МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.10.743–
2010

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ
Методика измерений титриметрическим методом

Москва
2010

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.743–2010

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ
Методика измерений титриметрическим методом

Москва
2010

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н. Ктиторова, Ю.С Лукьянов, Е.М. Ульянова, К.К. Иванова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 07.12.2010 г., ГУ «НПО «Тайфун» 09.11.2010 г

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета

4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ № 18.21-2010 выдано 20 10.2010 г.

5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10 743–2010 от 17 12.2010 г.

6 ВЗАМЕН РД 52.10 243–92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Общая щелочность» (С. 23–34)

© ФГУ «ГОИН»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 2
5 Метод измерений 4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 5
8 Условия выполнения измерений 5
9 Отбор и хранение проб 5
10 Подготовка к выполнению измерений 6
11 Выполнение измерений 9
12 Вычисление и оформление результатов измерений 11
13 Контроль качества результатов измерений 12
Приложение А 15
Приложение Б 17
Библиография 19

Введение

Общая щелочность морской воды определяется суммарным содержанием в ней анионов слабых кислот – карбонатов, гидрокарбонатов, боратов, силикатов и фосфатов. Общая щелочность морских вод практически определяется карбонатной щелочностью, зависящей от суммарного содержания карбонатных и бикарбонатных ионов, и боратной щелочностью, зависящей от содержания ионов борной кислоты. Вклад ионов фосфорной, кремниевой, сероводородной и органической кислот в общую щелочность морской воды незначителен. Следовательно, под общей щелочностью морской воды понимается содержание анионов слабых кислот, выраженное в эквиваленте угольной кислоты. Количественно общую щелочность определяют числом миллимолей сильной кислоты, необходимой для нейтрализации 1 литра морской воды до pH 5,4–5,5 [1].

Установление обшей щелочности морской воды и ее составляющих имеет большое значение для расчетов карбонатной системы океана Щелочность морской воды зависит главным образом от ее солености и содержания в воде углекислого газа. В открытом океане ее величина составляет 2–2,5 ммоль/дм^3, в определенных участках океанов и во внутренних морях, подверженных воздействию материкового стока, пределы изменения величины щелочности шире.

Основное назначение определения общей щелочности состоит в том, что с ее помощью можно отличить опреснение моря, вызванное стоком материковых вод, от опреснения, вызванного атмосферными осадками и таянием льдов; последние понижают соленость, но не изменяют общую щелочность. Кроме того, щелочность наряду с водородным показателем pH служит для расчета форм карбонатов и баланса углекислоты в море

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений титриметрическим методом

Дата введения – 2011–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает титриметрическую методику измерений (далее – методику) общей щелочности морских вод в диапазоне от 0,8 до 4,0 ммоль/дм^3 количества вещества эквивалента (КВЭ).

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морских вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устроиства 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 Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

РМГ 61–2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа Методы оценк

РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечание – Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4 и в разделах А2, А3 (приложение А), Б2, Б3 (приложение Б)

3 Требования к показателям точности измерений

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерения, общей щелочности, X_{alk} ммоль/дм^3 (КВЭ)	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, ммоль/дм^3 (КВЭ)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R ммоль/дм^3 (КВЭ)	Показатель точности (границы погрешности) ±Δ, ммоль/дм^3 (КВЭ)
Прямое титрование (вариант 1)			
От 0,800 до 4,000 включ	$0,02X_{alk}$	$0,037X_{alk}$ +0,010	$0,073X_{alk}$ + 0,020
Потенциометрическое титрование (вариант 2)			
От 0,800 до 4,000 включ.	$0,003X_{alk}$ + 0,006	$0,009X_{alk}$ + 0,011	$0,018X_{alk}$ + 0,022

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

– весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допускаемой погрешности ±10 мг,

– весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г,

– pH-метр или иономер любого типа с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом). с погрешностью измерения pH не превышающей ± 0,1 ед. pH;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74, не ниже 2-го класса точности, вместимостью 100 см^3 – 2 шт., 250 см^3 – 1 шт., 500 см^3 – 2 шт., 1000 см^3 – 2 шт , 2000 см^3 – 2 шт ;

– колба коническая или плоскодонная термостойкая по ГОСТ 25336–82, вместимостью 2 $дм^3$;

– дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89, переменного объем, с наконечниками 1–5 $см^3$ или пипетки градуированные 2-го класса по ГОСТ 29227–91, вместимостью 5 $см^3$ – 1шт.;

– бюретки по ГОСТ 29251–91, 2 класса точности, вместимостью 10 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 1 шт.;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74, вместимостью 50 $см^3$ –1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт.;

– стаканы по ГОСТ 25336–82, вместимостью 400 $см^3$ – 2 шт. и 600 $см^3$ – 1 шт.;

– стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82, типа СВ–19/9;

– стакан фарфоровый по ГОСТ 9147–80, вместимостью 400 $см^3$;

– склянка (Вульфа) по ГОСТ 23932–90, с нижним тубусом, типа СТРП–1;

– склянка для промывания газов (Дрекселя) по ГОСТ 23932–90, типа СН–1–250;

– ступка с пестиком № 3 или № 4 по ГОСТ 9147–80,

– палочка стеклянная;

– трубка хлоркальциевая по ГОСТ 25336–82, типа ТХ–П,

– воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82, диаметром 5–6 см

– капельница по ГОСТ 25336–82,

– промывалка;

– микрокомпрессор любого типа;

– эксикатор по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, с диаметром корпуса 190 мм;

– аквадистиллятор ДЭ–4–2 по ТУ–16–10721–79;

– шкаф сушильный общелабораторного назначения,

– электроплитка по ГОСТ 14919–83, с закрытой спиралью и регулируемои мощностью нагрева;

– сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды, вместимостью 0,5–1,0 $дм^3$ и 100–200 $см^3$.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

– стандарт-титры по ГОСТ 8.135–2004 для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH, 2 разряда;

– калий хлористый по ГОСТ 4234–77, х.ч.,

– метиловый красный по ТУ 6–09–5169–84, ч д.а.;
– метиленовый синий по ТУ 2463–044–05015207–97, ч.д.а.;
– фенолфталеин ТУ 6–09–5360, ч.д.а ;
– кислота соляная по ТУ 2642–001–07500602–97, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 или соляная кислота по ГОСТ 3118 –77, х.ч.;
– бария гидроокись 8–водная по ГОСТ 4107–78, ч.д.а.;
– калия гидроокись по ГОСТ 24363–80, х.ч.,
– натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, х.ч.,
– натрий тетраборнокислый 10-водный по ТУ 2642–001–07500602–97, стандарт-титр 0,1 моль/дм^3 или натрий тетраборнокислый 10-водный (бура) по ГОСТ 4199–76, х. ч.;
– натрий бромистый (бромид натрия) по ГОСТ 4169–76, ч.д.а.;
– спирт этиловый ГОСТ 18300–87,
– натронная известь по ГОСТ 6755–88;
– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72,
– фильтры бумажные обеззоленные по ТУ 6–09–1678–86, «синяя лента» и «белая лента».

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не нижеуказанной в 4.2

5 Метод измерений

Определение основано на взаимодействии гидрокарбонатных ионов с сильной кислотой с образованием слабой угольной кислоты, распадающейся в растворе на H_2O и свободный CO_2. Анионы других слабых кислот, превращаются в соответствующие кислоты, гидроксид-ионы и воду.

Определение может осуществляться в двух вариантах.

Вариант 1 предусматривает прямое титрование пробы морской воды раствором соляной кислоты с одновременным пропусканием через титруемую пробу потока свободного от CO_2 воздуха для удаления выделяющейся углекислоты [2]. Точку эквивалентности определяют по изменению цвета индикатора с точкой перехода pH 5,5.

Вариант 2 предусматривает титрование пробы раствором соляной кислоты с одновременным пропусканием через титруемую пробу потока свободного от CO_2 воздуха до pH 5,5 с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1. При выполнении измерений общей щелочности в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и в правилах [3].

6.2. По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2 и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

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

6.4. При работе с кислотами руки должны быть защищены резиновыми перчатками, глаза – защитными очками.

6.5. Отработанные растворы кислот сливают в канализацию после нейтрализации содой.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с профессиональным образованием, освоившие методику, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Пробы воды для определения щелочности отбирают из батометра после взятия проб на кислород и водородный показатель (pH) в полиэтиленовые сосуды, заполняя их до краев, и герметично закрывают. Объем пробы не менее 200 $см^3$. Щелочность определяют сразу же после отбора пробы. Если это невозможно, пробы хранят при 4–8 С не более 1 сут.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Дистиллированная вода, свободная от CO_2.

Свободную от CO_2 воду готовят кипячением 1,5 $дм^3$ дистиллированной воды в колбе вместимостью 2 $дм^3$ в течение часа. Быстро охлаждают до комнатной температуры и хранят в стеклянной емкости снабженной хлоркальциевой трубкой заполненной гидроокисью калия или натрия, не более 1 мес.

10.1.2 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ количества вещества эквивалента

При приготовлении из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 $см^3$, доводят объём до метки дистиллированной водой свободной от CO_2 и перемешивают.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из концентрированной соляной кислоты. Для этого 2,1 $см^3$ соляной кислоты разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$ свободной от CO_2 дистиллированной водой

При хранении в герметично закрытой посуде раствор устойчив.

10.1.3 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ количества вещества эквивалента

Отбирают мерным цилиндром 100 $см^3$ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/$дм^3$, помещают в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ и доводят до метки свободной от CO_2 дистиллированной водой.

Точную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают в соответствии с 10.3

Срок хранения в герметично закрытой посуде не более 6 мес.

10.1.4 Раствор натрия тетраборнокислого 10-водного (буры) с молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ количества вещества эквивалента

При приготовлении из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 $см^3$, доводят объём до метки дистиллированной водой свободной от CO_2 и перемешивают.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из реактива квалификации х.ч. (или перекристаллизованной в соответствии с

приложением А). Для приготовления из реактива буру растирают в чистой сухой ступке до однородного состояния, помещают в бюкс, и выдерживают до постоянной массы в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным несколькими каплями воды

В мерной колбе на 250 $см^3$ растворяют 0,9536 г измельченной и высушенной буры в дистиллированной воде свободной от CO_2

Для предотвращения поглощения CO_2 из воздуха раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

10.1.5 Раствор натрия гидроокиси концентрацией с молярной концентрацией 0,1 моль/$дм^3$

Растворяют 4 г натрия гидроокиси (NaOH) в 1 $дм^3$ дистиллированной воды.

10.1.6 Раствор натрия гидроокиси 50 %-ный

Растворяют 50 г натрия гидроокиси (NaOH) в фарфоровом стакане в 50–60 $см^3$ дистиллированной воды.

10.1.7 Насыщенный раствор гидроокиси бария (баритовая вода)

Взбалтывают 10–15 мин 8 г гидроокиси бария со 100 $см^3$ теплой дистиллированной воды свободной от CO_2 После охлаждения раствор декантируют.

Раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой посуде до помутнения.

10.1.8 Раствор метиленового синего 0,1 %-ный

Раствор метиленового синего готовят растворением 0,1 г индикатора в 100 $см^3$ этилового спирта. Раствор устойчив.

10.1.9 Раствор фенолфталеина 0,5%-ный

Раствор фенолфталеина готовят растворением 0,5 г индикатора в 100 $см^3$ этилового спирта Раствор устойчив.

10.1.10 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/$дм^3$

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ добавляют 50–100 $см^3$ дистиллированной воды свободной от CO_2, приливают 4,2 $см^3$ соляной кислоты и доводят до метки этой же водой.

10.1.11 Смешанный индикатор

Для приготовления смешанного индикатора 0,160 г метилового красного растирают в ступке с 5,9 $см^3$ раствора NaOH концентрацией 0,1 моль/$дм^3$. Содержимое ступки смывают в стакан этиловым спиртом и добавляют еще столько спирта, чтобы общий объем раствора был равен 400 $см^3$. В полученный раствор метилового красного добавляют 24 $см^3$ 0,1 % спиртового раствора метиленового синего.

Правильно приготовленный индикатор должен иметь зеленовато–бурую окраску Если индикатор получился зеленого цвета, то по каплям прибавляют раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/$дм^3$, при буром цвете индикатора прибавляют раствор гидроокиси натрия концентрацией 0,1 моль/$дм^3$. Нейтрализацию проводят очень осторожно и при добавлении каждой капли индикатор тщательно перемешивают или стеклянной палочкой, или на магнитной мешалке. Хранить смешанный индикатор следует в темной, хорошо закрытой склянке в холодильнике до помутнения или изменения цвета

10.1.12 Образцовые буферные растворы для определения по варианту 2

Образцовые буферные растворы, имеющие значения pH 4,01 и 6,86 при 25 °С, готовят из стандарт-титров в соответствии с инструкцией по их применению.

При отсутствии стандарт-титров буферные растворы готовят из солей согласно приложению Б.

Буферные растворы хранят в герметично закрытых полиэтиленовых сосудах в холодильнике не более 3 мес.

