ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 8.600—2003

Государственная система обеспечения единства измерений

МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Общие требования

Издание официальное

БЗ 8—2003/137

Москва
ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
2003

Предисловие

Задачи, основные принципы и правила проведения работ по государственной стандартизации в Российской Федерации установлены ГОСТ Р 1.0—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Основные положения» и ГОСТ Р 1.2—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Порядок разработки государственных стандартов».

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП УНИИМ) Госстандарта России

2 ВНЕСЕН Управлением метрологии Госстандарта России

3 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 26 сентября 2003 г. № 273-ст

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2003

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины, определения и сокращения 2
4 Общие положения 3
5 Требования к погрешности измерений и характеристикам составляющих погрешности измерений 3
6 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, растворам, используемым при выполнении измерений массовой доли основного вещества реактивов 4
7 Требования к подготовке к выполнению измерений 4
8 Требования к выполнению измерений 5
9 Требования к обработке и оформлению результатов измерений массовой доли основного вещества реактивов 5
10 Требования к контролю точности получаемых результатов измерений 7
Приложение А (обязательное) Перечень ГСО состава химических веществ 1-го разряда 8
Приложение Б (рекомендуемое) Приготовление титрантов и определение молярной концентрации эквивалента вещества в титрантах 9
Приложение В (рекомендуемое) Способы расчета массовой доли основного вещества реактивов . . 11
Библиография 12

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Государственная система обеспечения единства измерений

МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ОСНОВНОГО ВЕЩЕСТВА РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Общие требования

State system for ensuring the uniformity of measurements.
Procedures of measurement of mass fraction of the parent substance of reagents and superpure substances by titrimetric methods. General requirements

Дата введения 2004—04—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает общие требования к методикам выполнения измерений массовой доли основного вещества реактивов и особо чистых веществ (далее — реактивы) титриметрическими методами.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.207—76 Государственная система обеспечения единства измерений. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3885—73 Реактивы и особо чистые вещества. Правила приемки, отбор проб, фасовка, упаковка, маркировка, транспортирование и хранение

ГОСТ 4517—87 Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе

ГОСТ 4919.1—77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 4919.2—77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления буферных растворов

ГОСТ 6563—75 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7328—2001 Гири. Общие технические условия

ГОСТ 9147—80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 10398—76 Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества

ГОСТ 17444—76 Реактивы. Методы определения основного вещества азотсодержащих органических соединений и солей органических кислот

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 25794.1—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 25794.2—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для окислительно-восстановительного титрования

Издание официальное

ГОСТ 25794.3—83 Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для титрования осаждением, неводного титрования и других методов

ГОСТ 27025—86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ Р 1.2—92 Государственная система стандартизации Российской Федерации. Порядок разработки государственных стандартов

ГОСТ Р 1.5—2002 Государственная система стандартизации Российской Федерации. Стандарты. Общие требования к построению, изложению, оформлению, содержанию и обозначению

ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-1—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

ГОСТ Р ИСО 5725-2—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть. 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-3—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-4—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-5—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений

ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Государственные стандарты», составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины, определения и сокращения

3.1 В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

титриметрические методы анализа: Методы количественного химического анализа, основанные на измерениях объема или массы раствора реактива известной концентрации (титранта), расходуемого в процессе стехиометрической реакции с определяемым веществом.

Примечания

1 В методиках выполнения измерений применяют методы кислотно-основного, окислительно-восстановительного, комплексонометрического и осадительного титрования.

2 В зависимости от способа измерений количества титранта различают гравиметрическое титрование (основано на измерениях массы титранта) и объемное титрование (основано на измерениях объема титранта).

3 Для получения результатов измерений массовой доли основного вещества с наименьшей погрешностью используют гравиметрическое титрование.

4 В зависимости от химического состава и свойств анализируемого реактива при измерениях массовой доли основного вещества реактивов используют методы прямого, обратного, косвенного и реверсивного титрования.

5 Конечную точку титрования находят с помощью соответствующего индикатора или устройства для фиксации.

Остальные термины — по ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 8.563 и ГОСТ Р ИСО 5725-1.

