МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.515–
2019

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОДАХ

Методика измерений титриметрическим и расчётным методами

Ростов-на-Дону
2020

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), И.А. Рязанцева (ответственный исполнитель), Е.Л. Селютина

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 25.12.2019;
- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 27.12.2019

4 УТВЕРЖДЁН Руководителем Росгидромета 30.12.2019.
ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 05.02.2020 № 46

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ».
Свидетельство об аттестации методики измерений № 515.RA.RU.311345–2019 от 30.12.2019

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 20.01.2020.
ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.24.515–2019

7 ВЗАМЕН РД 52.24.515–2005 «Массовая концентрация диоксида углерода в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений титриметрическим и расчётным методами»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год.
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2020

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Требования к показателям точности измерений ... 3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам ... 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства ... 4
4.2 Реактивы и материалы ... 6
5 Метод измерений ... 6
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды ... 7
7 Требования к квалификации операторов ... 7
8 Требования к условиям измерений ... 7
9 Подготовка к выполнению измерений ... 7
9.1 Отбор и хранение проб ... 7
9.2 Установление точной вместимости конических колб или склянок ... 8
9.3 Приготовление микробюретки из градуированной пипетки ... 9
9.4 Приготовление растворов ... 9
10 Порядок выполнения измерений ... 13
10.1 Выполнение измерений при отсутствии в воде мешающих веществ ... 13
10.2 Выполнение измерений при наличии в воде мешающих веществ ... 14
11 Обработка результатов измерений ... 14
12 Оформление результатов измерений ... 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории ... 15
13.1 Общие положения ... 15
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости ... 16
14 Определение массовой концентрации диоксида углерода расчётным методом ... 16
Приложение А (рекомендуемое) Значения активности ионов водорода в зависимости от мантиссы значения водородного показателя ... 21
Приложение Б (рекомендуемое) Пример вычисления массовой концентрации диоксида углерода расчётным методом ... 23
Библиография ... 24

Введение

Диоксид углерода имеет исключительно важное значение для растительных организмов (как источник углерода). В то же время повышенные концентрации диоксида углерода в водах угнетающе действуют на живые организмы.

При высоких концентрациях диоксида углерода вода становится агрессивной по отношению к металлическим и бетонным материалам в результате подкисления, а также образования растворимых гидрокарбонатов.

Одним из основных источников поступления диоксида углерода в водные объекты являются процессы биохимического распада органических остатков, включая окисление органических веществ, дыхания водных организмов, которые протекают как в воде, так и в илах, донных отложениях и почвах, с которыми соприкасается вода.

На концентрацию диоксида углерода в водных объектах помимо фотосинтетической деятельности водных организмов влияет температура, характер водного питания и продолжительность подлёдного периода. Зимой из-за происходящих в водоёме окислительных процессов, а также вследствие питания реки грунтовыми водами, в которых содержание диоксида углерода повышено, в воде подо льдом скапливается большое количество диоксида углерода. С исчезновением ледяного покрова содержание диоксида углерода быстро падает, так как его избыток выделяется в атмосферу и потребляется в результате фотосинтеза. Поэтому концентрация диоксида углерода в воде зависит ещё от сезона года и времени суток. Обычно весной и летом оно понижается, а в конце зимы достигает максимума. В меньшей степени выражены суточные колебания концентрации диоксида углерода.

Одновременно с процессами поступления значительная часть диоксида углерода в водном объекте потребляется фитопланктоном и макрофитами при фотосинтезе, а также расходуется на растворение карбонатов и алюмосиликатов

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2\ ; \quad (1)$$

$$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 11H_2O = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4. \quad (2)$$

Уменьшение концентрации диоксида углерода в воде может происходить и в результате выделения его в атмосферу.

Диоксид углерода содержится в основном в виде растворённых молекул и лишь малая часть его (около 1 %) при взаимодействии с водой образуют угольную кислоту

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3\ . \quad (3)$$

Содержание диоксида углерода в воде в значительной мере определяется значением pH. При pH ниже 4,5 из всех компонентов карбонатного равновесия в воде присутствует практически только диоксид углерода и угольная кислота. При pH 8,3 и выше содержанием диоксида углерода можно пренебречь. В таблице 1 приведены соотношения концентраций производных угольной кислоты в зависимости от значений pH.

Таблица 1 – Мольные доли, %, производных угольной кислоты в зависимости от значения pH (без учёта коэффициентов активности)

Форма нахождения	pH								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
$H_2CO_3+CO_2$	99,5	95,4	87,7	17,3	2,0	1,0	0,2	-	-
HCO_3^-	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,1	14,3
CO_3^{2-}	-	-	-	-	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Массовая концентрация диоксида углерода в природных водах колеблется от нескольких десятых долей до единиц миллиграммов в кубическом дециметре, изредка находится в пределах от 10 до 20 мг/дм^3. В глубинных подземных водах концентрация диоксида углерода нередко бывает гораздо выше.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ВОДАХ
Методика измерений титриметрическим и расчётным методами

Дата введения – 2020–11–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации диоксида углерода в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 1 до 30 мг/дм^3 титриметрическим методом, а также методику расчёта массовой концентрации диоксида углерода на основании известных значений водородного показателя (pH), температуры, массовой концентрации гидрокарбонатов и других ионов.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы нормативные ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.234–2013 Государственная система обеспечения единства измерений. Меры вместимости стеклянные. Методика поверки

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 83–79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

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

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4165–78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4525–77 Реактивы. Кобальт хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 5845–79 Реактивы. Калий-натрий виннокислый 4-водный. Технические условия

ГОСТ 6456–82 Шкурка шлифовальная бумажная. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6755–88 Поглотитель химический известковый ХП-И. Технические условия

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

ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

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

ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний.