10.1.13 Насыщенный раствор хлорида калия для определения по варианту 2

60 г хлорида калия растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды при 50–60 °С и охлаждают раствор до комнатной температуры. Раствор устойчив

10.2 Подготовка pH-метра (иономера) и электродов для определения по варианту 2

Подготовку pH-метра (иономера), измерительного стеклянного и вспомогательного электродов к работе и градуировку осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора и паспортами на электроды.

Ежедневную проверку работы прибора и электродов осуществляют по буферным растворам с pH 4,01 и pH 6,86. Если отклонение измеренной

величины pH превышает ±0,05 ед. pH от заданной величины, то проводят повторную градуировку прибора.

10.3 Определение поправочного коэффициента к концентрации раствора соляной кислоты

В колбу для титрования отбирают пипеткой с одной меткой 10 $см^3$ раствора буры 0,02 моль/$дм^3$, прибавляют 1 каплю смешанного индикатора и титруют из бюретки вместимостью 5 $см^3$ раствором соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ при постоянном пропускании через раствор очищенного воздуха свободного от CO_2 (рисунок 1) Титрование ведут до бледно-розовой окраски раствора, которая не изменяется при пропускании воздуха в течение минуты Титрование повторяют 2–3 раза и, если расхождение между результатами не превышает 0,01 $см^3$, за результат принимают их среднее арифметическое значение.

Поправочный коэффициент K к концентрации соляной кислоты определяют по формуле

$$K = V_б / V_к \qquad (1)$$

где $V_б$ – объём раствора буры концентрацией 0,02 моль/$дм^3$, $см^3$

$V_к$ – объём раствора соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/$дм^3$, пошедший на титрование, $см^3$.

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений по варианту 1

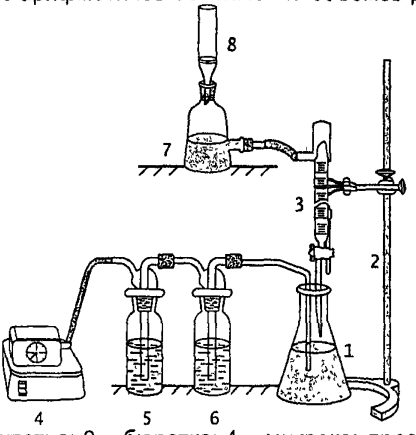
Пробы воды для определения щелочности должны принять температуру помещения.

Для выполнения титрования собирают установку в соответствии с рисунком 1. В склянку № 5 приливают 50 $см^3$ раствора гидроокиси натрия 50 %, в склянку № 6 – 50 $см^3$ баритовой воды и 3–4 капли 0,5% раствора фенолфталеина При обесцвечивании баритовой воды необходимо заменить растворы в склянках № 5 и № 6.

Во время титрования должен быть исключен контакт раствора буры с воздухом во избежание поглощения CO_2. Для этого склянку с раствором буры герметично соединяют с бюреткой и закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

В колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают мерным цилиндром 50 $см^3$ пробы и добавляют 5–6 капель смешанного индикатора Пробу титруют раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ из бюретки вместимостью 10 $см^3$, пропуская через пробу очищенный воздух,

обеспечивая интенсивное перемешивание пробы. Титрование начинают через 3–5 мин с начала пропускания воздуха. Титрование ведут до появления устойчивой в течение 30 с серой окраски со следами красного. Повторяют титрование с аликвотой пробы. При повторном титровании, если результат не отличается более чем на 0,05 см^3, за результат принимают среднее арифметическое значение объёмов раствора кислоты.



1 – проба; 2 – штатив; 3 – бюретка; 4 – микрокомпрессор; 5 – склянка с гидроокисью натрия, 6– склянка с баритовой водой; 7 –склянка Вульфа с соляной кислотой; 8 – хлоркальциевая трубка с натроннои известью.

Рисунок 1 – Схема установки для выполнения измерений по варианту 1

11.2Выполнение измерений по варианту 2

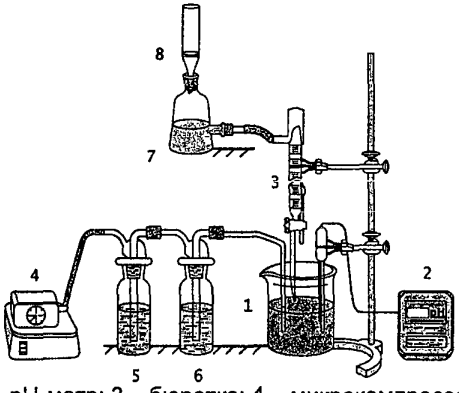
Для выполнения измерений собирают установку в соответствии с рисунком 2 (заполнение склянок № 5, № 6 и трубки № 9 проводят также как и по варианту 1)

Опускают конец трубки от микрокомпрессора до дна стакана вместимостью 100 см^3, включают подачу очищенного воздуха, добавляют мерным цилиндром 50 см^3 пробы, опускают в раствор электроды.

Наконечник бюретки опускают как можно ближе к поверхности раствора и медленно титруют раствором соляной кислоты 0,02 моль/дм^3, обеспечивая интенсивное перемешивание пробы очищенным воздухом.

Титрование проводят, добавляя раствор кислоты по каплям, до pH 5,50. Конечная точка титрования должна быть стабильной не менее 30 с.

Повторяют титрование с аликвотой пробы и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает 0,05 см^3, за результат принимают среднее арифметическое значение объёмов раствора кислоты.



1 – проба; 2 – pH-метр; 3 – бюретка; 4 – микрокомпрессор; 5 – склянка с гидроокисью натрия; 6– склянка с баритовой водой; 7 – склянка Вульфа с соляной кислотой; 8 – хлоркальциевая трубка с натронной известью.

Рисунок 2 – Схема установки для выполнения измерений по варианту 2

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Величину общей щелочности X_{alk}, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{alk} = \frac{V_к \cdot C_k \cdot K \cdot 1000}{V}, \qquad (2)$$

где $V_к$ – объем раствора кислоты, пошедший на титрование, см^3;

C_k – молярная концентрация раствора кислоты, моль/дм^3;

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора соляной кислоты, определенный по 10.3.

V – объем анализируемой пробы воды, см^3.

12.2 За результат $\overline{X}_{alk}$ принимают среднее арифметическое из двух параллельных измерений концентрации общей щелочности, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r, который вычисляют по формуле

$$r = 2{,}77\ \sigma_r, \qquad (3)$$

где σ_r – показатель повторяемости по таблице 1, ммоль/дм^3.

Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют повторное титрование растворов рабочих проб. При повторном

расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

12.3 Результат измерений величины общей щелочности в документах представляют в виде

$$\overline{X}_{alk} \pm \Delta, \text{ ммоль/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (4)$$

где $\overline{X}_{alk}$ – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми удовлетворяет условию повторяемости в соответствии с 12.2, ммоль/дм^3;

$\pm \Delta$ – границы характеристики погрешности измерений данной величины общей щелочности (таблица 1), ммоль/дм^3.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Общие положения

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

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

контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности и погрешности результатов анализа).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости с вероятностью 0,95 (P=0,95)

Диапазон измерения, общей щелочности, X_{alk}, ммоль/дм^3 (КВЭ)	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, ммоль/дм^3 (КВЭ)	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R ммоль/дм^3 (КВЭ)
Прямое титрование (вариант 1)		
От 0,800 до 4,000 включ.	$0,055X_{alk}$	$0,202X_{alk} + 0,055$
Потенциометрическое титрование (вариант 2)		
От 0,800 до 4,000 включ.	$0,008X_{alk} + 0,017$	$0,050X_{alk} + 0,061$

13.1.2 Оценки внутрилабораторной прецизионности могут быть проведены с использованием алгоритмов, изложенных в рекомендациях РМГ 61 при реализации этих алгоритмов в конкретной лаборатории.

Примечание – Допустимо, на начальном этапе внедрения процедуры внутреннего контроля или при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа морских вод, лабораторные характеристики погрешности устанавливать расчетным способом на основе следующих выражений $\Delta_л = 0,84\ \Delta$; $R_л = 0,84R$; $\sigma_{R,} = \frac{\sigma_R}{1,2}$.

13.1.3 Периодичность контроля регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

Примечание – При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725–6 с использованием значений предела воспроизводимости R, приведенного в таблице 2.

13.2 Оперативный контроль повторяемости

13.2.1 Для оперативного контроля повторяемости отобранную пробу воды делят на две части и проводят параллельные измерения в соответствии с разделом 11.1 или 11.2.

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

$$r_к = | X_{alk\,1} - X_{alk\,2} | \le r , \qquad (5)$$

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r , \qquad (6)$$

где r – предел повторяемости в соответствии с таблицей 2, ммоль/дм^3.

При невыполнении условия (6) процедуру измерения повторяют. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

Приложение А

(рекомендуемое)

Перекристаллизация натрия тетраборнокислого 10-водного (буры)

А.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру перекристаллизация натрия тетраборнокислого 10-водного (буры)

А.2 Оборудование, вспомогательные устройства и материалы

А.2.1 Весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г.
А.2.2 Колба по ГОСТ 25336–82, вместимостью 250 $см^3$.
А.2.3 Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336–82, вместимостью 250 $см^3$.
А.2.4 Стаканы по ГОСТ 25336–82, вместимостью 400 $см^3$.
А.2.5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82, диаметром 7–10 см.
А.2.6 Воронка Бюхнера № 1 или № 2 по ГОСТ 9147–80.
А.2.7 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6–09–1678–86.
А.2.8 Насос вакуумный.
А.2.9 Чашка Петри по ГОСТ 23932–90, размером 100х20.
А.2.10 Ступка с пестиком № 3 или № 4 по ГОСТ 9147–80.
А.2.11 Электроплитка по ГОСТ 14919–83, с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.
А.2.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82, типа СВ–19/9.
А.2.13 Эксикатор по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, с диаметром корпуса 190 мм.
А.2.14 Палочка стеклянная.
А.2.15 Трубки соединительные.

А.3 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.3.1 Натрий тетраборнокислый 10-водный (бура) по ГОСТ 4199–76, х. ч.
А.3.2 Натрий бромистый (бромид натрия) по ГОСТ 4169–76, ч.д.а.
А.3.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

А.4 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.5 Требования к квалификации операторов

Процедуру может проводить инженер или лаборант, имеющий специальную подготовку.

А.6 Процедура проведения перекристаллизации

В 200 $см^3$ дистиллированной воды растворяют 41–42 г буры при нагревании не выше 60 °С. Теплый раствор быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента» в чистый стакан. Фильтрат охлаждают при перемешивании до комнатной температуры, а затем в воде со льдом.

Выпавшие кристаллы отфильтровывают в воронке Бюхнера с фильтром «белая лента» и сушат на воздухе в чашке, накрытой бумажным фильтром, периодически перемешивая палочкой, в течение 2–3 сут. После этого растирают буру в ступке до однородного состояния. Высушенная бура не должна прилипать к сухой стеклянной палочке.

Хранят препарат в бюксе в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным небольшим количеством воды.

Приложение Б

(рекомендуемое)

Приготовление образцовых буферных растворов из солей

Б.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру приготовления образцовых буферных растворов из солей

Б.2 Оборудование, вспомогательные устройства

Б.2.1 Весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008 высокого класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допускаемой погрешности ±10 мг.

Б.2.2 Колба мерная по ГОСТ 1770–74, не ниже 2-го класса точности с притертой пробкой, вместимостью 500 $см^3$ – 3 шт.

Б.2.3 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82, типа СВ – 19/9.

Б.2.4 Эксикатор по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм.

Б.2.5 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.3 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.3.1 Калий фталевокислый по ТУ 6–09–4433–77, ч.д.а

Б.3.2 Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198–75, ч.д.а

Б.3.3 Натрий фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 11773–76, ч.д.а.

Б.3.4 Натрий бромистый (бромид натрия) по ГОСТ 4169–76, ч.д.а.

Б.3.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72.

Б.4 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

Б.5 Требования к квалификации операторов

Процедуру может проводить инженер или лаборант, имеющий специальную подготовку.

Б.6 Процедура приготовления буферных растворов

Б.6.1. Буферный раствор с pH 4,01

Количественно переносят 5,1055 г предварительно высушенного при температуре 110 °С до постоянной массы калия фталевокислого в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в свободной от CO_2 дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

При температуре 25 °С этот раствор имеет pH 4,01.

Б.6.2 Буферный раствор с pH 6,86

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 0,6805 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 0,710 г натрия фосфорнокислого двузамещенного, предварительно высушенных до постоянной массы при температуре 110 °С, растворяют в свободной от CO_2 дистиллированной воде, доводят объём до метки той же водой и перемешивают.

При температуре 25 °С этот раствор имеет pH 6,86.

Б.7 Требования к маркировке

На склянки с буферными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием значения pH и даты приготовления.

Б.8 Условия хранения

Все буферные растворы хранят в герметично закрытых полиэтиленовых сосудах в холодильнике не более 3 мес.

Библиография

[1] Методические указания по химическому анализу морских вод для стран членов СЭВ. Под редакцией С.Г. Орадовского. – Rapopty, seria R, № 3, 1977

[2] Methods of seawater analysis/Grasshoff K. et. al. (Eds.). – Verlag Chemie, Weinheim, 1983

[3] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983

Ключевые слова: вода морская, общая щелочность, методика измерений, титриметрический метод.

gost.e-ecolog.ru