3.2 В настоящем стандарте применены следующие сокращения:

- ГСО — государственный стандартный образец;
- МВИ — методика выполнения измерений;
- МДОВ — массовая доля основного вещества.

4 Общие положения

4.1 Разработку, аттестацию и стандартизацию МВИ МДОВ реактива титриметрическим методом проводят в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р 1.2, ГОСТ Р 1.5 и настоящего стандарта, а также с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-1 — ГОСТ Р ИСО 5725-6.

4.2 Нормативный документ на МВИ МДОВ должен содержать разделы, указанные в приложении В ГОСТ Р 8.563.

4.3 В зависимости от требований к точности измерений МДОВ реактива в качестве титранта используют:

- растворы, приготовленные на основе ГСО состава химических веществ 1-го разряда (далее — ГСО 1-го разряда), приведенных в приложении А;
- растворы, приготовленные из ГСО состава химических веществ или ГСО состава раствора химического вещества титранта (далее — ГСО состава);
- растворы реактивов, молярная концентрация эквивалента вещества в которых определена с применением ГСО 1-го разряда или ГСО состава.

5 Требования к погрешности измерений и характеристикам составляющих погрешности измерений

5.1 Для МВИ определяют следующие метрологические характеристики: характеристику систематической погрешности МВИ; характеристики случайной погрешности МВИ — пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений, границы погрешности измерений.

Пределы повторяемости и воспроизводимости результатов измерений МВИ определяют экспериментальным путем в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2 или [1].

5.2 Характеристику систематической погрешности МВИ, обусловленную несовершенством реализации принятого принципа измерений и погрешностью используемых средств измерений, оценивают с учетом положений ГОСТ Р ИСО 5725-4 и [1]. При определении и расчете систематической погрешности МВИ учитывают неисключенные систематические погрешности, обусловленные погрешностью применяемого ГСО состава; погрешностью реактива, МДОВ которого определена с использованием ГСО 1-го разряда или ГСО состава; погрешностью применяемой мерной лабораторной посуды и весов; погрешностью приготовления индикатора (либо погрешностью устройства фиксации точки конца титрования) и т. д.

5.3 Границы погрешности измерений МВИ устанавливают расчетным путем в соответствии с [1] и ГОСТ 8.207 и указывают для всего диапазона измерений.

5.4 В качестве приписанных характеристик погрешности в МВИ должны быть установлены: границы абсолютной или относительной погрешности, предел повторяемости (при двух параллельных определениях) и предел воспроизводимости (при определении в двух лабораториях) результатов измерений МДОВ реактивов при доверительной вероятности 0,95, — которые не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

Таблица 1 В процентах

Метод титрования	Диапазон измерений МДОВ реактива	Предел повторяемости r	Предел воспроизводимости R	Границы допускаемой абсолютной погрешности
Кислотно-основной	90,0—100,0	1,0	1,3	1,0
Окислительно-восстановительный	90,0—100,0	0,8	1,0	0,9
Комплексонометрический	90,0—100,0	0,7	0,9	0,75
Осадительный	90,0—100,0	0,3	0,6	0,7

Примечание — В таблице 1 указаны предельные значения приписанных характеристик погрешности МВИ. В зависимости от квалификации анализируемого реактива и МВИ границы абсолютной погрешности могут составлять от 0,2 % до 1,0 % для кислотно-основного титрования, от 0,1 % до 0,9 % — для окислительно-восстановительного титрования, от 0,3 % до 0,75 % — для комплексонометрического титрования и от 0,3 % до 0,7 % — для осадительного титрования.

6 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, растворам, используемым при выполнении измерений массовой доли основного вещества реактивов

6.1 При выполнении измерений МДОВ реактивов применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и растворы:

- аналитические весы не ниже высокого (2-го) класса точности по ГОСТ 24104 с пределом допускаемой абсолютной погрешности весов при первичной поверке не более 0,0003 г и наибольшим пределом взвешивания 250 г;
- лабораторные весы не ниже среднего (3-го) класса точности по ГОСТ 24104 с пределом допускаемой абсолютной погрешности весов при первичной поверке не более 0,01 г и наибольшим пределом взвешивания 1 кг;
- набор гирь по ГОСТ 7328 от 1 мг до 250 г класса точности не ниже E_2 при использовании с аналитическими весами не ниже высокого (2-го) класса точности и от 1 мг до 1 кг класса точности не ниже F_2 при использовании с лабораторными весами не ниже среднего (3-го) класса точности;
- ГСО 1-го разряда, приведенные в приложении А, или иные ГСО состава, растворы которых используют в качестве титранта для измерений МДОВ реактива с требуемой точностью;
- лабораторные стеклянные меры вместимости 1-го и 2-го классов точности по ГОСТ 1770, ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29251;
- посуду и оборудование по ГОСТ 25336, ГОСТ 9147, ГОСТ 6563;
- устройства для фиксации точки конца титрования, принцип действия которых основан на применении потенциометрического, амперометрического, кондуктометрического или других физико-химических методов;
- растворы индикаторов по ГОСТ 4919.1;
- буферные растворы по ГОСТ 10398, ГОСТ 4919.2;
- вспомогательные растворы и реактивы по ГОСТ 4517;
- реактивы и растворы для неводного титрования по ГОСТ 17444 и ГОСТ 25794.3;
- дистиллированную воду по ГОСТ 6709.

6.2 Все средства измерений должны быть поверены.

6.3 Если при подготовке к выполнению и выполнении измерений температура окружающего воздуха в помещении лаборатории отличается от 20 °С, необходимо ввести температурные поправки на объемы растворов в соответствии с ГОСТ 25794.1.

6.4 Для приготовления буферных и вспомогательных растворов следует использовать реактивы квалификации химически чистые (х. ч.) и чистые для анализа (ч. д. а.), для приготовления растворов индикаторов или индикаторных смесей — квалификации х. ч., ч. д. а. и чистые (ч.).

6.5 Бюретка для измерений объема титранта должна быть подобрана таким образом, чтобы объем титранта, расходуемый на титрование, составил не менее 50 % ее вместимости.

7 Требования к подготовке к выполнению измерений

7.1 Требования к отбору и подготовке проб анализируемого реактива устанавливают по ГОСТ 3885. При этом указывают массу навески, способ ее взятия и переноса в посуду. Указывают, что взвешивание навески проводят по аттестованной МВИ с установленной при аттестации погрешностью взвешивания в предварительно взвешенной с той же погрешностью посуде, жидкие реактивы взвешивают в закрытой бюксе, труднорастворимые реактивы перед взвешиванием предварительно растирают в агатовой или яшмовой ступке.

Для гигроскопичных реактивов должна быть указана относительная влажность при проведении измерений и хранении проб.

7.2 Стадии подготовки к выполнению измерений МДОВ анализируемого реактива устанавливают в соответствии с требованиями ГОСТ 27025, ГОСТ 10398, ГОСТ 25794.1 — ГОСТ 25794.3, ГОСТ 4517, ГОСТ 4919.1, ГОСТ 4919.2.

7.3 Указывают требования к погрешности взвешивания навески реактива, используемого для приготовления буферных и вспомогательных растворов. Погрешность взвешивания должна быть не более 0,01 г.

7.4 При необходимости в нормативных документах на МВИ предусматривают процедуру очистки реактивов, используемых при выполнении измерений МДОВ анализируемого реактива.

7.5 Для приготовления буферных и вспомогательных растворов и растворов индикаторов предусматривают использование дистиллированной воды, если нет других указаний.

7.6 Указывают требования к процедурам приготовления титранта и установлению молярной концентрации эквивалента вещества в титранте с использованием ГСО 1-го разряда или ГСО состава, приготовленном согласно приложению Б.

8 Требования к выполнению измерений

8.1 В разделе МВИ «Выполнение измерений» приводят требования к условиям и операциям по отбору навески и переводу ее в раствор (в том числе указывают вместимость, исполнение, класс точности цилиндров, мензурок, пипеток, с помощью которых отмеряют объемы вспомогательных, буферных растворов и дистиллированной воды).

8.2 При описании процедуры титрования в зависимости от используемого метода титрования в МВИ предусматривают следующие операции:

- при титровании аликвотной части раствора ее объем переносят в колбу для титрования пипеткой;
- при обратном титровании раствор вспомогательного титранта добавляют пипеткой (бюреткой) в раствор, содержащий анализируемый реактив;
- раствор, содержащий анализируемый реактив, титруют из бюретки соответствующей вместимости титрантом, приготовленным в соответствии с приложением Б;
- массу навески анализируемого реактива, необходимую для приготовления раствора, и массу навески ГСО состава подбирают таким образом, чтобы на реверсивное титрование было израсходовано титранта в объеме, занимающем не менее 50 % вместимости бюретки. Навеску ГСО состава взвешивают с погрешностью, установленной при аттестации МВИ, в предварительно взвешенной с той же погрешностью посуде и количественно переносят в колбу для титрования.

8.3 В этом же разделе МВИ указывают, что одновременно с титрованием раствора анализируемого реактива в тех же условиях проводят контрольный опыт с такими же количествами используемых реактивов, но без анализируемого реактива, для учета влияния на результат измерений МДОВ реактива примесей, содержащихся в реактивах, на основе которых были приготовлены буферные, вспомогательные растворы, растворы индикаторов или индикаторные смеси и т. д. (мешающих примесей).

Примечание — Для получения результата измерений МДОВ реактива с наименьшей погрешностью применяют метод сравнения с соответствующим ГСО 1-го разряда или при его отсутствии применяют вариант метода сравнения с титрантом, приготовленным из ГСО 1-го разряда, или вариант метода сравнения с титрантом, молярная концентрация эквивалента вещества которого установлена с использованием ГСО 1-го разряда. Процедура измерений МДОВ реактива методом сравнения с ГСО 1-го разряда описана в приложении Б.

При выполнении измерений МДОВ реактива в условиях повторяемости должно быть предусмотрено получение двух результатов измерений.

8.4 В случае, если в результате контрольного опыта обнаружено влияние мешающих примесей, в формулы для расчета МДОВ реактива, указанные в разделе 9, вводят поправку на объем титранта, учитывающую данное влияние.

9 Требования к обработке и оформлению результатов измерений массовой доли основного вещества реактивов

9.1 Обработку результатов измерений МДОВ реактива по результатам единичного титрования выполняют в соответствии с ГОСТ 10398, ГОСТ 17444 или по формулам, указанным в приложении В.

9.2 Предусматривают проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-1 — ГОСТ Р ИСО 5725-6, в последовательности:

9.2.1 Если абсолютное расхождение между полученными результатами двух измерений не превышает предела повторяемости r, приписанного МВИ по результатам ее аттестации, оба результата признают приемлемыми и в качестве окончательного результата указывают среднеарифметическое значение результатов двух измерений. Если абсолютное расхождение превышает предел повторяемости r, лаборатория должна получить еще два результата измерений.

9.2.2 Если диапазон (x_{max} — x_{min}) результатов четырех измерений равен (или менее) по значению критическому значению $CR_{0,95}$ (4) при доверительной вероятности 95 % и числе измерений n, равном четырем, то в качестве окончательного результата указывают среднеарифметическое значение резуль-

татов четырех измерений. Коэффициенты критического диапазона $f(n)$ для n от 2 до 4 представлены в таблице 2 и предназначены для расчета критического диапазона $CR_{0,95}(n)$ по формуле

$$CR_{0,95}(n) = f(n)\,\sigma_r\,, \tag{1}$$

где $f(n)$ — коэффициенты критического диапазона для числа измерений n;

σ_r — стандартное отклонение повторяемости, указанное в аттестованной МВИ в качестве приписанной характеристики. Если в МВИ приведен только предел повторяемости r, то стандартное отклонение повторяемости рассчитывают по формуле

$$\sigma_r = r/f(n), \tag{2}$$

где r — предел повторяемости из аттестованной МВИ или по таблице 1.

Таблица 2

n	$f(n)$
2	2,8
3	3,3
4	3,6

9.2.3 Если диапазон результатов четырех измерений больше критического значения диапазона для n, равного четырем, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений МДОВ реактива в соответствии с требованиями разделов 6 и 7.

9.2.4 Когда получение повторных результатов химического анализа является дорогостоящим, проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости проводят по 5.2.2.2 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

9.3 При необходимости в МВИ предусматривают проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости и воспроизводимости (условия прецизионности).

Проверку проводят при получении результатов измерений двумя лабораториями. При этом пробы (образцы) для выполнения измерений должны быть одними и теми же, их число должно быть с необходимым для возможных повторных измерений резервом.

Каждая лаборатория получает два результата измерений в условиях повторяемости и проводит проверку приемлемости своих результатов измерений по 9.2.

Совместимость окончательных результатов, полученных двумя лабораториями, проверяют, сравнивая абсолютное расхождение между двумя средними результатами с критической разностью $CD_{0,95}$, которую рассчитывают для случая $n_1 = n_2 = 2$ по формуле

$$CD_{0,95} = \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}\,, \tag{3}$$

где R — предел воспроизводимости из аттестованной МВИ или по таблице 1.

Разрешение противоречий между результатами, полученными двумя лабораториями, проводят по 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

9.4 Оформление результатов измерений должно соответствовать следующим требованиям:

9.4.1 При представлении окончательного результата измерений указывают число результатов измерений, использованных для расчета окончательного результата.

9.4.2 Результат измерений представляют по форме

$$X,\ \%,\ \Delta\,(\delta),\ \%,\ P = 0{,}95, \tag{4}$$

где X — массовая доля основного вещества анализируемого реактива, %;

$\Delta\,(\delta)$ — абсолютная (относительная) погрешность измерений МДОВ анализируемого реактива, %.

Примечание — В МВИ предусматривают вычисление и округление результатов измерений МДОВ в соответствии с требованиями ГОСТ 27025.

10 Требования к контролю точности получаемых результатов измерений

10.1 В разделе МВИ «Контроль точности получаемых результатов измерений» должны быть предусмотрены процедуры и периодичность контроля точности получаемых результатов измерений (далее — контроль точности) в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 и [2].

10.2 При контроле точности следует предусматривать оценку стабильности повторяемости, показателей промежуточной прецизионности и правильности. В качестве средств контроля точности следует использовать:

- ГСО состава, аналогичные по составу рабочим пробам реактива;
- рабочие пробы реактива, принятое опорное значение МДОВ которого определено по контролируемой МВИ с использованием ГСО 1-го разряда или ГСО состава.

При контроле стабильности результатов измерений проверяют как их прецизионность, так и правильность. В соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 для контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории используют контрольные карты Шухарта и контрольные карты кумулятивных сумм по ГОСТ Р ИСО 5725-6. Расхождения между результатами наблюдений, полученные в условиях повторяемости, и оценки промежуточной прецизионности анализа наносят на карту пределов (карту Шухарта).

Полученные экспериментально оценки систематической погрешности δ_i, рассчитываемые по формуле

$$\delta_i = y_i - \mu , \qquad (5)$$

где y_i — текущий результат анализа МДОВ ГСО состава;

μ — аттестованное значение измеряемой МДОВ ГСО состава (или принятое опорное значение МДОВ реактива),

и текущие расхождения w, рассчитанные по формуле

$$w = \left| \delta_{i+1} - \delta_i \right|, \qquad (6)$$

наносят на контрольные карты Шухарта — карту оценки систематической погрешности и карту текущих расхождений. На контрольную карту кумулятивных сумм наносят только оценки систематической погрешности.

В случае появления на контрольных картах точек выше предела предупреждения и предела действия изучают причины таких отклонений и устраняют их.

При контроле стабильности (контроле точности) результатов измерений промежуточную прецизионность и правильность проверяют с периодичностью, указанной в контракте на поставку продукции или в соответствующем руководстве по качеству. Если такая периодичность не предусмотрена, показатели промежуточной прецизионности и правильности рекомендуется проверять один раз в смену или в сутки, или один раз в течение срока годности приготовленного раствора реактива, когда он менее сроков годности или хранения других приготовленных растворов.

Приложение А
(обязательное)

Перечень ГСО состава химических веществ 1-го разряда

Таблица А.1

В процентах

Наименование ГСО состава химических веществ 1-го разряда	Обозначение ГСО	Интервал допускаемых аттестованных значений МДОВ	Границы допускаемой абсолютной погрешности при доверительной вероятности 0,95
ГСО состава калия двухромовокислого	ГСО 2215—81	99,95—100,00	0,03
ГСО состава калия фталевокислого кислого	ГСО 2216—81	99,90—100,00	0,03
ГСО состава трилона Б	ГСО 2960—84	99,70—100,00	0,03
ГСО состава натрия щавелевокислого	ГСО 3219—85	99,95—100,00	0,03
ГСО состава натрия углекислого	ГСО 4086—87	99,95—100,00	0,03
ГСО состава натрия хлористого	ГСО 4391—88	99,90—100,00	0,03

Примечания

1 Допускается применение других ГСО состава, аттестованной характеристикой которых является МДОВ, с погрешностями аттестованных характеристик, не превышающими погрешности аттестации ГСО 1-го разряда.

2 Аттестация МДОВ ГСО состава трилона Б 1-го разряда проведена в диапазоне pH от 5 до 6 ед.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Приготовление титрантов и определение молярной концентрации эквивалента вещества в титрантах

Б.1 Приготовление титранта из ГСО 1-го разряда или ГСО состава

Б.1.1 Массу навески соответствующего ГСО 1-го разряда или ГСО состава, необходимую для приготовления титранта, рассчитывают исходя из требуемой (заданной) концентрации титранта и аттестованного значения МДОВ ГСО. Навеску ГСО взвешивают с погрешностью не более 0,0003 г в предварительно взвешенной с той же погрешностью посуде и готовят титрант в мерной колбе.

Б.1.2 Приготовленному титранту приписывают значение молярной концентрации эквивалента $C_{(x)}$, моль/дм^3, рассчитанное по формуле

$$C_{(x)} = \frac{mA}{V_к\, 100\, M}, \qquad (Б.1)$$

где m — масса навески ГСО, использованная для приготовления титранта, г;

A — аттестованное значение МДОВ ГСО, %;

$V_к$ — вместимость используемой мерной колбы, определенная при градуировке, дм^3;

M — молярная масса эквивалента вещества ГСО, г/моль.

Б.2 Приготовление титранта на основе реактива, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда, и определение молярной концентрации эквивалента вещества в титранте

Б.2.1 МДОВ реактива, используемого для приготовления титранта, определяют методом сравнения с соответствующим ГСО состава 1-го разряда или при отсутствии такового — по МВИ с использованием соответствующего ГСО 1-го разряда.

Б.2.2 Метод сравнения с ГСО 1-го разряда реализуют в следующем порядке. Измерения МДОВ реактива проводят титрованием раствора реактива и раствора ГСО состава этого химического вещества 1-го разряда, содержащих одно и то же количество определяемого вещества, одним и тем же титрантом, приготовленным по ГОСТ 25794.1 — ГОСТ 25794.3 или по ГОСТ 10398, в одних и тех же условиях эксперимента (один оператор, в один день, с использованием одного и то же набора мерной посуды и реактивов).

Б.2.3 Массовую долю основного вещества реактива A_1, %, рассчитывают по формуле

$$A_1 = \frac{AV_1}{V} \text{ или } A_1 = \frac{Am_T}{m_T}, \qquad (Б.2)$$

где V_1 (m_T) — объем (масса) титранта, использованный (ая) или израсходованный (ая) на титрование раствора анализируемого реактива, см^3 (г);

V (m_T) — объем (масса) титранта, использованный (ая) или израсходованный (ая) на титрование раствора ГСО 1-го разряда, см^3 (г).

За результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов трех параллельных измерений МДОВ реактива A_1, если абсолютное расхождение между максимальным и минимальным из них не превышает предела повторяемости при доверительной вероятности 0,95, приведенного в таблице Б.1.

Таблица Б.1

Используемый ГСО [2] —[7] состава химического вещества 1-го разряда	Предел повторяемости между параллельными измерениями, %
ГСО состава калия двухромовокислого	0,08
ГСО состава калия фталевокислого кислого	0,05
ГСО состава трилона Б	0,08
ГСО состава натрия щавелевокислого	0,08
ГСО состава натрия углекислого	0,08
ГСО состава натрия хлористого	0,09

Б.2.4 Массу навески реактива, необходимую для приготовления титранта, рассчитывают исходя из установленной МДОВ и из требуемой (заданной) концентрации титранта. Навеску реактива взвешивают с погрешностью не более 0,0003 г в предварительно взвешенной с той же погрешностью посуде и готовят титрант в калиброванной мерной колбе.

Б.2.5 Приготовленному титранту приписывают значение молярной концентрации эквивалента $C_{(x)}$, моль/дм^3, рассчитанное по формуле

$$C_{(x)} = \frac{m_1 A_1}{V_к 100 M_1}, \qquad (Б.3)$$

где m_1 — масса навески реактива, использованная для приготовления титранта, г;

A_1 — МДОВ реактива, измеренная с использованием ГСО 1-го разряда, %;

$V_к$ — вместимость используемой мерной колбы, определенная при градуировке, дм^3;

M_1 — молярная масса эквивалента химического вещества — реактива, г/моль.

Б.3 Приготовление титранта из реактива и определение молярной концентрации эквивалента вещества в титранте титриметрическим методом

Б.3.1 Массу навески реактива, используемого для приготовления титранта, рассчитывают исходя из требуемой (заданной) концентрации титранта. Навеску реактива взвешивают с погрешностью не более 0,0003 г и готовят титрант в мерной колбе.

Б.3.2 Определение молярной концентрации эквивалента вещества в титранте проводят титриметрическим методом по ГОСТ 25794.1 — ГОСТ 25794.3, ГОСТ 10398.

Б.3.3 Если значение молярной концентрации эквивалента определяют путем титрования по ГСО 1-го разряда, ГСО состава, аттестованному с применением ГСО 1-го разряда, или по реактиву, МДОВ которого установлена с применением ГСО 1-го разряда, то приготовленному титранту приписывают значение молярной концентрации эквивалента $C_{(x)}$, моль/дм^3, рассчитанное по формуле

$$C_{(x)} = \frac{m A 1000}{M V_1 100}, \qquad (Б.4)$$

где m — масса навески ГСО 1-го разряда (ГСО состава, аттестованного с применением ГСО 1-го разряда, или реактива, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда), г;

A — значение МДОВ ГСО 1-го разряда (ГСО состава, аттестованного с применением ГСО 1-го разряда, или реактива, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда), %;

M — молярная масса эквивалента химического вещества ГСО 1-го разряда (ГСО состава, аттестованного с применением ГСО 1-го разряда, или реактива, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда), г/моль;

V_1 — объем титранта, использованный или израсходованный на титрование, см^3.

Б.3.4 Если значение молярной концентрации эквивалента вещества в титранте определяют по раствору другого титранта, молярную концентрацию эквивалента вещества которого предварительно определили по ГСО 1-го разряда (ГСО состава, аттестованному с применением ГСО 1-го разряда, или по реактиву, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда), то приготовленному титранту приписывают значение молярной концентрации эквивалента $C'_{(x)}$, моль/дм^3, рассчитанное по формуле

$$C'_{(x)} = \frac{V_2 C_{(x)}}{V_3}, \qquad (Б.5)$$

где V_2 — объем раствора титранта с молярной концентрацией эквивалента вещества $C_{(x)}$, использованный или израсходованный на титрование, см^3;

$C_{(x)}$ — молярная концентрация эквивалента вещества в титранте, определенная по ГСО 1-го разряда (ГСО состава, аттестованному с применением ГСО 1-го разряда , или реактиву, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда) и рассчитанная по формуле (Б.4), моль/дм^3;

V_3 — объем анализируемого титранта, взятый или израсходованный на титрование, см^3.

Б.4 Приготовление титрантов из ГСО состава проводят в соответствии с инструкциями по их применению.

Приложение В
(рекомендуемое)

Способы расчета массовой доли основного вещества реактивов

В.1 МДОВ анализируемого реактива X, %, рассчитывают:

- при прямом и косвенном титровании по формуле

$$X = \frac{KVT\,100}{m}; \qquad (B.1)$$

- при обратном титровании по формуле

$$X = \frac{(KV - K_1V_1)\,T\,100}{m}; \qquad (B.2)$$

- при титровании аликвотной части раствора по формуле

$$X = \frac{VTKV_2\,100}{V_3\,m}; \qquad (B.3)$$

- при реверсивном титровании с использованием ГСО 1-го разряда (ГСО состава или реактива, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда) по формуле

$$X = \frac{m_1AMV_2\,1000}{m\,M_1V_4}; \qquad (B.4)$$

- при реверсивном титровании с использованием титранта, приготовленного в соответствии с приложением Б, по формуле

$$X = \frac{MV_2\,VC_{(x)}\,100}{mV_4}, \qquad (B.5)$$

где K — коэффициент поправки титранта, израсходованного на титрование или использованного для измерений;

V — объем титранта, израсходованный на титрование или использованный для измерений, см^3;

T — масса анализируемого реактива, соответствующая 1 см^3 титранта заданной концентрации (при прямом титровании), вспомогательного титранта, использованного для измерений (при обратном титровании), г/см^3;

m — масса навески анализируемого реактива, г;

K_1 — коэффициент поправки титранта, израсходованного на обратное титрование избытка вспомогательного титранта;

V_1 — объем титранта, израсходованный на обратное титрование избытка вспомогательного титранта, см^3;

V_2 — общий объем раствора анализируемого реактива, см^3;

V_3 — объем аликвотной части раствора анализируемого реактива, см^3;

m_1 — масса навески ГСО 1-го разряда (ГСО состава или реактива, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда), г;

A — МДОВ ГСО 1-го разряда (ГСО состава или реактива, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда), %;

M — молярная масса эквивалента вещества анализируемого реактива, г/моль;

M_1 — молярная масса эквивалента вещества ГСО 1-го разряда (ГСО состава или реактива, МДОВ которого определена с применением ГСО 1-го разряда), г/моль;

V_4 — объем раствора анализируемого реактива, израсходованный на титрование, см^3;

$C_{(x)}$ — молярная концентрация эквивалента вещества в титранте, определенная в соответствии с приложением Б.

В общем случае коэффициент поправки K рассчитывают по формуле

$$K = C_{(x)} / C_{(x)1}, \qquad (B.6)$$

где $C_{(x)}$ — молярная концентрация эквивалента вещества в титранте, определенная в соответствии с приложением Б, моль/дм^3;

$C_{(x)1}$ — требуемая (заданная) молярная концентрация эквивалента вещества в титранте, моль/дм^3.

Примечание — При обработке результатов измерений по формуле (В.2) заданные молярные концентрации эквивалента титранта, израсходованного на титрование, и вспомогательного титранта должны быть одинаковыми.

Библиография

[1] МИ 2336—2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[2] МИ 1889—88 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава трилона Б 2-го разряда. Методика выполнения измерений

[3] МИ 2047—90 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава хлористого натрия 2-го разряда. Методика выполнения измерений

[4] МИ 2089—90 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава двухромовокислого калия 2-го разряда. Методика выполнения измерений

[5] МИ 2150—91 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава фталевокислого калия 2-го разряда. Методика выполнения измерений

[6] МИ 2197—92 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава щавелевокислого натрия 2-го разряда. Методика выполнения измерений

[7] МИ 2198—92 Государственная система обеспечения единства измерений. Массовая доля основного вещества в стандартном образце состава углекислого натрия 2-го разряда. Методика выполнения измерений

УДК 543.24.08:389.14:006.354 ОКС 17.020 Т86.5

Ключевые слова: реактив, особо чистое вещество, государственный стандартный образец, массовая доля основного вещества, титриметрический метод, методика выполнения измерений

Редактор *Л.В. Афанасенко*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Кануркина*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 07.10.2003. Подписано в печать 20.11.2003. Усл.печ.л. 1,86. Уч.-изд.л. 1,30.
Тираж 560 экз. С 12732. Зак. 1006.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
http://www.standards.ru e-mail: info@standards.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник". 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102