускаемой относительной погрешности измерений массовой доли воды, % в поддиапазонах измерений:					
до 0,001 включ.	-	-	-	-	-
св. 0,001 до 0,05 включ.	±6,0	±6,0	±6,0	±6,0	±6,0
св. 0,05 до 100 включ.	±3,0	±3,0	±3,0	±3,0	±3,0
Предел допускаемого относительного среднеквадратического отклонения результатов измерений массовой доли воды, %, в поддиапазонах измерений:					
до 0,001 включ.	10,0	-	10,0	10,0	-
св. 0,001 до 0,05 включ.	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
св. 0,05 до 100 включ.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Пределы допускаемой относительной погрешности дозирования, в диапазоне дозирования от 10% до 100% объема бюретки, %		±0,5			±0,5

13 Оформление результатов поверки

13.1 Результаты поверки оформляются протоколом по форме Приложения Б.

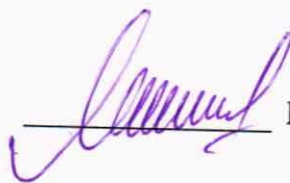
13.2 Положительные результаты поверки оформляют выдачей свидетельства о поверке в соответствии с действующим Порядком на дату проведения поверки. Знак поверки в виде оттиска поверительного клейма наносится на свидетельство о поверке.

13.3 При отрицательных результатах поверки титратор признают непригодным к дальнейшей эксплуатации, аннулируют свидетельство о поверке и выдают извещение о непригодности с указанием причин в соответствии с действующим Порядком.

13.4 Сведения о проведенной поверке передают в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений в соответствии с Приказом Минпромторга от 28.08.2020 г. № 2906.

Разработчик

**Зав. лаб.241 УНИИМ – филиал
ФГУП «ВНИИМ им.Д.И. Менделеева»**



М.Ю. Медведевских

Приложение А

(обязательное)

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПОВЕРОЧНЫХ РАСТВОРОВ

для проверки СКО в поддиапазоне до 0,001 % включ.

А.1 Для приготовления поверочных растворов используют следующие средства:

- весы неавтоматического действия специального класса точности по ГОСТ R OIML 76-1 с ценой деления не более 0,0001 г;

- колбы мерные второго класса точности, ГОСТ 1770
- бутанол-1 безводный, чистота не менее 99,5 %
- *m*-ксилол безводный, чистота не менее 99 %
- пропиленкарбонат безводный, чистота не менее 99,5 %
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

А.2 Приготовление поверочных растворов осуществляют следующим образом:

Чистую, сухую мерную колбу с закрытой притертой крышкой, вместимостью 100 см³ взвешивают с помощью весов неавтоматического действия специального класса точности, массу колбы записывают до четвертого десятичного знака m_1 . В колбу приливают необходимую массу одного из растворителей. Колбу плотно закрывают притертой крышкой.

Взвешивают с помощью весов неавтоматического действия специального класса точности колбу, плотно закрытую притертой крышкой, с растворителем, массу записывают как m_2 . Массу растворителя находят по формуле

$$m_0 = m_2 - m_1, \quad (\text{A.1})$$

В колбу добавляют воду дистиллированную, массу аликвоты воды рассчитывают по формуле

$$m_{H_2O} = \frac{W_A m_0}{100 - W_A}, \quad (\text{A.2})$$

где m_0 – масса одного из осушенных растворителей, г;

W_A – массовая доля воды в приготавливаемом поверочном растворе в диапазоне, %.

А.3 Раствор готовят в день проведения поверки.

Приложение Б

(обязательное)

ПРОТОКОЛ № _____ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОВЕРКИ

Титратор автоматический по методу Карла Фишера _____, зав № _____

Документ на поверку: МП 71-241-2020 «ГСИ. Титраторы автоматические по методу Карла Фишера СА-31, КФ-31 и СА-310».

Информация об использованных средствах поверки:

Условия проведения поверки:

Температура _____ °С и относительная влажность окружающего воздуха _____ %.

Результаты внешнего осмотра _____

Результаты опробования _____

Проверка ПО:

Таблица Б.1 – Проверка идентификационных данных ПО

Идентификационные данные	Значение
Идентификационное наименование ПО	
Номер версии (идентификационный номер) ПО	
Цифровой идентификатор ПО	

Проверка метрологических характеристик:

Таблица Б.2 – Проверка относительной погрешности

Номинальный объем дозы, см ³	Показания весов, г	Объем воды, см ³	Отн. погрешность дозирования, %	Нормируемые значения отн. погрешности дозирования, %

Таблица Б.3 - Проверка относительного среднего квадратического отклонения измерений массовой доли воды в образце

Расчетное значение массовой доли воды, %	Результаты измерений, %	Отн. СКО результатов измерений массовой доли воды в образце, %	Отн. погрешность результатов измерений массовой доли воды в образце, %

Таблица Б.4 – Проверка диапазонов измерений

Характеристика	Полученные значение диапазона измерений	Соответствие требованиям Да (+) / Нет (-)

Организация, проводившая поверку: _____

Поверитель: _____

Дата проведения поверки: _____