ГОСТ 29169–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

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

ГОСТ 29228–91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ 29251–91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

ГОСТ Р 8.563–2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ Р 55878–2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия

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

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечание – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных нормативных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год;
- нормативных документов по метрологии – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года.

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблицах 2, 3.

Таблица 2 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при выполнении измерений титриметрическим методом при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовой концентрации диоксида углерода X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$ мг/дм^3
От 1,0 до 12 включ.	0,3	0,4	0,2	0,8
Св. 12 до 30 включ.	0,3	0,6	0,4	1,3

Предел обнаружения диоксида углерода титриметрическим методом составляет 0,6 мг/дм^3.

Таблица 3 – Диапазон измерений, показатель точности при вычислении массовой концентрации диоксида углерода расчётным методом при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон массовых концентраций гидрокарбонатов, используемых для расчёта массовой концентрации диоксида углерода, мг/дм^3	Показатель точности расчёта массовой концентрации диоксида углерода X' (границы погрешности) ± δ, %	
	При измерении массовой концентрации гидрокарбонатов методом обратного титрования	При измерении массовой концентрации гидрокарбонатов потенциометрическим титрованием
От 10 до 20 включ.	28	26
Св. 20 до 30 включ.	19	17
Св. 30 до 50 включ.	17	15
Св. 50 до 100 включ.	15	14
Св. 100 до 500 включ.	13	12

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

– оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам (для выполнения измерений титриметрическим методом)

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76-1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228–2008 или ГОСТ OIML R 76-1–2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.3 Термометр жидкостный стеклянный по ГОСТ 28498–90 с погрешностью измерений ±0,2 °С.

4.1.4 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770–74, вместимостью: 200 или 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 1 шт.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770–74, вместимостью 200 или 250 см^3 или склянки из прозрачного стекла с притёртыми пробками, вместимостью 200 или 250 см^3, калиброванные в соответствии с 9.2 – 6 шт.

4.1.6 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169–91, вместимостью: 20 $см^3$ – 1 шт., 25 $см^3$ – 1 шт.

4.1.7 Пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1 и 3, исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227–91, вместимостью: 1 $см^3$ – 1 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ –1 шт.

4.1.8 Бюретки 2-го класса точности, типа 1, исполнения 3 по ГОСТ 29251–91 или пипетки градуированные 2-го класса точности, типа 1 по ГОСТ 29228–91, вместимостью: 1 $см^3$ – 1 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770–74, вместимостью: 100 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.10 Стаканы типа В исполнения 1 из стекла группы ТС по ГОСТ 25336–82, вместимостью: 50 $см^3$ – 1 шт., 150 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ –1 шт.

4.1.11 Колба коническая типа Кн исполнения 1 по ГОСТ 25336–82, вместимостью 1000 $см^3$.

4.1.12 Пробирки градуированные цилиндрические с завинчивающимися крышками, пластиковые или аналогичные любого типа вместимостью 5 $см^3$ – 2 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 по ГОСТ 25336–82 – 2 шт.

4.1.14 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336–86 диаметром 56 мм или 75 мм.

4.1.15 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147–80, вместимостью 50 $см^3$.

4.1.16 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336–82.

4.1.17 Трубка типа ТХ-П (хлоркальциевая трубка) исполнения 1 по ГОСТ 25336–82, диаметром 13 или 17 мм.

4.1.18 Шприц пластиковый вместимостью от 100 до 150 $см^3$ любого типа.

4.1.19 Посуда стеклянная для хранения проб и растворов вместимостью 100; 250; 500 $см^3$.

4.1.20 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для хранения проб вместимостью 250; 500 $см^3$.

4.1.21 Резиновые (или силиконовые) трубки длиной до 50 см.

4.1.22 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919–83.

4.1.23 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.24 Скальпель.

4.1.25 Шкурка шлифовальная бумажная по ГОСТ 6456–82.

4.1.26 Спринцовка резиновая для медицинских процедур по ТУ 9398-005-05769082 [1] или спринцовка пластизольная поливинилхлоридная для медицинских процедур по ТУ 2537-033-11149535 [2] с мягким наконечником любого типа (далее – груша).

4.1.27 Капилляр.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Натрий углекислый безводный (карбонат натрия) по ГОСТ 83–79, х.ч.

4.2.2 Медь (II) сернокислая 5-водная (сульфат меди) по ГОСТ 4165–78, ч.д.а.

4.2.3 Кислота соляная по ГОСТ 3118–77, ч.д.а.

4.2.4 Кобальт хлористый 6-водный (хлорид кобальта) по ГОСТ 4525–77, ч.д.а.

4.2.5 Калий-натрий виннокислый 4-водный (тартрат калия-натрия, тетрагидрат, сегнетова соль) по ГОСТ 5845–79, ч.д.а.

4.2.6 Фенолфталеин по ТУ 6-09-5360 [3], ч.д.а.

4.2.7 Поглотитель химический известковый ХП-И (поглотитель известковый) по ГОСТ 6755–88 или аскарит чистый по ТУ 6-09-4128 [4].

4.2.8 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878–2013, любого сорта (допустима замена на спирт пропиловый по ТУ 6-09-4344 [5], ч.).

4.2.9 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации диоксида углерода титриметрическим методом основано на количественном переводе растворённого диоксида углерода в гидрокарбонат-ионы HCO_3^- при титровании пробы воды карбонатом натрия до pH 8,3 в присутствии индикатора фенолфталеина

$$H_2O + CO_2 + CO_3^{2-} = 2HCO_3^- \quad (4)$$

Индикация конечной точки титрования производится по специально приготовленному свидетелю (раствору сравнения) на основе раствора сульфата меди и хлорида кобальта.

Расчёт массовой концентрации диоксида углерода возможно проводить на основании известных значений водородного показателя (pH), температуры, массовой концентрации гидрокарбонатов и других ионов по уравнению первой ступени диссоциации угольной кислоты.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации диоксида углерода в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 3-му и 4-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускают лиц со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, имеющих стаж работы в лаборатории не менее одного года и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений требований к условиям измерений не установлено, так как измерение проводится на месте отбора проб (в полевых условиях) или результат получают расчётным способом.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб для определения диоксида углерода производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

9.1.2 Отбор аликвот пробы для измерения массовой концентрации диоксида углерода следует проводить немедленно после отбора пробы (после отбора аликвот для определения кислорода).

Отбор аликвот производится с помощью сифона в две мерные колбы вместимостью 200 или 250 $см^3$. Во избежание перемешивания отобранной воды с воздухом при отборе аликвоты следует опустить стеклянный наконечник (нижний конец сифона) до дна колбы и приподнимать к поверхности воды в колбе по мере её наполнения. Предвари-

тельно, перед заполнением, мерные колбы 3 раза ополаскивают анализируемой водой. Колбы наполняют до метки и закрывают пробкой.

9.1.3 При выполнении работ на лодках или небольших судах, где возможна сильная качка, допускается отбор аликвот пробы для титрования производить не в мерные колбы, а в склянки той же вместимости с притёртой пробкой. Предварительно эти колбы или склянки должны быть откалиброваны в соответствии с 9.2.

9.1.4 Анализ пробы выполняют сразу после отбора, хранить пробы недопустимо.

9.1.5 При наличии в пробе мешающих определению веществ и анализе загрязнённых природных и очищенных сточных вод осуществляют предварительную подготовку проб и определение диоксида углерода в соответствии с 10.2.

9.2 Установление вместимости конических колб или склянок

Сухие чистые конические колбы или склянки из прозрачного стекла вместимостью от 200 до 250 см^3 и склянку с дистиллированной водой для их заполнения выдерживают в помещении с лабораторными весами не менее 1 ч. Измеряют температуру воды для определения коэффициента по таблице 4 и расчёта вместимости (объёма) склянки по формуле 5.

Для установления вместимости (объёма) конические колбы или склянки взвешивают вместе с пробкой на лабораторных весах с ценой деления 0,01 г. Затем колбу или склянку наполняют дистиллированной водой до уровня пробки, отбирают из неё пипеткой с одной отметкой 20,0 см^3 дистиллированной воды, снова закрывают склянку пробкой, обтирают снаружи досуха и взвешивают. На уровне дистиллированной воды в склянке наносят несмываемую метку и указывают объём, которому она соответствует.

Далее рассчитывают вместимость (объём) конической колбы или склянки V_1 см^3, по формуле

$$V_1 = (m_2 - m_1) \cdot L, \qquad (5)$$

где m_1 – масса пустой конической колбы или склянки, г;

m_2 – масса конической колбы или склянки с дистиллированной водой, г;

L – коэффициент при температуре взвешивания в соответствии с таблицей 4.

Таблица 4 – Значение коэффициента *L* при температуре взвешивания (при атмосферном давлении 760 мм рт.ст.)

Температура, °С	Коэффициент *L*	Температура, °С	Коэффициент *L*
17	1,00235	23	1,00348
18	1,00251	24	1,00370
19	1,00268	25	1,00393
20	1,00286	26	1,00418
21	1,00306	27	1,00444
22	1,00326	-	-

Вместимость конических колб или склянок округляют до целых единиц кубических сантиметров (без десятых долей).

Примечание – Значения коэффициента для измерений, проведённых при других условиях, указаны в ГОСТ 8.234.

9.3 Приготовление микробюретки из градуированной пипетки

При выполнении измерений в полевых условиях не всегда возможно использование стандартных стеклянных бюреток вследствие их хрупкости. В таких случаях удобно использовать бюретки, изготовленные из градуированных пипеток (допускается использование пластиковых) вместимостью 1, 2 или 5 $см^3$. Для этого лучше использовать пипетки типа 1 (рассчитанные на неполный слив). Носик пипетки следует обрезать так, чтобы диаметр отверстия был примерно 3 мм, а затем при необходимости отшлифовать срез с помощью бумажной шлифовальной шкурки. После этого на оба конца пипетки надеть резиновые трубки подходящего диаметра. Нижняя трубка должна быть длиной около 8 см, верхняя – 15 см. В нижнюю трубку помещают стеклянный шарик (бусинку) и присоединяют капилляр (стеклянную трубку длиной 5 см с оттянутым концом). Заполнение такой бюретки проводится засасыванием раствора карбоната натрия из стакана вместимостью 50 $см^3$ через капилляр с помощью груши, подсоединенной к верхней части бюретки или в соответствии с 9.4.1.2.

