МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 33401— 2015

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение констант диссоциации в воде титриметрическим, спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 339 «Безопасность сырья, материалов и веществ» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии международного документа, указанного в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 22 июля 2015 г. № 78-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 октября 2015 г. № 1529-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 33401—2015 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 сентября 2016 г.

5 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международному документу OECD, Test No. 112:1981 «Константы диссоциации в воде (титриметрический метод — спектрофотометрический метод — кондуктометрический метод)» [«Dissociation constants in water (Titration method — Spectrophotometric method — Conductometric method)», MOD] путем изменения структуры. Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного документа приведено в дополнительном приложении ДА.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного документа для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подраздел 3.6)

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Май 2019 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© Стандартинформ, оформление, 2016, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения . . . 1
2 Термины и определения . . . 1
3 Общие сведения . . . 1
4 Стандартные вещества . . . 2
5 Принцип испытания . . . 2
6 Достоверность испытания . . . 3
7 Основные положения . . . 3
8 Процедура испытания . . . 4
8.1 Титриметрический метод . . . 4
8.2 Спектрофотометрический метод . . . 4
8.3 Кондуктометрический метод . . . 4
9 Данные и отчет о проведении испытания . . . 4
Приложение ДА (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного документа . . . 6
Библиография . . . 7

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ, ПРЕДСТАВЛЯЮЩЕЙ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Определение констант диссоциации в воде титриметрическим, спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами

Test methods of environmental hazard. Detrmination of the dissociation constants in water by titrimetric, spectrophotometric and conductometric methods

Дата введения — 2016—09—01

1 Область применения

1.1 Настоящий стандарт устанавливает титриметрический, спектрофотометрический, кондуктометрический методы определения константы диссоциации в воде. Методы могут быть применены для чистых или технически чистых веществ. При проведении испытания следует учитывать возможное влияние примесей на результаты.

1.2 Титриметрический метод не может использоваться для плохо растворимых соединений.

1.3 Спектрофотометрический метод может использоваться только для соединений, обладающих существенно различающимися спектрами поглощения диссоциированных и недиссоциированных форм в УФ/видимой области спектра. Данный метод также применим для соединений с низкой растворимостью и соединений, диссоциация которых проходит не по кислотно-основному типу, например комплексных соединений.

1.4 В случаях, когда применимо уравнение Онзагера, может быть использован кондуктометрический метод. Метод может использоваться даже при умеренно низких концентрациях и в случаях, когда диссоциация исследуемого соединения проходит не по кислотно-основному типу.

2 Термины и определения

В настоящем стандарте применен следующий термин с соответствующим определением:

2.1 **диссоциация** (dissociation): Обратимый распад химического соединения в воде на две или более составляющих, которые могут представлять собой ионы.

3 Общие сведения

3.1 Процесс диссоциации химического вещества в воде имеет значение для оценки его потенциального воздействия на окружающую среду. Способность к диссоциации определяет форму вещества, которая, в свою очередь, определяет его трансформации и перенос в окружающей среде. Способность к диссоциации оказывает влияние на адсорбцию химического вещества в почвах и донных отложениях и возможность проникновения в биологические клетки.

3.2 Исследуемые показатели и единицы измерения

Диссоциация описывается уравнением

$$RX \leftrightarrow R^{+} + R^{-}. \qquad (1)$$

Издание официальное

Константа равновесия реакции (константа диссоциации) определяется по соотношению

$$K = \frac{\left[R^+\right]\left[X^-\right]}{\left[RX\right]}. \quad (2)$$

Например, в частном случае, когда R представляет собой атом водорода (диссоциирующее вещество является кислотой), константа диссоциации определяется как

$$K_a = \left[H^+\right] \cdot \frac{\left[X^-\right]}{\left[HX\right]} \quad (3)$$

или

$$pK_a = pH - \log\frac{\left[X^-\right]}{\left[HX\right]}. \quad (4)$$

4 Стандартные вещества

4.1 Использование стандартных веществ необходимо для периодической калибровки и верификации оборудования и возможности сопоставления результатов в случае применения разных методов. Использование стандартных веществ во всех случаях при испытании нового вещества не требуется.

4.2 Рекомендуется использовать стандартные вещества, указанные в таблице 1.

Таблица 1 — Перечень стандартных веществ

Наименование вещества	pK_a [1]	Температура, °С
п-нитрофенол	7,15	25
Бензойная кислота	4,12	20
п-хлоранилин	3,93	20

Примечание — Для п-нитрофенола отсутствуют значения константы диссоциации pK_a при температуре 20 °С. Можно допустить, что вариативность результатов измерений выше, чем ожидаемая зависимость pK_a от температуры.

4.3 В качестве стандартного вещества также рекомендуется использовать вещество с несколькими значениями константы диссоциации, например лимонную кислоту (см. таблицу 2).

Таблица 2 — Константы диссоциации pK_a лимонной кислоты

Наименование вещества	pK_a [1]	Температура, °С
Лимонная кислота	3,14	20
	4,77	20
	6,39	20

5 Принцип испытания

5.1 Информация об исследуемом веществе

Для исследуемого вещества должны быть известны его структурная формула, растворимость в воде, предпочтительный метод аналитического определения, а также, в случае использования кондуктометрического метода, электропроводность.

5.2 Процесс диссоциации химического соединения в воде, как правило, незначительно зависит от температуры в диапазоне, характерном для окружающей среды. Для определения константы диссо-

циации необходимо измерение концентраций диссоциированных и недиссоциированных форм химического соединения. Затем на основании стехиометрического уравнения реакции диссоциации можно рассчитать соответствующую константу диссоциации. В случае, представленном в настоящем стандарте, предполагается диссоциация химического соединения по кислотно-основному типу, поэтому измерение удобно проводить путем регистрации соответствующих концентраций диссоциированных и недиссоциированных форм химического соединения и pH тестируемого раствора. Измеряемые показатели связаны между собой соотношением (4) (см. 3.2). Некоторые химические соединения имеют несколько констант диссоциации, для вычисления которых могут быть получены аналогичные соотношения. Некоторые методы, представленные в настоящем стандарте, также подходят для исследования диссоциации, происходящей не по кислотно-основному типу.

6 Достоверность испытания

6.1 Воспроизводимость

Значение константы диссоциации, полученное в трех тестах, должно воспроизводиться в пределах ±0,1 логарифмических единиц.

7 Основные положения

7.1 Существует два основных подхода к определению константы диссоциации. Первый подход заключается в титровании известного количества химического соединения стандартной кислотой или основанием в установленном порядке; второй подход включает определение соответствующих концентраций диссоциированных и недиссоциированных форм химического соединения и их зависимости от уровня pH.

7.2 Подготовка к испытанию

Методы, основанные на указанных подходах, классифицируются как титриметрический, спектрофотометрический и кондуктометрический.

7.3 Приготовление тестируемых растворов

7.3.1 При использовании титриметрического и кондуктометрического методов для приготовления тестируемого раствора химическое вещество растворяют в дистиллированной воде. При использовании спектрофотометрического и других методов для приготовления тестируемого раствора используют буферные растворы. Концентрация исследуемого вещества не должна превышать 0,01 М или составлять половину концентрации насыщения раствора. Для приготовления тестируемых растворов необходимо использовать наиболее чистую из доступных форм исследуемого вещества. Если вещество незначительно растворимо в воде, то его предварительно следует растворить в небольшом количестве водорастворимого растворителя.

7.3.2 Приготовленные тестируемые растворы следует проверить на присутствие эмульсий с использованием конуса Тиндаля, особенно если для повышения растворимости был использован дополнительный растворитель. В случае применения буферных растворов их концентрация не должна превышать 0,05 М.

7.4 Условия проведения испытания

7.4.1 Температура

7.4.1.1 Необходимо контролировать температуру в диапазоне ±1 °С. Испытание проводят при температуре 20 °С.

7.4.1.2 Если предполагается, что константа диссоциации значительно зависит от температуры, то испытание проводят как минимум при двух значениях температуры. В таком случае интервал температур должен составлять 10 °С, контроль температуры осуществляют с точностью ±0,1 °С.

7.4.2 Методы аналитического определения

Выбор аналитического метода определяется свойствами исследуемого вещества. Метод должен быть достаточно чувствительным для возможности определения различных форм исследуемого вещества в тестируемом растворе.

8 Процедура испытания

8.1 Титриметрический метод

Тестируемый раствор титруют стандартным раствором щелочи или кислоты соответственно, измеряя значение pH после каждого добавления титранта. До достижения точки равновесия проводят не менее 10 последовательных добавлений. Если равновесие достигается достаточно быстро, то используют регистрирующий потенциометр. При использовании данного метода необходимо точно знать общее количество исследуемого вещества и его концентрацию в тестируемом растворе. Следует принять меры для исключения диоксида углерода из тестовой системы. Подробное описание метода, рекомендации по его использованию, а также необходимые расчеты приведены в [1]—[4].

8.2 Спектрофотометрический метод

Определяют длину волны, при которой диссоциированные и недиссоциированные формы исследуемого вещества имеют существенно различающиеся коэффициенты экстинкции (поглощения). Спектр поглощения в УФ/видимой области получают с использованием растворов с постоянной концентрацией и уровнем pH, при котором вещество в основном или полностью диссоциировано, и при нескольких промежуточных значениях уровня pH. Получение промежуточных значений уровня pH достигается последовательным добавлением концентрированной кислоты (щелочи) к относительно большому объему раствора исследуемого вещества в многокомпонентном буфере, первоначально при высоком (низком) уровне pH [5], или добавлением равных объемов основного раствора исследуемого вещества, например в воде, метаноле, к постоянным объемам различных буферных растворов, включающих требуемый диапазон значений уровня pH. По значениям pH и коэффициента поглощения при выбранной длине волны рассчитывают достаточное число значений константы диссоциации pK_a с использованием данных как минимум при пяти значениях уровня pH, когда исследуемое вещество диссоциировано не менее чем на 10 % и не более чем на 90 %. Подробное описание процедуры испытания и метод расчета приведены в [1].

8.3 Кондуктометрический метод

Измеряют электропроводность 0,1 М раствора исследуемого вещества в воде, используя кондуктометрическую ячейку с известной константой малой величины. Также измеряют электропроводности ряда точно приготовленных разведений данного раствора (концентрацию каждый раз уменьшают в два раза, и концентрации тестируемых растворов в серии должны отличаться как минимум на порядок). Значение предельной электропроводности при бесконечно малом разбавлении устанавливают при проведении аналогичного испытания с солью натрия методом экстраполяции. Степень диссоциации исследуемого вещества может быть определена из значения электропроводности каждого раствора с использованием уравнения Онзагера. Следовательно, применяя закон разведения Оствальда, константу диссоциации рассчитывают по соотношению

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1} - \alpha, \qquad (5)$$

где C — концентрация тестируемого раствора, моль/л;

α — степень диссоциации.

Следует принять меры для исключения диоксида углерода из тестовой системы. Подробное описание процедуры испытания и метод расчета приведены в [1], [6] и [7].

9 Данные и отчет о проведении испытания

9.1 Обработка результатов

9.1.1 Титриметрический метод

Вычисляют значение константы диссоциации pK_a для 10 измеренных точек на кривой титрования. Вычисляют среднее значение и стандартное отклонение для значений pK_a. Данные представляют в табличной форме и строят график зависимости уровня pH от объема титранта.

9.1.2 Спектрофотометрический метод

В табличной форме представляют данные о поглощении и уровня pH для каждого спектра. Рассчитывают как минимум пять значений константы диссоциации pK_a по промежуточным точкам спектров. Рассчитывают среднее значение и стандартное отклонение для таких значений.

9.1.3 Кондуктометрический метод

Рассчитывают эквивалентную электропроводность Λ для каждой концентрации кислоты и для каждой концентрации смеси одного эквивалента кислоты с 0,98 эквивалента гидроксида натрия, не содержащего карбонат. Избыток кислоты используют для предотвращения повышения содержания гидроксид-ионов вследствие гидролиза. Строят график зависимости $1/\Lambda$ от $\sqrt{C}$, и Λ_0 соли находят экстраполяцией к нулевой концентрации. Λ_0 кислоты можно рассчитать с использованием справочных значений для H^+ и Na^+. Значение pK_a рассчитывают для каждой концентрации по соотношениям:

$$\alpha = \frac{\Lambda_i}{\Lambda_0} \tag{6}$$

и

$$K_a = \frac{\alpha^2 C}{1} - \alpha. \tag{7}$$

Наиболее приемлемые значения константы диссоциации рассчитывают с поправкой на подвижность и активность. Рассчитывают среднее значение и стандартное отклонение значений pK_a.

9.2 Отчет о проведении испытания

9.2.1 Все полученные данные и рассчитанные значения константы диссоциации pK_a представляют в табличной форме с указанием метода расчета и статистических параметров. Для титриметрического метода приводят описание стандартизации титрантов.

9.2.2 Для спектрофотометрического метода указывают все спектры.

9.2.3 Для кондуктометрического метода приводят расчет константы кондуктометрической ячейки.

9.2.4 Также в отчете о проведении испытания указывают используемое оборудование, используемые аналитические методы, состав используемых буферных растворов и температуру(ы) проведения испытания.

Приложение ДА
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного документа

Структура международного документа	Структура межгосударственного стандарта
Раздел 1	Раздел 1
Раздел 2	—
Подраздел А	Раздел 2
	Раздел 3
	Раздел 4
	Раздел 5
	Раздел 6
Подраздел В	Раздел 7
	Раздел 8
Раздел 3	Раздел 9
Раздел 4	Библиография

Библиография

[1] Albert A. & Sergeant E.P.: Ionization Constants of A cids and B ases, Wiley, Inc., New York, 1962 (Константы ионизации)

[2] Nelson N.H. & Faust S.D.: Acidic dissociation constants of selected aquatic herbicides, Env. Sci. Tech. 3, II, pp. 1186—1188 (1969)

[3] ASTM D 1293 — Annual ASTM Standards, Philadelphia, 1974

[4] Standard Method 242. APHA/AWWA/WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, 14th Edition, American Public Health Association, Washington, D.C., 1976 (Стандартные методы исследования воды и сточных вод)

[5] Clark J. & Cunliffe A.E.: Rapid spectrophotometric measurement of ionisation constants in aqueous solution. Chem. Ind. (London) 281, (March 1973) (Быстрое спектрофотометрическое измерение констант ионизации в водном растворе)

[6] ASTM D 1125 — Annual ASTM Standards, Philadelphia, 1974

[7] Standard Method 205 — APHA/AWWA/NPCF (see above)

[8] Handbook of Chemistry and Physics, 60th ed. CRC-Press, Boca Raton, Florida, 33431(1980) (Руководство по химии и физике)

УДК 658.382.3:006.354 МКС 13.020.01

Ключевые слова: химическая продукция, окружающая среда, константа диссоциации

Редактор *Е.И. Мосур*
Технический редактор *И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.Р. Ароян*
Компьютерная верстка *Ю.В. Поповой*

Сдано в набор 14.05.2019. Подписано в печать 15.07.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,40. Уч.-изд. л. 1,00.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ИД «Юриспруденция», 115419, Москва, ул. Орджоникидзе, 11.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru