ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52963— 2008 (ИСО 9963-1:1994, ИСО 9963-2:1994)

ВОДА

Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор», Закрытым акционерным обществом «РОСА» на основе собственного аутентичного перевода международных стандартов, указанных в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 сентября 2008 г. № 224-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к международным стандартам: ИСО 9963-1:1994 «Качество воды. Определение щелочности. Часть 1. Определение общей и составной щелочности» (ISO 9963-1:1994 «Water quality — Determination of alkalinity — Part 1: Determination of total and composite alkalinity», MOD); ИСО 9963-2:1994 «Качество воды. Определение щелочности. Часть 2. Определение карбонатной щелочности» (ISO 9963-2:1994 «Water quality — Determination of alkalinity — Part 2: Determination of carbonate alkalinity», MOD), путем:

- изменения структуры. Сравнение структуры настоящего стандарта со структурой указанных международных стандартов приведено в дополнительном приложении Д;
- исключения отдельных пунктов указанных международных стандартов, текст которых с обоснованиями исключения приведен в дополнительном приложении Г;
- введения дополнительных положений, фраз и слов в текст настоящего стандарта для учета потребностей национальной экономики Российской Федерации и особенностей российской национальной стандартизации, выделенных в тексте настоящего стандарта курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанных международных стандартов для приведения в соответствие с ГОСТ Р 1.5—2004 (подраздел 3.5).

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации приведены в дополнительном приложении Е

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2009

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 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 3
4 Отбор проб 4
5 Определение *свободной* и общей щелочности (*метод А*) 5
6 Определение карбонатной щелочности (*метод Б*) 16
Приложение А (справочное) Коэффициенты пересчета значений щелочности, выражаемых в разных единицах 18
Приложение Б (рекомендуемое) Определение точной молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты 19
Приложение В (справочное) Результаты межлабораторного определения карбонатной щелочности 20
Приложение Г (справочное) Требования международных стандартов, не вошедшие в настоящий стандарт 21
Приложение Д (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененных в нем международных стандартов 22
Приложение Е (справочное) Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации, использованным в настоящем стандарте в качестве нормативных ссылок 25
Библиография 26

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА

Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов

Water. Methods for determination of alkalinity, and mass concentration of carbonates and hydrocarbonates

Дата введения — 2010—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую и природную воду, *в том числе воду источников питьевого водоснабжения,* а также на сточную воду, и устанавливает следующие титриметрические методы определения щелочности, *карбонатов и гидрокарбонатов с визуальным или потенциометрическим фиксированием конечной точки титрования:*

- *метод А* — определение *свободной* и общей щелочности питьевой воды, *в том числе расфасованной в емкости (кроме газированной),* воды *водоисточников питьевого водоснабжения*, природной и сточной воды титрованием до значений pH 8,3 и 4,5, *с использованием полученных значений щелочности для расчетов массовых концентраций карбонатов и гидрокарбонатов;*

- *метод Б* — определение карбонатной щелочности питьевой и природной воды, *а также воды, контролируемой на стадиях технологических процессов водоподготовки, и воды, используемой для технических целей,* титрованием пробы до значения pH 5,4.

Методы позволяют определять *молярные* концентрации щелочности от *0,1 до 100* ммоль/дм^3. *Метод А позволяет определять массовые концентрации карбонатов от 6 до 6000 мг/дм^3 и гидрокарбонатов в диапазоне от 6,1 до 6100 мг/дм^3.*

Пробы воды со значениями щелочности *более 10 ммоль/дм^3* перед анализом разбавляют.

При визуальном титровании определению щелочности мешают:

- интенсивная окраска воды, которую перед титрованием устраняют *путем добавления гидроксида алюминия (или активированного угля) с последующим* фильтрованием *через бумажный фильтр «синяя лента» или стеклянный фильтр*;

Издание официальное

- наличие суспензированных карбонатов, которые перед титрованием устраняют фильтрованием *через бумажный фильтр «синяя лента» или стеклянный фильтр*;

- свободный хлор *в концентрациях свыше 0,5 мг/дм^3, затрудняющий фиксирование перехода окраски индикатора.* Свободный хлор перед титрованием устраняют путем добавления раствора тиосульфата натрия *молярной концентрации 0,1 моль/дм^3* из расчета 0,1 см^3 на 200 см^3 пробы воды, что позволяет удалить до 1,8 мг/дм^3 хлора *в указанном объеме пробы воды.*

В случае если окраску или мутность *пробы нельзя устранить вышеуказанными способами*, пробу воды рекомендуется анализировать потенциометрическим *титрованием.*

На потенциометрическое титрование не оказывают влияние окислители, хотя определению конечной точки титрования могут мешать присутствующие в пробе воды органические соединения. Поверхностно-активные вещества, жиры и т.п. могут покрывать *пленкой поверхность* электродов и замедлять проведение измерений. Поэтому необходимо дополнительное время между добавлением титранта, чтобы привести электроды в равновесие. Электроды следует регулярно очищать *растворителями, указанными в инструкции по эксплуатации электродов или, в случае отсутствия указаний, этиловым спиртом.*

При определении *щелочности рекомендуется* избегать контакта *пробы воды* с атмосферой.

Коэффициенты пересчета значений щелочности, выраженных в других единицах, приведены в таблице А.1 (приложение А).

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

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

ГОСТ Р ИСО / МЭК 17025—2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

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

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

ГОСТ Р 51652—2000 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ Р 52361—2005 Контроль объекта аналитический. Термины и определения

ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696—1987) Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ 8.135—2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов-рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения

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 4199—76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 17792—72 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

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 27068—86 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

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

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

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

ГОСТ 30813—2002 Вода и водоподготовка. Термины и определения

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены *термины по ГОСТ 30813, ГОСТ Р 52361, а также* следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 **щелочность А:** Показатель количественной оценки свойств водной среды реагировать с ионами водорода.

Примечания

1 Щелочность воды является функцией концентрации гидрокарбоната, карбоната и гидроксида.

Обычно акцепторы протона (X) — не карбонатная система — представлены в небольших концентрациях и ими можно пренебречь. Примеры таких веществ с буферными свойствами — аммиак, бораты, фосфаты, силикаты, анионы гуминовых и других органических кислот.

2 *В международных стандартах [1] и [2] термин дан как* «alkalinity (A)».

3.2 **общая щелочность A_T:** Щелочность, определяемая титрованием пробы воды до значения pH 4,5.

Примечания

1 Общая щелочность обусловлена содержанием в пробе гидрокарбонат-*ионов,* карбонат-*ионов* и гидроксид-*ионов*:

$A_T \approx 2c\,(CO_3^{2-}) + c\,(HCO_3^-) + c\,(OH^-) - c(H^+) + c(X)$.

2 В международном стандарте [1] термин дан как «methyl red (methyl orange) endpoint alkalinity».

3.3 ***свободная*** **щелочность A_p:** Щелочность, определяемая титрованием пробы воды до значения pH 8,3.

Примечания

1 Свободная щелочность обусловлена содержанием в пробе воды гидроксид-*ионов* и половины *содержания* карбонат-*ионов*:

$A_p \approx c(CO_3^{2-}) - c\,(CO_{2раст}) + c\,(OH^-) - c(H^+) + c(X)$.

2 В международном стандарте [1] термин дан как «phenolphthalein endpoint alkalinity; composite alkalinity (A_p)».

3.4 ***карбонатная щелочность:*** *Щелочность, определяемая титрованием пробы воды до значения pH 5,4.*

Примечание — В международном стандарте [2] приведен термин «alkalinity (A)». *При этом отмечается, что* в контексте данного международного стандарта карбонатной щелочностью называют общую щелочность, численное значение карбонатной щелочности почти равно численному значению щелочности по метиловому оранжевому (MO — alkalinity).

4 Отбор проб

Пробы воды отбирают по *ГОСТ Р 51592, ГОСТ Р 51593 и ГОСТ 17.1.5.05* объемом не менее *200* $см^3$ в чистые емкости из полимерного материала или из боросиликатного стекла. Емкости полностью заполняют водой и закрывают крышкой (пробкой) так, чтобы внутри емкости не оставалось воздуха.

Пробу *не консервируют и* анализируют как можно скорее после отбора. Если анализ пробы воды проводят позднее *чем через 6 ч после отбора,* то пробу хранят при температуре от 4 °С до 8 °С, *при этом срок хранения пробы не более 24 ч.*

5 Определение *свободной* и общей щелочности *(метод А)*

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Весы аналитические *по ГОСТ 24104* с ценой деления не более 0,1 мг *и пределом взвешивания не более 210 г.*

Государственный стандартный образец (ГСО) состава водного раствора гидрокарбонат-ионов с относительной погрешностью аттестованного значения при доверительной вероятности P = 0,95 не более 1 %.

pH-метр, *иономер или автоматический титратор любого типа (далее — pH-метр)* с совместимой системой электродов *(стеклянный измерительный электрод и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения по ГОСТ 17792)*, обеспечивающий измерения pH в диапазоне от 3 до 10 *единиц* pH с допускаемой погрешностью ± 0,05 *единицы* pH.

Бюретки *по ГОСТ 29251 2-го класса точности вместимостью* 10 $см^3$ с ценой деления 0,02 $см^3$ *или 0,05 $см^3$.*

Пипетки градуированные *2-го класса точности по ГОСТ 29227 или пипетки с одной меткой 2-го класса точности по ГОСТ 29169.*

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности.

Колбы конические или плоскодонные по ГОСТ 25336.

Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Хлоркальциевая трубка по ГОСТ 25336.

Емкости для осушения газов по ГОСТ 25336.

Капельница по ГОСТ 25336, 2—50 ХС.

Часы с секундной стрелкой или секундомер.

Шкаф сушильный *любого типа.*

Магнитная мешалка *любого типа* с магнитным мешателем, покрытым пластиком.

Холодильник *любого типа, обеспечивающий температуру 4 °С — 8 °С.*

Фильтры мембранные с порами диаметром 0,45 мкм *или бумажные обеззоленные «синяя лента».*

Микрокомпрессор для аквариумов любого типа.

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Вода дистиллированная *по ГОСТ 6709 или* вода для лабораторного анализа по *ГОСТ Р 52501*, степени 2.

Кислота соляная *по ГОСТ 3118*, плотностью 1,16 г/$см^3$, *х.ч.*

Кислота соляная *стандарт-титр с молярной концентрацией с (HCl) = = 0,1 моль/$дм^3$.*

Натрий бромистый (натрия бромид), ч.

Натрий *серноватистокислый* (натрия тиосульфат) 5-водный *по ГОСТ 27068.*

Натрий серноватистокислый 5-водный стандарт-титр с молярной концентрацией с ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,1 моль/$дм^3$.

Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, х.ч.

Натрий тетраборнокислый 10-водный стандарт-титр с молярной концентрацией с ($1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) = 0,1 моль/$дм^3$.

Натрий углекислый *по ГОСТ 83, х.ч.*

Натрия гидроокись *по ГОСТ 4328, х.ч.*

Поглотитель химический известковый ХП-И (натронная известь) *по ГОСТ 6755.*

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300 или ГОСТ Р 51652.

Стандарт-титры буферных растворов для pH-метрии *с аттестованными значениями pH 4,01; 6,86; 9,18 при 25 °С по ГОСТ 8.135.*

Азот или другой инертный газ *или воздух,* очищенный от диоксида углерода.

Примечание — Воздух, очищенный от диоксида углерода *(далее — воздух),* получают *последовательным* пропусканием через стеклянные емкости *для осушения газов вместимостью 50 см^3, одна из которых* заполнена натронной известью или другими веществами, поглощающими диоксид углерода, а вторая небольшим количеством воды.

Бромкрезоловый зеленый (индикатор).

Метиленовый голубой (индикатор).

Метиловый красный (индикатор).

Фенолфталеин (индикатор).

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, аппаратуру, вспомогательные устройства, реактивы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже, чем у вышеуказанных в настоящем стандарте, в т.ч. импортные.

5.2 Подготовка к измерениям

5.2.1 Приготовление воды, *очищенной от диоксида углерода*

Дистиллированную воду по ГОСТ 6709 или воду по ГОСТ Р 52501 кипятят 15—20 мин, быстро охлаждают до комнатной температуры и хранят в стеклянной емкости, закрытой хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью, не более 1 мес.

Воду, очищенную от диоксида углерода (далее — дистиллированная вода), используют для приготовления всех растворов реактивов и индикаторов, а также для разбавления анализируемых проб воды.

5.2.2 *Приготовление* раствора смеси индикаторов (*для титрования до* pH 5,4)

Растворяют (0,040 ± 0,005) г метилового красного и (0,060 ± 0,005) г бромкрезолового зеленого в 100 см^3 этилового спирта. Добавляют приблизительно 2 см^3 гидроокиси натрия *молярной* концентрации 0,1 моль/дм^3 до появления коричневого окрашивания.

Раствор смеси индикаторов хранят в емкости из темного стекла не более 6 мес.

5.2.3 *Приготовление* раствора индикатора фенолфталеина

Растворяют (1,0 ± 0,1) г фенолфталеина в 100 см^3 этилового спирта и доводят до 200 см^3 дистиллированной водой. Тщательно перемешивают. Раствор хранят не более 6 мес.

5.2.4 *Приготовление* раствора смеси индикаторов (*для титрования* до pH 4,5)

Растворяют (0,200 ± 0,005) г бромкрезолового зеленого и (0,015 ± 0,002) г метилового красного в 100 см^3 этилового спирта.

Раствор хранят в емкости из темного стекла *не более 6 мес.*

5.2.5 Приготовление раствора смеси индикаторов — метилового красного и метиленового голубого (для обратного титрования)

Готовят раствор индикатора метилового красного следующим способом: (0,500 ± 0,005) г метилового красного растворяют в 100 см^3 этилового спирта.

Готовят раствор индикатора метиленового голубого следующим способом: (0,10 ± 0,01) г метиленового голубого растворяют в 10 см^3 дистиллированной воды.

Раствор смеси индикаторов готовят следующим способом: к 100 см^3 раствора индикатора метилового красного прибавляют 4 см^3 раствора индикатора метиленового голубого и перемешивают. Раствор смеси индикаторов должен иметь ярко-малиновый цвет в кислой среде и насыщенный зеленый цвет в нейтральной и слабощелочной среде.

Раствор смеси индикаторов хранят в емкости из темного стекла. Признаком непригодности раствора является появление помутнения.

5.2.6 *Приготовление* растворов соляной кислоты

5.2.6.1 Приготовление основного раствора соляной кислоты *молярной* концентрации *c* (HCl) ≈ 0,1 моль/дм^3

Основной раствор соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 готовят из стандарт-титра в соответствии с прилагаемой инструкцией. Срок хранения раствора в закрытой емкости — не более одного года.

При отсутствии стандарт-титра допускается готовить *основной* раствор соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 из *концентрированной* соляной кислоты *следующим способом*: в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят небольшое количество дистиллированной воды и добавляют (8,6 ± ± 0,1) см^3 *концентрированной* соляной кислоты (ρ = 1,16 г/см^3). Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки *и перемешивают.* Точную молярную концентрацию раствора соляной кислоты определяют, *при необходимости,* в соответствии с требованиями приложения Б.

5.2.6.2 *Приготовление* раствора соляной кислоты *молярной* концентрации *c* (HCl) ≈ 0,02 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят (100 ± 1) см^3 раствора соляной кислоты (см. 5.2.6.1). Доводят объем до метки *дистиллированной* водой и тщательно перемешивают. *Срок хранения раствора в закрытой емкости — не более 6 мес.*

5.2.6.3 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации c (HCl) ≈ 0,05 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят (500 ± 1) см^3 раствора соляной кислоты (см. 5.2.6.1). Доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора в закрытой емкости — не более 6 мес.

5.2.6.4 Определение точной молярной концентрации растворов соляной кислоты

Точную молярную концентрацию растворов соляной кислоты устанавливают *не реже* одного раза *в месяц одним из следующих способов:*

***Способ А.* Титрование *с использованием* раствора углекислого натрия**

В емкость для титрования пипеткой вносят 2,00 *или 5,00 см^3* раствора углекислого натрия (см. 5.2.7) и добавляют *(40 ± 5) см^3* дистиллированной воды. Титруют раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,02 моль/дм^3 *или*

0,05 моль/дм^3 соответственно, фиксируя конечную точку титрования потенциометрически при значении pH 4,5 или визуально со смесью индикаторов (см. 5.2.4) до перехода окраски из сине-зеленой *в серую*.

Титрование проводят дважды и регистрируют объемы соляной кислоты, израсходованные на титрование. *Если* расхождение между двумя результатами титрования не превышает 0,05 см^3, *то за результат титрования принимают среднеарифметическое из этих значений.*

Точную молярную концентрацию соляной кислоты *c* (HCl), моль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$c\,(\mathrm{HCl}) = \frac{m V_{\mathrm{Na_2CO_3}} 1000}{53{,}0 V_{\mathrm{HCl}} V}, \qquad (1)$$

где m — масса углекислого натрия, взятого для приготовления раствора (см. 5.2.7), г;

$V_{\mathrm{Na_2CO_3}}$ — объем раствора углекислого натрия, взятый для титрования (как правило, 2,0 см^3), см^3;

1000 — коэффициент пересчета;

53,0 — молярная масса эквивалента углекислого натрия, г/моль;

V_{HCl} — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование углекислого натрия, см^3;

V — объем колбы, взятый для приготовления раствора углекислого натрия, см^3.

Способ Б. Титрование с использованием раствора тетраборнокислого натрия

В емкость для титрования пипеткой вносят 5,00 см^3 раствора тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,02 моль/дм^3 или 0,05 моль/дм^3 (см. 5.2.8), добавляют 40—45 см^3 дистиллированной воды. Содержимое титруют раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,02 или 0,05 моль/дм^3 соответственно, фиксируя конечную точку титрования потенциометрически при значении pH 4,5 или визуально со смесью индикаторов pH 4,5 (см. 5.2.4) до перехода окраски из сине-зеленой в серую.

Титрование проводят дважды и регистрируют объемы соляной кислоты, израсходованные на титрование. Если расхождение между двумя результатами титрования не превышает 0,05 см^3, то за результат титрования принимают среднеарифметическое из этих значений.

Точную молярную концентрацию соляной кислоты c (HCl), *моль/дм^3, рассчитывают по формуле*

$$c\,(\mathrm{HCl}) = \frac{2 C_{\mathrm{Na_2B_4O_7}} \cdot V_{\mathrm{Na_2B_4O_7}}}{V_{\mathrm{HCl}}}, \qquad (2)$$

где $C_{\mathrm{Na_2B_4O_7}}$ — молярная концентрация раствора тетраборнокислого натрия, взятого для титрования (см. 5.2.8), моль/дм^3;

$V_{\mathrm{Na_2B_4O_7}}$ — объем раствора тетраборнокислого натрия, взятый для титрования, см^3;

V_{HCl} — объем раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,02 или 0,05 моль/дм^3, израсходованный на титрование, см^3.

5.2.7 *Приготовление* раствора углекислого натрия *молярной концентрации с* (Na_2CO_3) ≈ 0,025 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят (1,300 ± 0,001) г углекислого натрия, *предварительно* высушенного в сушильном шкафу при температуре (250 ± 10) °С в течение 4 ч. *В колбу* добавляют *небольшое количество* дистиллированной воды *до полного растворения соли, доводят объем раствора* до метки *дистиллированной водой и перемешивают.*

Срок хранения раствора *в емкости из полимерного материала* в холодильнике — не более месяца.

5.2.8 Приготовление растворов тетраборнокислого натрия молярной концентрации с* ($Na_2B_4O_7$) ≈ *0,05 и 0,02 моль/дм^3

5.2.8.1 Для приготовления основного раствора тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,05 моль/дм^3 содержимое ампулы стандарт-титра тетраборнокислого натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Примечание — При отсутствии стандарт-титра допускается готовить основной раствор тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,05 моль/дм^3 из соли тетраборнокислого натрия 10-водного по ГОСТ 4199 следующим способом: соль тетраборнокислого натрия 10-водного предварительно выдерживают до постоянной массы в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным небольшим количеством дистиллированной воды, затем в мерную колбу вместимостью 500 см^3 вносят (9,5342 ± 0,0005) г соли тетраборнокислого натрия, выдержанной до постоянной массы, прибавляют небольшое количество дистиллированной воды до полного растворения соли, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения основного раствора тетраборнокислого натрия в герметично закрытой емкости из полимерного материала — не более 3 мес.

5.2.8.2 Для приготовления раствора тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,02 моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 250 см^3 пипеткой вносят 100 см^3 полученного основного раствора тетраборнокислого натрия молярной концентрации 0,05 моль/дм^3. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки и перемешивают.

Срок хранения раствора тетраборнокислого натрия в герметично закрытой емкости из полимерного материала — не более 3 мес.

5.2.9 *Приготовление* раствора *серноватистокислого* (тиосульфата) натрия *молярной концентрации с*($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) ≈ 0,1 моль/дм^3

Раствор серноватистокислого натрия молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 готовят из стандарт-титра в соответствии с инструкцией по его применению.

При отсутствии стандарт-титра натрия серноватистокислого 5-водного молярной концентрацией с($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) ≈ *0,1 моль/дм^3 допускается приготовление раствора из серноватистокислого (тиосульфата) натрия 5-водного по ГОСТ 27068 следующим способом:* (2,5 ± 0,2) г тиосульфата натрия 5-водного растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды *и выдерживают в течение не менее 10 сут.*

Раствор хранят в емкости из темного стекла при температуре 2—8 °С не более 6 мес.

5.2.10 Приготовление образцовых буферных растворов с аттестованным значением pH 4,01; 6,86 и 9,18 при температуре 25 °С

Образцовые буферные растворы с аттестованными значениями pH 4,01; 6,86 и 9,18 при температуре 25 °С готовят и хранят в соответствии с инструкцией к стандарт-титрам буферных растворов для pH-метрии с учетом требований ГОСТ 4919.2 и ГОСТ 8.135.

5.2.11 Подготовка прибора к анализу

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

Градуировку pH-метра проводят по *образцовым* буферным растворам *в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации pH-метра и инструкцией по применению буферных растворов.*

Проверку pH-метра и электродов осуществляют в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации pH-метра или в случае отсутствия указаний в руководстве (инструкции) — при проведении каждой серии анализов по любым двум буферным растворам. Если отклонение измеренной величины pH от заданной превышает 0,05 ед.pH, то градуировку pH-метра проводят заново.

5.3 Потенциометрическое определение *свободной* и общей щелочности *(метод А.1)*

5.3.1 *Определение свободной* щелочности

В стакан вместимостью 100 см^3 вносят *50,0 см^3 анализируемой пробы воды* (V_1), помещают его на магнитную мешалку, опускают в стакан магнитный мешатель и электроды pH-метра. Включают мешалку и перемешивают со скоростью, при которой водоворот едва заметен. Измеряют исходное значение pH анализируемой пробы *воды* и, если pH равен или менее 8,3, то *свободную* щелочность воды принимают равной нулю. *Если же исходное значение pH воды более 8,3, то приступают к титрованию.*

Опускают наконечник бюретки как можно ближе к поверхности раствора и титруют при *постоянном* перемешивании раствором соляной кислоты молярной концентрацией *0,05 моль/дм^3* до достижения значения pH 8,30 $\pm$ 0,05 ед. pH. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_2).