9.4 Приготовление растворов

9.4.1 Приготовление раствора карбоната натрия

Раствор карбоната натрия является неустойчивым. Во избежание изменения его концентрации за счёт поглощения диоксида углерода из воздуха, контакт раствора с атмосферой следует свести к минимуму. Допускаются три варианта приготовления, хранения и использования раствора, позволяющие устранить возможность изменения концентрации карбоната натрия.

9.4.1.1 В полевых условиях раствор карбоната натрия готовят из навески карбоната натрия от 0,40 до 0,45 г, взвешенной с точностью до четвёртого знака после запятой и помещённой в герметичную пластиковую пробирку с завинчивающейся крышкой. Навески подготавливают в лаборатории из карбоната натрия, предварительно высушенного при температуре 270 °С.

Перед выполнением анализа содержимое одной пробирки количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 или 250 см^3, несколько раз ополаскивая пробирку дистиллированной водой, свободной от диоксида углерода в соответствии с 9.4.5, растворяют содержимое, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Точную молярную концентрацию раствора карбоната натрия $C_к$, моль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_к = \frac{m \cdot 1000}{M \cdot V_2}, \quad (6)$$

где m – навеска карбоната натрия, г;

M – молярная масса карбоната натрия, равная 105,989 г/моль;

V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Рассчитанное значение молярной концентрации раствора карбоната натрия округляют до четырёх значащих цифр.

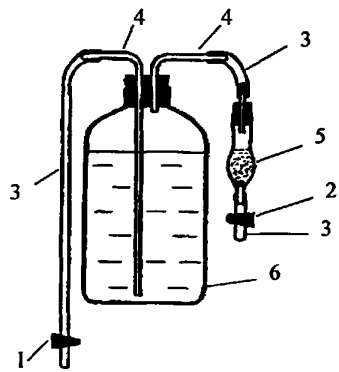
Раствор карбоната натрия хранят в плотно закрытой посуде не более 1 сут.

9.4.1.2 В том случае, когда приготовление раствора карбоната натрия в полевых условиях по 9.4.1.1 затруднительно, его готовят в лаборатории аналогичным способом.

Приготовленный раствор немедленно переносят в пластиковый флакон вместимостью 250 или 500 см^3 в соответствии с рисунком 1 так, чтобы уровень раствора примерно на 1 см не доходил до пробки (необходимый объём раствора следует готовить с избытком).

Пластиковый флакон поз. 6 плотно закрывают резиновой пробкой, в которую вставлены две стеклянные трубки, одна из которых опущена до дна, а сверху соединена с резиновой (силиконовой) трубкой с зажимом поз. 1. Вторая трубка должна находиться над раствором и соединяться с помощью резиновой (силиконовой) трубки с хлоркальциевой трубкой, заполненной поглотителем известковым или аскаритом. Хлоркальциевая трубка поз. 5 не должна находиться выше уровня раствора карбоната натрия во флаконе поз. 6.

Примечание – Допускается вместо стеклянных поз. 4 и резиновых (силиконовых) трубок поз. 3 использовать пластиковые, в том числе пропиленовые или тефлоновые трубки.



1, 2 – зажимы; 3 – резиновые (силиконовые) трубки; 4 – стеклянные трубки; 5 – хлоркальциевая трубка; 6 – пластиковый флакон

Рисунок 1 – Схема приспособления для хранения раствора карбоната натрия

Пробка и стеклянные трубки должны быть предварительно тщательно вымыты и высушены. Открывают зажим поз. 1 и сливают примерно 1/10 часть раствора (для того, чтобы при транспортировании раствор не заливал верхнюю трубку). После этого резиновую трубку поз. 3 перед хлоркальциевой трубкой перекрывают зажимом поз. 2 и в таком виде хранят и транспортируют раствор.

Хранят раствор в течение 1 мес при комнатной температуре.

Для заполнения микробюретки убирают зажим поз. 2, затем открывают зажим поз. 1, сливают немного раствора для промывания трубки поз. 4, а затем заполняют микробюретку. Если используется микробюретка, приготовленная из пипетки по 9.3, можно трубку присоединить к верхнему концу пипетки, убрать зажим поз. 1 и, отжимая бусинку, заполнить пипетку, после чего перекрыть трубки зажимами. При титровании трубка должна быть удалена с пипетки. После работы раствор карбоната натрия из микробюретки удаляют и ополаскивают её дистиллированной водой.

9.4.1.3 Наиболее простым способом хранения небольшого количества раствора карбоната натрия является помещение его сразу после приготовления в пластиковый шприц вместимостью от 100 до 150 $см^3$. Новый шприц следует тщательно вымыть и выдержать с разбавленным раствором карбоната натрия не менее 3 сут, затем вымыть дистиллированной водой. Перед заполнением ополоснуть шприц приготовленным по 9.4.1.2 раствором карбоната натрия. Заполнять шприц следует не

более, чем на 2/3 объёма. После заполнения на шприц надевают резиновую (силиконовую) трубку с зажимом. Для транспортирования шприц помещают в пластиковый или жёсткий картонный футляр (коробку), чтобы случайно не нажать на поршень. Для заполнения микробюретки к ней присоединяют трубку, открывают зажим и, надавливая поршень шприца, подают раствор в микробюретку. После заполнения зажимают трубку и отсоединяют её от микробюретки. Поршень возвращать на место не следует.

9.4.2 Раствор фенолфталеина, 1 мг/см^3

Взвешивают 0,1 г фенолфталеина и растворяют в 100 см^3 96 %-ного этилового или пропилового спирта в стакане вместимостью 100 см^3. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в темноте до 3 мес.

9.4.3 Раствор сравнения (раствор свидетеля)

9.4.3.1 Для приготовления основного раствора сравнения взвешивают 5,0 г хлорида кобальта 6-водного и 5,0 г сульфата меди 5-водного, растворяют обе навески в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3, добавляют 5 см^3 концентрированной соляной кислоты и доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой. Хранят раствор в плотно закрытой склянке при комнатной температуре не более 3 мес.

9.4.3.2 Для приготовления рабочего раствора сравнения пипеткой с одной отметкой отбирают 20,0 см^3 (при использовании мерных колб вместимостью 200 см^3) или 25,0 см^3 (при использовании мерных колб вместимостью 250 см^3) основного раствора сравнения помещают в мерную колбу и доводят раствор до метки на колбе дистиллированной водой (или анализируемой водой по 10.2.2). Для приготовления рабочего раствора свидетеля желательно использование мерных колб той же вместимости и такого же оттенка стекла, что и колбы, используемые для титрования проб воды. Рабочий раствор сравнения готовят перед применением и не хранят.

9.4.4 Раствор сегнетовой соли

В стакане вместимостью 150 см^3 растворяют 50 г сегнетовой соли в 100 см^3 дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке при комнатной температуре до помутнения.

9.4.5 Дистиллированная вода, свободная от диоксида углерода

Дистиллированную воду кипятят в плоскодонной колбе вместимостью 1000 $см^3$ в течение 20 мин и охлаждают до комнатной температуры, закрывая эту колбу пробкой, в которую вставлена хлоркальциевая трубка с поглотителем химическим известковым ХП-И или аскаритом.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений титриметрическим методом при отсутствии в воде мешающих веществ

10.1.1 В наполненную до метки колбу с пробой воды по 9.1 градуированными пипетками вместимостью 2 или 5 $см^3$ приливают 2 $см^3$ (при объёме пробы 200 $см^3$) или 2,5 $см^3$ (при объёме пробы 250 $см^3$) раствора фенолфталеина, закрывают её пробкой и перемешивают содержимое, переворачивая колбу несколько раз, но не взбалтывая.

10.1.2 Если после перемешивания с фенолфталеином вода приняла розовую окраску равную или более интенсивную, чем окраска рабочего раствора сравнения по 9.4.3.2, то отмечают, что диоксид углерода отсутствует.

10.1.3 Если же вода сохранила естественный цвет или появился розовый оттенок, но более слабый, чем у раствора свидетеля, следует приступить к определению диоксида углерода, титруя пробу раствором карбоната натрия из микробюретки. Титрование следует проводить по каплям, каждый раз закрывая колбу, переворачивая несколько раз для перемешивания всего объёма и ожидая, пока не исчезнет розовая окраска.

Вначале при перемешивании окраска исчезает быстро. При последующем добавлении раствора карбоната натрия скорость исчезновения окраски замедляется и в конце определения появляется устойчивая светло-розовая окраска, сохраняющаяся в течение продолжительного времени.

Если при добавлении первой капли карбоната натрия окраска исчезает мгновенно, то можно добавлять раствор по несколько капель сразу, но при замедлении исчезновения окраски продолжать титрование, добавляя раствор по одной капле. Интенсивность окраски пробы сравнивают с окраской рабочего раствора свидетеля. Титрование считается законченным, когда достигается одинаковая со свидетелем окраска, не изменяющаяся в течение 5 мин. Сравнение окрасок следует проводить при рассеянном освещении на белом фоне.

10.1.4 По окончании титрования отсчитывают по микробюретке объём раствора карбоната натрия, израсходованный на титрование. Титрование пробы в первой колбе проводят медленно, что может привести к искажению результата из-за потерь диоксида углерода, поэтому

оно является ориентировочным. Для точного титрования берут вторую колбу, добавляют фенолфталеин и приливают объём раствора карбоната натрия, на 0,5 см^3 меньше, чем при титровании первой колбы. Далее продолжают титрование, добавляя раствор по одной капле. По окончании титрования отсчитывают по микробюретке объём раствора карбоната натрия с точностью до 0,01 см^3 или 0,02 см^3 в зависимости от вместимости используемой микробюретки.

10.2 Выполнение измерений титриметрическим методом при наличии в воде мешающих веществ

10.2.1 Выполнению измерений могут мешать высокая минерализация воды (более 1 г/дм^3), повышенное содержание ионов кальция и магния (жёсткость более 10 °Ж), взвешенные и окрашенные вещества (цветность выше 100 градусов цветности), слабые кислоты, присутствующие в высоких концентрациях (кремневая, борная и др.).

10.2.2 Если анализируемая вода имеет естественную окраску, мешающую определению, то рабочий раствор свидетеля следует готовить на анализируемой воде. Однако, если при добавлении основного раствора свидетеля к анализируемой воде образуется осадок, то прямое титриметрическое определение использовать не следует. В таких случаях проводят определение концентрации диоксида углерода расчётным методом.

В случае анализа окрашенной воды, в конце титрования окраска пробы будет не розовой, а желтовато-розовой, как и окраска свидетеля, приготовленного на анализируемой воде.

10.2.3 Если при добавлении раствора карбоната натрия вода в колбе начнет мутнеть, то определение следует повторить, добавив после наполнения колбы пробой воды 1 см^3 раствора сегнетовой соли.

10.2.4 При наличии других мешающих веществ следует проводить расчётное определение концентрации диоксида углерода.

11 Обработка результатов измерений

Массовую концентрацию диоксида углерода в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = 44 \cdot V_3 \cdot C_к \frac{1000}{V_1}, \qquad (7)$$

где 44 – молярная масса диоксида углерода, г/моль;

V_3 – объём раствора карбоната натрия, израсходованный на титрование, см^3;

$C_к$ – молярная концентрация раствора карбоната натрия, моль/дм^3;

V_1 – объём аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см^3.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P=0,95), \qquad (8)$$

где X – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r\,(2,77 \cdot \sigma_r)$, мг/дм^3; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2.6;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации диоксида углерода, мг/дм^3 по таблице 2.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$X \pm \Delta_л \ (P=0,95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (9)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо абсолютную погрешность результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведённым в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Для проведения контроля отбирают основную (в две колбы, одна из которых предназначена для оценочного титрования) и две контрольные колбы (две колбы). Выполняют измерение массовой концентрации диоксида углерода одновременно в основной и в одной из контрольных проб. При неудовлетворительном результате контроля измерение повторяют, используя вторую контрольную пробу.

13.2.2 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой.

13.2.3 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (10)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений диоксида углерода, мг/дм^3.

13.2.4 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (11)$$

где σ_r – показатель повторяемости методики анализа, равный $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм^3, в соответствии с таблицей 2.

13.2.5 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (12)$$

13.2.6 При несоблюдении условия (11) выполняют ещё два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

14 Определение массовой концентрации диоксида углерода расчётным методом

14.1 Расчётный метод предназначен для вычисления массовой концентрации диоксида углерода по измеренным значениям водородного показателя (pH) и массовой концентрации гидрокарбонат-ионов (HCO_3^-) с учётом минерализации и температуры пробы. Диапазон вы-

числяемых концентраций зависит от значений перечисленных показателей состава воды.

14.2 Точность расчётного метода в значительной мере зависит от того, насколько правильно измерено значение pH. Измерение значения pH должно производиться с максимальной точностью (с погрешностью, не более 0,05 единиц pH; погрешность 0,10 единиц pH при расчёте приводит к погрешности вычисления массовой концентрации диоксида углерода более 10 %). Если измерение pH с указанной точностью невозможно, целесообразно применять титриметрический метод.

На точность расчёта могут также повлиять большие количества веществ, способных образовывать буферные растворы, в том числе слабые органические анионы и свободные кислоты или слабые основания и их соли.

14.3 Расчёт массовой концентрации диоксида углерода проводят по уравнению первой ступени диссоциации угольной кислоты, молярная концентрация которой отождествляется с молярной концентрацией диоксида углерода. Такое допущение правомерно, поскольку существующее между ними в растворе равновесие сильно сдвинуто в сторону диоксида углерода. Второй ступенью диссоциации угольной кислоты при расчёте массовой концентрации диоксида углерода можно пренебречь.

Выражение константы диссоциации угольной кислоты по первой ступени имеет вид

$$\frac{a_{HCO_3^-} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2CO_3}} = K_1. \qquad (13)$$

Из уравнения (13) следует

$$a_{H_2CO_3} = \frac{a_{H^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{K_1}, \qquad (14)$$

где $a_{H_2CO_3}$, a_{H^+}, $a_{HCO_3^-}$ – активности угольной кислоты, ионов водорода и ионов гидрокарбоната, соответственно;

K_1 – константа первой ступени диссоциации угольной кислоты.

Активность ионов $a_и$ не равна молярной концентрации ионов, а отличается от неё на определённую величину γ, называемую коэффициентом активности, которая определяется отношением

$$a_и = \gamma_и \cdot M_и, \qquad (15)$$

где $M_и$ – молярная концентрация, моль/дм^3.

Далее символ иона или молекулы, помещённый в квадратные скобки, означает равновесную молярную концентрацию иона или молекулы соответственно.

Таким образом, уравнение (14) принимает вид

$$\gamma_{H_2CO_3} \cdot [H_2CO_3] = \frac{\gamma_{H^+} \cdot [H^+] \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-]}{K_1}. \quad (16)$$

В уравнении (16) необходимо учитывать только коэффициент для HCO_3^-, так как коэффициент активности угольной кислоты принимают равным единице, а активность ионов водорода находится непосредственно при определении pH потенциометрическим методом. Следовательно, уравнение (16) принимает следующий вид

$$[H_2CO_3] = \frac{a_{H^+} \cdot \gamma_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-]}{K_1}. \quad (17)$$

14.5 Для определения коэффициентов активности необходимо рассчитать величину, характеризующую интенсивность общего силового поля ионов в растворе, называемую ионной силой I. Она пропорциональна половине суммы произведений молярной концентрации ионов M_i на квадраты их зарядов z и вычисляется по формуле

$$I = 0{,}5(M_1 z_1^2 + M_2 z_2^2 + M_3 z_3^2 + ... M_n z_n^2) \quad (18)$$

или при использовании массовых концентраций основных ионов с учётом их зарядов по формуле

$$I = 0{,}5(k_1 c_1 + k_2 c_2 + k_3 c_3 + ... k_n c_n), \quad (19)$$

где c_1, c_2, c_3 ... c_n – массовые концентрации ионов, мг/дм^3;

k_1, k_2, k_3 ... k_n – коэффициенты пересчёта массовой концентрации в молярную с учётом заряда иона, приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Коэффициенты пересчёта массовой концентрации ионов в молярную с учётом заряда иона

Ионы	Коэффициент k	Ионы	Коэффициент k
Ca^{2+}	0,0998	SO_4^{2-}	0,0416
Mg^{2+}	0,1650	HCO_3^-	0,0164
Na^+	0,0435	NO_3^-	0,0161
K^+	0,0256	NH_4^+	0,0554
Cl^-	0,0282	PO_4^{3-}	0,0948

Таблица для перевода значения водородного показателя (pH) в a_{H^+} приведена в приложении А.

В таблице 6 приведены значения коэффициентов активности для гидрокарбонат-иона в зависимости от значения ионной силы раствора

до значения последней 0,060, что примерно соответствует значению минерализации до 1,2 г/дм^3.

Таблица 6 – Коэффициенты активности гидрокарбонат-ионов при различных значениях ионной силы

Ионная сила, I	$\gamma_{HCO_3^-}$	Ионная сила, I	$\gamma_{HCO_3^-}$	Ионная сила, I	$\gamma_{HCO_3^-}$
0,0005	0,98	0,007	0,92	0,030	0,84
0,001	0,97	0,008	0,91	0,035	0,83
0,002	0,95	0,009	0,91	0,040	0,83
0,003	0,95	0,010	0,90	0,045	0,82
0,004	0,94	0,015	0,88	0,050	0,81
0,005	0,93	0,020	0,87	0,055	0,80
0,006	0,92	0,025	0,86	0,060	0,80

Значения константы K_1 в зависимости от температуры воды (*in situ*) приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Значения константы первой ступени диссоциации угольной кислоты K_1 при различной температуре воды

t,°C	$K_1 \cdot 10^6$	t,°C	$K_1 \cdot 10^6$	t,°C	$K_1 \cdot 10^6$	t,°C	$K_1 \cdot 10^6$	t,°C	$K_1 \cdot 10^6$
0	0,264	6	0,312	12	0,360	18	0,402	24	0,440
1	0,272	7	0,320	13	0,367	19	0,409	25	0,445
2	0,280	8	0,328	14	0,374	20	0,416	26	0,451
3	0,288	9	0,336	15	0,381	21	0,422	27	0,461
4	0,296	10	0,344	16	0,388	22	0,428	28	0,466
5	0,304	11	0,352	17	0,395	23	0,434	30	0,471

Расчёт массовой концентрации диоксида углерода X', мг/дм^3 проводят по формуле

$$X' = [CO_2] \cdot 44 \cdot 1000, \qquad (20)$$

где $[CO_2] = [H_2CO_3]$ в соответствии с 14.3;

1000 – коэффициент пересчёта.

Результат расчёта массовой концентрации диоксида углерода X' в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X' \pm 0{,}01 \cdot \delta \cdot X', \text{ мг/дм}^3 \ (P=0{,}95), \qquad (21)$$

где $\pm\delta$ – границы относительной погрешности расчёта массовой концентрации диоксида углерода, %, в соответствии с таблицей 3.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими

же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

Пример расчёта массовой концентрации диоксида углерода приведён в приложении Б.

Приложение А
(рекомендуемое)

Значения активности ионов водорода в зависимости от мантиссы значения водородного показателя

Активность ионов водорода a_{H^+} рассчитывают по формуле

$$a_{H^+} = B \cdot 10^{-Q}, \quad (A.1)$$

где B – коэффициент пересчёта;

Q – характеристика логарифма значения pH.

Таблица А.1

Мантисса значения pH	B	Мантисса значения pH	B	Мантисса значения pH	B
0,00	1,000	0,34	0,457	0,67	0,214
0,01	0,977	0,35	0,447	0,68	0,209
0,02	0,955	0,36	0,437	0,69	0,204
0,03	0,933	0,37	0,427	0,70	0,200
0,04	0,912	0,38	0,417	0,71	0,195
0,05	0,891	0,39	0,407	0,72	0,191
0,06	0,871	0,40	0,398	0,73	0,186
0,07	0,851	0,41	0,389	0,74	0,182
0,08	0,832	0,42	0,380	0,75	0,178
0,09	0,813	0,43	0,372	0,76	0,174
0,10	0,794	0,44	0,363	0,77	0,170
0,11	0,776	0,45	0,355	0,78	0,166
0,12	0,759	0,46	0,347	0,79	0,162
0,13	0,741	0,47	0,339	0,80	0,158
0,14	0,725	0,48	0,331	0,81	0,155
0,15	0,709	0,49	0,324	0,82	0,151
0,16	0,692	0,50	0,316	0,83	0,148
0,17	0,676	0,51	0,309	0,84	0,144
0,18	0,661	0,52	0,302	0,85	0,141
0,19	0,646	0,53	0,295	0,86	0,138
0,20	0,631	0,54	0,288	0,87	0,135
0,21	0,617	0,55	0,282	0,88	0,132
0,22	0,603	0,56	0,275	0,89	0,129
0,23	0,589	0,57	0,269	0,90	0,126
0,24	0,575	0,58	0,263	0,91	0,123
0,25	0,562	0,59	0,257	0,92	0,120
0,26	0,549	0,60	0,251	0,93	0,117
0,27	0,537	0,61	0,245	0,94	0,115
0,28	0,525	0,62	0,240	0,95	0,112
0,29	0,513	0,63	0,234	0,96	0,110
0,30	0,501	0,64	0,229	0,97	0,107
0,31	0,490	0,65	0,224	0,98	0,105
0,32	0,479	0,66	0,219	0,99	0,102
0,33	0,468				

Пример пользования таблицей

1. Найти a_{H^+}*, если pH равно 8,33.*

Значение характеристики логарифма Q равно 8, мантиссы – 0,33.

По мантиссе 0,33 находят во второй графе значение коэффициента B, равное 0,468.

Следовательно, $a_{H^+} = 0{,}468 \cdot 10^{-8}$.

Приложение Б
(рекомендуемое)

Пример вычисления массовой концентрации диоксида углерода расчётным методом

При анализе пробы воды были получены значения массовых концентраций основных ионов, приведённые в таблице Б.1.

Таблица Б.1 – Значения массовых концентраций основных ионов

Ионы	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
С, мг/дм^3	47,5	19,7	34,5	170,8	71,6	38,3

Температура воды при отборе пробы воды составила 4 °С, значение водородного показателя (pH) 7,82.

Переводим массовые концентрации ионов (мг/дм^3) в молярные (моль/дм^3) путём деления на соответствующие молярные массы (г/моль).

Таблица Б.2 – Значения молярных концентраций основных ионов

Ионы	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
С, моль/дм^3	$1{,}19 \cdot 10^{-3}$	$0{,}81 \cdot 10^{-3}$	$1{,}50 \cdot 10^{-3}$	$2{,}80 \cdot 10^{-3}$	$0{,}75 \cdot 10^{-3}$	$1{,}08 \cdot 10^{-3}$

Рассчитываем ионную силу I по формуле (18)

$$I = 0{,}5(\ 1{,}19 \cdot 4 + 0{,}81 \cdot 4 + 1{,}50 + 2{,}80 + 0{,}75 \cdot 4 + 1{,}08) \cdot 10^{-3} = 0{,}0082$$

Этому значению I по таблице 6 соответствует $\gamma_{HCO_3^-} = 0{,}91$. Активность ионов водорода a_{H^+}, соответствующая pH 7,82 (приложение А), равна $1{,}51 \cdot 10^{-8}$.

Значение величины константы K_1 при температуре 4 °С, равную $0{,}296 \cdot 10^{-6}$, находим по таблице 7.

Молярная концентрация диоксида углерода, полученная расчётным методом, составит

$$[H_2CO_3] = \frac{1{,}51 \cdot 10^{-8} \cdot 0{,}91 \cdot 2{,}80 \cdot 10^{-3}}{0{,}296 \cdot 10^{-6}} = 1{,}30 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

массовая концентрация диоксида углерода будет равна

$$X' = 1{,}30 \cdot 10^{-4} \cdot 44 \cdot 1000 = 5{,}7 \text{ мг/дм}^3.$$

Библиография

[1]	Технические условия ТУ 9398-005-05769082–2003	Спринцовка резиновая для медицинских процедур с мягким наконечником любого типа
[2]	Технические условия ТУ 2537-033-11149535–2002	Спринцовка пластизольная поливинилхлоридная для медицинских процедур с мягким наконечником любого типа
[3]	Технические условия ТУ 6-09-5360–88	Фенолфталеин
[4]	Технические условия ТУ 6-09-4128–88	Аскарит чистый
[5]	Технические условия ТУ 6-09-4344–77	Спирт пропиловый (1–Пропанол)

Ключевые слова: массовая концентрация, диоксид углерода, природная вода, методика измерений, титриметрический метод, расчётный метод

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	изменённой	заменённой	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений № 515.RA.RU.311345-2019

Методика измерений массовой концентрации диоксида углерода в водах титриметрическим и расчётным методами в диапазоне от 1,0 до 30 мг/дм^3,

разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону, 344090,

содержащаяся в РД 52.24.515-2019 Массовая концентрация диоксида углерода в водах. Методика измерений титриметрическим и расчётным методами (г. Ростов-на-Дону, 31 с.),

аттестована в соответствии с порядком, утверждённым Приказом Минпромторга от 15.12.2015 № 4092 «Об утверждении порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения» и ГОСТ Р 8.563-2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований, проведённых при разработке методики, а также теоретических исследований.

Метрологические характеристики приведены в приложении на 2 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 30.12.2019.

Приложение
к свидетельству № 515.RA.RU.311345-2019
об аттестации методики измерений диоксида углерода в водах титриметрическим и расчётным методами

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовой концентрации диоксида углерода X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$ мг/дм^3
От 1,0 до 12 включ.	0,3	0,4	0,2	0,8
Св. 12 до 30 включ.	0,3	0,6	0,4	1,3

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовой концентрации диоксида углерода X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) R, мг/дм^3
От 1,0 до 12 включ.	0,8	1,1
Св. 12 до 30 включ.		1,7

Таблица 3 – Диапазон показателя точности при вычислении массовой концентрации диоксида углерода расчётным методом при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон массовых концентраций гидрокарбонатов, используемых для расчёта массовой концентрации диоксида углерода, мг/дм^3	Показатель точности расчёта массовой концентрации диоксида углерода X' (границы погрешности) $\pm\delta$, %	
	При измерении массовой концентрации гидрокарбонатов методом обратного титрования	При измерении массовой концентрации гидрокарбонатов потенциометрическим титрованием
От 10 до 20 включ.	28	26
Св. 20 до 30 включ.	19	17
Св. 30 до 50 включ.	17	15
Св. 50 до 100 включ.	15	14
Св. 100 до 500 включ.	13	12

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведён в РД 52.24.515-2019.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод, канд. хим. наук  Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru