ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ВОДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Центра исследования
и контроля воды
_____Г.Ф. Глущенкова
_____11_____2005 г.

КАЧЕСТВО ВОДЫ.

Методика выполнения измерений содержания
свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод.
Титриметрический метод.

ЦВ 1.01.17-2004

ФР.1.31.2005.01580

Санкт-Петербург

2005

gost.e-ecolog.ru

КАЧЕСТВО ВОДЫ.

Методика выполнения измерений
содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод.
Титриметрический метод.

1 Область применения

Настоящий документ устанавливает титриметрический метод определения содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод в диапазоне измерений от 5,0 до 300 мг/дм^3.

Метод определения содержания свободной углекислоты включает три этапа:

1) определение общей кислотности;
2) определение свободной кислотности;
3) определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами.

Содержание свободной углекислоты определяют по общей кислотности за вычетом свободной кислотности и кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами. Соотношение форм углекислоты от pH воды приведено в Приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

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

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования.

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

ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10733-98 Часы наручные и карманные механические. Общие технические условия.

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

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

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

ГОСТ 27752-88 Часы электронно-механические кварцевые настольные, настенные и часы будильники. Общие технические условия.

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические условия. Методы испытания.

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

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб.

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

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104, с ценой деления не более 10 мг и наибольшим пределом взвешивания не менее 500 г.

Термометр стеклянный лабораторный по ГОСТ 28498 с ценой деления 2 ^{0}С, с диапазоном измерений от 0 до 150 ^{0}С.

РН-метр с погрешностью измерения не более ± 0,1 ед.рН.

Бюретки по ГОСТ 29251, 2 класса точности, номинальной вместимостью 2, 5, 10, 25 см^3.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2 класса точности.

Цилиндры с носиком 2 класса точности или мензурки по ГОСТ 1770.

Часы любого типа, например, по ГОСТ 10733 или ГОСТ 27752.

Шкаф сушильный общелабораторного назначения, обеспечивающий поддержание температуры (105 ± 5) ^{0}С.

Электроплитки с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Колбы конические по ГОСТ 25336, вместимостью 250 см^3.

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Стаканы химические по ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч.д.а. или стандарт-титр, например, по ТУ-2642-001-0750062

Соляная кислота стандарт-титр, например, по ТУ 6-09-2540.

Метиловый оранжевый (индикатор), например, по ТУ- 6-09-5171.

Фенолфталеин (индикатор), например, по ТУ- 6-09-5360.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

Допускается использование средств измерений, вспомогательного оборудования и реактивов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

4 Отбор проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592 и ГОС Р 51593.

Для измерения содержания свободной углекислоты пробы воды отбирают в посуду из стекла или полимерных материалов вместимостью не менее 500 см^3 так, чтобы между слоем воды и пробкой не было воздушного пространства. Пробы не консервируют, к анализу приступают как можно быстрее, но не позднее, чем через 6 ч.

5 Подготовка к выполнению измерений

5.1 Приготовление растворов

5.1.1 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации С (NaOH) = 15 моль/дм^3

Растворяют 625 г гидроксида натрия в 800 см^3 дистиллированной воды и оставляют раствор для осветления не менее, чем на 48 часов. Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде не более 6 мес.

5.1.2 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации С (NaOH) = 0,1 моль/дм^3

Для приготовления 1 дм^3 раствора 6,6 см^3 раствора гидроксида натрия, приготовленного по 5.1.1, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде с закрытой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Срок хранения – не более 1 мес. с еженедельным определением титра раствора.

В случае применения стандарт-титра (фиксанала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению. Раствор хранят в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде. Срок хранения – не более 1 мес.

Поправочный коэффициент устанавливают по раствору соляной кислоты молярной концентрации С (HCl) = 0,1 моль/дм^3.

5.1.3 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации С (NaOH) = 0,01 моль/дм^3

Для приготовления 1 дм^3 раствора 100 см^3 раствора гидроксида натрия, приготовленного по п. 5.1.2, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой.

Поправочный коэффициент устанавливают по раствору соляной кислоты молярной концентрации С (HCl) = 0,01 моль/дм^3.

Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде. Срок хранения – не более 7 сут.

5.1.4 Раствор соляной кислоты молярной концентрации С (HCl) = 0,1 моль/дм^3

Раствор готовят из стандарт-титра (фиксанала) в соответствии с инструкцией по приготовлению. Раствор хранят в плотно закрытом стеклянном сосуде. Срок хранения – не более 6 мес.

5.1.5 Раствор соляной кислоты молярной концентрации С (HCl) = 0,01 моль/дм^3

Для приготовления 1 дм^3 раствора 100 см^3 раствора соляной кислоты, приготовленного по п. 5.1.4, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой. Срок хранения – не более 3 мес.

5.1.6 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации С (NaOH) = 0,02 моль/дм^3

Для приготовления 1 дм^3 раствора 200 см^3 раствора гидроксида натрия, приготовленного по п.5.1.2, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят дистиллированной прокипяченной водой до метки. Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде Срок хранения - не более 7 сут.

5.1.7 Приготовление индикаторов

5.1.7.1 Раствор метилового оранжевого

Для приготовления 1 дм^3 раствора 0,5 г метилового оранжевого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения – не более 6 мес.

5.1.7.2 Раствор фенолфталеина

0,5 г фенолфталеина растворяют в 50 $см^3$ 96% этилового спирта и добавляют 50 $см^3$ дистиллированной воды. В раствор по каплям добавляют раствор гидрооксида натрия, приготовленный по 5.1.6, до появления слабой розовой окраски. Срок хранения – не более 1 года.

5.2 Установление поправочных коэффициентов растворов гидроксида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ наливают 70 ÷ 80 $см^3$ прокипяченной дистиллированной воды, 10 $см^3$ соляной кислоты (V_{HCl}), $см^3$, добавляют 3-5 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, (V_{NaOH}), $см^3$, до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 10 ÷ 30 с. Титрование повторяют 1-3 раза. Из полученных результатов берут среднее. Поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле:

$$K = V_{HCl}/V_{NaOH}.$$

Значение поправочного коэффициента должно быть равным (1,00 ± 0,03). Если поправочный коэффициент выходит из указанных пределов, то раствор гидроксида натрия, соответственно, укрепляют или разбавляют. Поправочный коэффициент устанавливают при приготовлении растворов гидроксида натрия, но не реже 1 раза в неделю.

6 Выполнение измерений

6.1 Определение общей кислотности

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают мензуркой или цилиндром 100 $см^3$ исследуемой пробы, добавляют 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3, до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 2 ÷ 3 мин.

Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (8,3 ± 0,1).

Если при добавлении фенолфталеина к исследуемой пробе раствор сразу приобретает розовую окраску, отмечают, что углекислота отсутствует.

При необходимости определение общей кислотности повторяют следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают 5 ÷ 10 капель раствора фенолфталеина, почти весь объем титрованного раствора гидроксида натрия, затем 100 $см^3$ исследуемой пробы, после чего дотитровывают по каплям до устойчивого розового окрашивания, либо до pH (8,3 ± 0,1) при потенциометрическом титровании.

6.2 Определение свободной кислотности

В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ помещают мензуркой или цилиндром 100 $см^3$ исследуемой воды, добавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3 до перехода окраски в золотисто-розовую.

Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (4,5 ± 0,1).

Если при добавлении раствора метилового оранжевого к исследуемой пробе раствор становится желтым, отмечают, что свободная кислотность отсутствует (значение содержания свободной кислотности равно нулю).

6.3 Определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами

Оттитрованную по 6.2 пробу воды кипятят в течение 2 мин для удаления свободной двуокиси углерода, быстро охлаждают, добавляют 5 ÷ 10 капель раствора фенолфта-

леина и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3, до появления устойчивого слабо-розового окрашивания. Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (8,3 ± 0,1).

7 Вычисление результатов измерений

7.1 Значение общей кислотности, $c_{об}$, ммоль/дм^3, вычисляют по формуле:

$$c_{об} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Тоб} \cdot 1000}{V},$$

где C – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм^3;
K – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;
$V_{Тоб}$ – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см^3;
1000 – коэффициент массового пересчета;
V- объем пробы, взятой для определения, см^3.

7.2 Значение свободной кислотности, $c_{св}$, ммоль/дм^3, вычисляют по формуле:

$$c_{св} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Тсв} \cdot 1000}{V},$$

где C – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм^3;
K – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;
$V_{Тсв}$ – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см^3;
1000 – коэффициент массового пересчета;
V- объем пробы, взятой для определения, см^3.

7.3 Значение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами, $c_{снк}$, ммоль/дм^3, вычисляют по формуле:

$$c_{снк} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Тснк} \cdot 1000}{V},$$

где C – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм^3;
K – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;
$V_{Тснк}$ – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см^3;
1000 – коэффициент массового пересчета;
V- объем пробы, взятой для определения, см^3.

7.4 Значение содержания свободной углекислоты, у, мг/дм^3, вычисляют по формуле:

$$y = 44 \cdot (C_{об} - C_{св} - C_{снк}),$$

где 44 – коэффициент пересчета.

7.5 При необходимости проверки приемлемости результатов измерения в условиях повторяемости (например, по требованию заказчика или в случае анализа сложных проб) получают два результата измерений содержания свободной углекислоты в пробах природных и питьевых вод по разделу 6 в условиях повторяемости.

Проверяют приемлемость результатов измерений, сравнивания расхождение между ними с пределом повторяемости (r для n = 2, таблица 2). Если полученное значение расхождения не превышает предела повторяемости, то за результат измерений содержания свободной углекислоты в пробе принимают среднее из двух полученных значений. В противном случае процедуру повторяют.

9 Оформление и представление результатов измерений

Результаты измерений содержания свободной углекислоты в анализируемой пробе в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$y \pm U, \text{ мг/дм}^3,$$

где U – расширенная неопределенность, вычисленная по формуле:

$$U = \left[\frac{U(y)}{y}\right] \cdot 0{,}01 \cdot y,$$

где $\frac{U(y)}{y}$ - значение расширенной неопределенности в относительных единицах из таблицы 1.

10 Неопределенность измерений

Настоящая методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов с расширенной неопределенностью, значения которой приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, у, мг/дм^3	Суммарная стандартная неопределенность, $\frac{u_c(y)}{y}$,%	Расширенная неопределенность, $k = 2$, $\pm\frac{U(y)}{y}$,%
от 5 до 300 включ.	10	20

11 Контроль качества результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости. Для этого используют приведенные к среднему значению результатов анализа значения расхождений (w') полученных результатов единичных измерений c_1 и c_2, которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$w' \le UCL$$
$$w' = |c_1 - c_2| / y$$
$$y = 0{,}5\,(c_1 + c_2),$$

где UCL - пределы действия, $UCL_д = 3{,}686\ \sigma_r$ или
предупреждения, $UCL_п = 2{,}834\ \sigma_r$,

где σ_r - стандартное отклонение повторяемости результатов для значения y численно равного 1. Значение стандартного отклонения повторяемости приведено в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, мг/дм^3	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r, %	Предел повторяемости, r, % (n = 2)
от 5 до 300 включ.	9	25

Пример. За три дня получены результаты параллельных определений: 5,2 и 6,3 мг/дм^3; 23 и 25 мг/дм^3; 34 и 36 мг/дм^3.

Рассчитывают расхождения: $w_1' = |5{,}2 - 6{,}3| / 0{,}5 \cdot (5{,}2 + 6{,}3) = 0{,}19$

$w_2' = |23 - 25| / 0{,}5 \cdot (23 + 25) = 0{,}08$

$w_3' = |34 - 36| / 0{,}5 \cdot (34 + 36) = 0{,}06$

Значения расхождений наносят на контрольную карту.

Для расчета UCLп и $UCL_Д$ из таблицы 2 берут $\sigma_r = 9$ %.

Расчет UCLп $= 2{,}834 \cdot 0{,}09 = 0{,}26$; $UCL_Д = 3{,}686 \cdot 0{,}09 = 0{,}33$, где 0,09 – абсолютное значение $\sigma_r = 9$ % для $y = 1$.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проверяют работу оператора.

Периодичность проведения контроля стабильности результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с документами по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа.

После внедрения МВИ в практику работы лаборатории при необходимости проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят межлабораторные сравнительные испытания с использованием данной методики для оценки стандартного отклонения воспроизводимости. Для расчета стандартного отклонения воспроизводимости используют ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002, пункт 7.4. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, пункт 5.3.

12 Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021.

При работе с электроустановками должны соблюдаться требования по электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с нагревательными приборами. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004.

13 Требования к квалификации оператора

Измерения по методике может выполнять лаборант, имеющий навыки работы в химической лаборатории и освоивший данную методику.

14 Условия выполнения измерений

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководстве по эксплуатации или паспортах средств измерений и вспомогательных устройств. Измерение объема воды производится при температуре от 15 до 25 °С.

Приложение А

(информационное)

Соотношения форм производных угольной кислоты от pH воды.

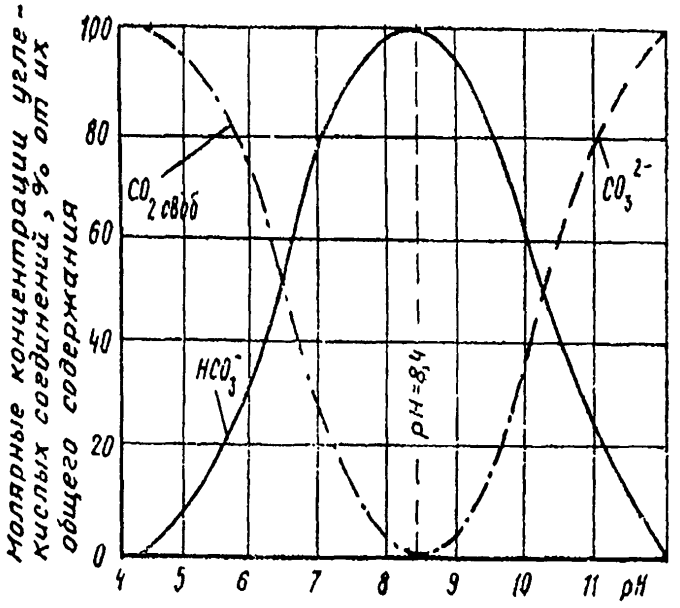

Рис. 22. Соотношения CO_2 и HCO_3^- и CO_3^{2-} в зависимости от pH воды

Рисунок 1А
Соотношения форм производных угольной кислоты от pH воды.

В зависимости от pH воды углекислота встречается в ней в свободном состоянии в виде углекислого газа CO_2, в виде бикарбонат-ионов HCO^-_3 и карбонат-ионов CO^{2-}_3. При pH < 4,0 бикарбонат-ионы в воде отсутствуют и вся углекислота находится в виде углекислого газа. При pH 8,4 в воде содержатся почти одни ионы HCO^-_3 и при pH выше 10,5-только ионы CO^{2-}_3.

Находящиеся в воде ионы HCO^-_3, CO^{2-}_3 и углекислый газ связаны углекислотным равновесием

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows H^+ + HCO^-_3 \leftrightarrows 2H^+ + CO^{2-}_3$$

Часть свободной углекислоты, находящаяся в равновесии с бикарбонатами, называется равновесной. Она как бы связана с бикарбонатами и поэтому не вступает в химические реакции. Избыточная свободная (или иначе агрессивная) углекислота в отличие от равновесной является очень активной и реакционно-способной.

В водах открытых водоемов вследствие низкого содержания углекислоты в воздухе наличие агрессивной углекислоты маловероятно. В подземных водах содержание агрессивной углекислоты иногда бывает довольно значительным.

Центр Исследования и Контроля Воды
аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)
Госстандарта России, № Госреестра РОСС RU.0001.510045
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик выполнения измерений и проведения метрологической экспертизы документов, в том числе применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора,
№ Госреестра 01.00031-2002

195009, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9
Факс (812) 542-72-38

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 070094

о метрологической аттестации
методики выполнения измерений содержания свободной углекислоты
в пробах питьевых и природных вод

ЦВ 1.01.17-2004

Методика выполнения измерений содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод,

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе:

«Качество воды. Методика выполнения измерений содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод. Титриметрический метод. ЦВ 1.01.17-2004»

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментального исследования МВИ и метрологической экспертизы материалов по ее разработке.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, y, мг/дм^3	Суммарная стандартная неопределенность, $\frac{u_c(y)}{y}$, %	Расширенная неопределенность, вычисленная с применением коэффициента охвата $k = 2$, $\pm\frac{U(y)}{y}$, %
от 5 до 300 включ.	10	20

Дата выдачи свидетельства 22 октября 2004 года

Директор Н.П. Ушаков

gost.e-ecolog.ru