Если на титрование анализируемой пробы воды израсходовано более 10 см^3 раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3, то для титрования берут меньший объем анализируемой пробы (V_1), доводят до 50 см^3 дистиллированной водой и повторяют титрование.

Если на титрование израсходовано менее 2,0 см^3 соляной кислоты молярной концентрации 0,05 моль/дм^3, то титрование повторяют, используя раствор соляной кислоты молярной концентрации 0,02 моль/дм^3, при необходимости увеличивая объем анализируемой пробы воды до 100 см^3.

При установлении объема анализируемой пробы воды для титрования и концентрации раствора соляной кислоты рекомендуется руководствоваться таблицей 1.

Таблица 1

Наименование показателя	Значение щелочности, ммоль/дм^3			
	От 0,1 до 1,0 включ.	Св. 1,0 до 5,0 включ.	Св. 5,0 до 10 включ.	Св. 10
Объем анализируемой пробы воды, см^3	100	100	50	Менее 50 см^3, доведенный до 50 см^3
Молярная концентрация раствора соляной кислоты, моль/дм^3	0,02	0,05	0,05	0,05

Примечание — Если *предполагаемое значение* щелочности находится в пределах от 4 до 20 ммоль/дм^3, *допускается* для титрования применять раствор соляной кислоты *молярной* концентрации 0,1 моль/дм^3 (см. 5.2.6.1); если щелочность находится в пределах от 0,4 до 4 ммоль/дм^3, — раствор соляной кислоты *молярной* концентрации 0,02 моль/дм^3 (см. 5.2.6.2). *При этом* для титрования отбирают 100 см^3 *анализируемой* пробы воды.

5.3.2 Определение общей щелочности

После определения *свободной* щелочности продолжают титрование *анализируемой* пробы *воды* тем же раствором соляной кислоты, использованным при титровании пробы по 5.3.1. Пробу титруют до достижения значения pH (4,50 ± ± 0,05) ед. pH. *При этом в конце титрования* соляную кислоту добавляют медленно, с выдержкой не менее 30 с *после прибавления порции раствора соляной кислоты* до установления равновесия. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_3).

Примечание — Если значение pH *анализируемой* пробы воды:

- превышает 8,3 *(что свидетельствует о присутствии в пробе анализируемой воды гидроксидов, карбонатов и возможном присутствии гидрокарбонатов),* то титрование проводят медленно, добавляя раствор соляной кислоты по каплям *до достижения значения pH (8,30 ± 0,05) ед. pH;*

- *не превышает 8,3 (что свидетельствует об отсутствии в анализируемой пробе воды гидроксидов и карбонатов), то титрование проводят быстро до достижения значения pH ~ 5 ед. pH, замедляя скорость прибавления раствора соляной кислоты при приближении к конечной точке титрования (4,50 ± 0,05 ед. pH).*

5.3.3 Проводят не менее двух титрований, при этом расхождение между значениями *общих* объемов соляной кислоты, израсходованных на титрование, не должно превышать 0,05 см^3. *Если расхождение превышает указанное значение, то титрование повторяют до получения допустимого расхождения результатов.*

5.4 Визуальный метод определения *свободной* и общей щелочности *(метод А.2)*

Для удаления растворенного хлора перед титрованием в пробу воды добавляют раствор тиосульфата натрия (см. 5.2.9) из расчета 0,1 см^3 раствора на 200 см^3 *анализируемой* пробы *воды.*

5.4.1 *Определение свободной* щелочности

В колбу Эрленмейера вместимостью 250 $см^3$ вносят 100 $см^3$ *анализируемой* пробы *воды* (V_1) и добавляют 0,1 $см^3$ раствора индикатора фенолфталеина (см. 5.2.3).

Если раствор не окрашивается в розовый цвет, то *свободную* щелочность *анализируемой* пробы *воды* принимают равной нулю.

Пробу, окрашенную в розовый цвет, титруют до обесцвечивания раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,02 моль/$дм^3$ *или 0,05 моль/$дм^3$*.

Примечание — Если *предполагаемое значение* щелочности находится в пределах от 4 до 20 ммоль/$дм^3$, *допускается* для титрования применять раствор соляной кислоты *молярной* концентрации 0,1 моль/$дм^3$ (см. 5.2.6.1); если щелочность находится в пределах от 0,4 до 4,0 ммоль/$дм^3$, — раствор соляной кислоты *молярной* концентрации 0,02 моль/$дм^3$ (см. 5.2.6.2).

Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_2).

5.4.2 *Определение* общей щелочности

Определение общей щелочности проводят одним из способов:

Способ 1. Определение общей щелочности* титрованием раствором соляной кислоты *(прямое титрование)

В раствор, использованный для определения *свободной* щелочности (см. 5.4.1), добавляют 0,1 $см^3$ смеси индикаторов бромкрезолового зеленого и метилового красного (см. 5.2.4). Продолжают титровать соответствующим раствором соляной кислоты *(см. 5.4.1)* до изменения сине-зеленой окраски на серую. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_3).

Способ 2. Определение общей щелочности титрованием раствором тетраборнокислого натрия (обратное титрование)

В колбу с раствором, использованным для определения свободной щелочности (см. 5.4.1), добавляют 10 капель смеси индикаторов метилового красного и метиленового голубого (см. 5.2.5) и продолжают титрование раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,02 моль/$дм^3$ или 0,05 моль/$дм^3$ до появления малиновой окраски. После появления малиновой окраски добавляют еще 2,00—5,00 $см^3$ раствора соляной кислоты соответствующей концентрации и регистрируют общий объем раствора соляной кислоты, использованный при титровании (V_4). Образовавшийся диоксид углерода удаляют продуванием пробы инертным газом или воздухом (очищенным от диоксида углерода, полученным с помощью микрокомпрессора) в течение 7—10 мин через трубку, опущенную до дна колбы или кипячением пробы в течение 2—3 мин. Если необходимо, пробу быстро охлаждают до комнатной температуры и титруют соответствующим раствором тетраборнокислого натрия до появления устойчивой зеленой окраски, не исчезающей в течение 1 мин. Регистрируют объем раствора тетраборнокислого натрия (V_5), израсходованный на титрование.

5.4.3 Проводят не менее двух титрований, при этом расхождение между значениями *общих объемов* соляной кислоты, израсходованных на титрование, не должно превышать 0,05 $см^3$. *Если расхождение превышает указанное значе-*

ние, то титрование повторяют до получения допустимого расхождения результатов.

5.4.4 Если определение свободной щелочности не требуется, то при титровании с визуальным фиксированием конечной точки титрования в анализируемую пробу воды сразу прибавляют смешанный индикатор (см. 5.2.4), а при потенциометрическом титровании фиксируют только одну конечную точку титрования при pH 4,5.

5.5 Обработка результатов *измерений*

5.5.1 *Свободную* щелочность A_p, ммоль/дм^3, *рассчитывают по формуле*

$$A_p = \frac{c(\text{HCl})V_2 \cdot 1000}{V_1}, \quad (3)$$

где c (HCl) — точная молярная концентрация раствора соляной кислоты (см. 5.2.6.4), моль/дм^3;

V_1 — объем *анализируемой* пробы *воды, взятый для титрования по 5.3.1*, см^3;

V_2 — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование до pH 8,3 (см. 5.3.1 или 5.4.1), см^3.

5.5.2 Общую щелочность A_T, ммоль/дм^3, *при определении по способу 1 рассчитывают по формуле*

$$A_T = \frac{c(\text{HCl})V_3 \cdot 1000}{V_1}, \quad (4)$$

где c (HCl) — точная молярная концентрация раствора соляной кислоты (см. 5.2.6.4), моль/дм^3;

V_1 — объем *анализируемой* пробы *воды, взятый для титрования по 5.3.1*, см^3;

V_3 — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование до pH 4,5 (см. 5.3.2 или 5.4.2), см^3.

5.5.3 Общую щелочность A_T, ммоль/дм^3, при определении по способу 2 рассчитывают по формуле

$$A_T = \frac{[c(\text{HCl})V_4 - c(Na_2B_4O_7)V_5] \cdot 1000}{V_1}, \quad (5)$$

где c (HCl) — точная молярная концентрация раствора соляной кислоты (см. 5.2.6.4), моль/дм^3;

c ($Na_2B_4O_7$) — молярная концентрация раствора тетраборнокислого натрия (см. 5.2.8), моль/дм^3;

V_1 — объем анализируемой пробы воды, взятый для титрования по 5.3.1, см^3;

V_4 — общий объем раствора соляной кислоты, использованный при титровании (см. 5.4.2), см^3;

V_5 — объем раствора тетраборнокислого натрия, израсходованный на титрование (см. 5.4.2), см^3.

5.5.4 За результат измерений свободной щелочности A_p, ммоль/дм^3 (общей щелочности A_T, ммоль/дм^3), принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений (A_1; A_2) при выполнении условия

$$200\,\frac{|A_1 - A_2|}{A_1 + A_2} \le r, \qquad (6)$$

где r *— предел повторяемости (см. таблицу 2), %;*

A_1 *и* A_2 *— результаты определений свободной щелочности (общей щелочности), ммоль/дм*^{3}.

Таблица 2

Диапазон измерений щелочности, ммоль/дм^3	*Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений при P = 0,95) r, %*	*Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при P = 0,95) R, %*
	Прямое титрование	
От 0,1 до 0,5 включ.	*20*	*28*
» 0,5 » 10 »	*8*	*17*
» 10 » 100 »	*3*	*11*
	Обратное титрование	
От 0,1 до 0,5 включ.	*42*	*53*
» 0,5 » 10 »	*11*	*17*
» 10 » 100 »	*8*	*11*

При невыполнении условия (6) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно [3].

Примечание — При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) с использованием значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 2.

5.5.5 Расчет содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов

5.5.5.1 Для определения содержания (массовой концентрации) карбонат- и гидрокарбонат-ионов используют значения свободной щелочности A_p, *ммоль/дм*^{3}, *и общей щелочности* A_T, *ммоль/дм*^{3}, *рассчитанные по формулам (3) — (5) с учетом 5.5.4, применяя соотношения между свободной и общей щелочностью, приведенные в таблице 3.*

Примечание — Рекомендуемое определение не используют для сильнозагрязненных вод и (или) если в воде присутствуют мешающие вещества.

Таблица 3

Соотношение между свободной (A_p) *и общей* (A_T) *щелочностью*	*Молярная концентрация гидрокарбонатов* $C_г$, *ммоль/дм*^{3}	*Молярная концентрация карбонатов* $C_к$, *ммоль/дм*^{3}
$A_p = 0$	A_T	0
$2A_p < A_T$	$A_T - 2A_p$	A_p
$2A_p = A_T$	0	A_p
$2A_p > A_T$	0	$A_T - A_p$
$A_p = A_T$	0	0

5.5.5.2 Массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды C_{HCO_3}, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_{HCO_3} = C_г \cdot 61, \quad (7)$$

где $C_г$ — молярная концентрация гидрокарбонатов, определенная в соответствии с таблицей 3, ммоль/дм^3.

5.5.5.3 Массовую концентрацию карбонатов в анализируемой пробе воды C_{HCO_3}, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_{CO_3} = C_к \cdot 60, \quad (8)$$

где $C_к$ — молярная концентрация карбонатов, определенная в соответствии с таблицей 3, ммоль/дм^3.

5.6 Метрологические характеристики

Методы обеспечивают получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 4, при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 4

Диапазон измерений щелочности, ммоль/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости) σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратичное отклонение воспроизводимости) σ_R, %	Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при вероятности P = 0,95) $\pm \delta$, %
Прямое титрование			
От 0,1 до 0,5 включ.	7	10	21
» 0,5 » 10 »	3	6	12
» 10 » 100 »	1	4	8
Обратное титрование			
От 0,1 до 0,5 включ.	15	19	37
» 0,5 » 10 »	4	6	12
» 10 » 100 »	3	4	7

* *Установленные численные значения границ допускаемой относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата k = 2.*

5.7 Контроль показателей качества результатов измерений

5.7.1 Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 6) или [4] с применением ГСО состава водного раствора гидрокарбонат-ионов, в наибольшей степени отражающего значение щелочности анализируемых в лаборатории вод.

5.8 Оформление результатов измерений

Результаты испытаний регистрируют в протоколе испытаний, *который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025 с* указанием метода определения конечной точки титрования.

6 Определение карбонатной щелочности *(метод Б)*

6.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы и материалы — по 5.1.

6.2 Подготовка к измерениям — по 5.2.

6.3 Проведение измерений

6.3.1 Потенциометрическое определение *(метод Б.1)*

Включают подачу *инертного* газа *или воздуха, очищенного от диоксида углерода, затем* в емкость для титрования *пипеткой или мерным цилиндром* вносят 50,0 см^3 анализируемой пробы воды (V_6) и обеспечивают интенсивное перемешивание пробы воды инертным газом *или воздухом*. В *анализируемую* пробу воды опускают электроды и медленно титруют соляной кислотой молярной концентрации 0,02 моль/дм^3 до pH 5,4. Конечная точка титрования должна быть стабильной не менее 30 с, если это условие не соблюдается, то титрование продолжают. Регистрируют объем соляной кислоты (V_7) , израсходованный на титрование.

Если объем кислоты, израсходованной на титрование, превышает 10 см^3, то берут меньший объем пробы (V_6) и разбавляют ее до (50 ± 5) см^3 дистиллированной водой. В этом случае объем израсходованной на титрование соляной кислоты должен быть не менее 3 см^3.

6.3.2 Визуальное определение *(метод Б.2)*

Включают подачу *инертного* газа *или воздуха, очищенного от диоксида углерода, затем* в емкость для титрования *(например, колбу Эрленмейера) пипеткой или мерным цилиндром* вносят 50,0 см^3 *анализируемой* пробы *воды* (V_6) и обеспечивают интенсивное перемешивание пробы воды *инертным* газом *или воздухом*. В *анализируемую* пробу *воды* вносят три капли раствора индикатора (см. 5.2.2) и медленно титруют *раствором* соляной кислоты молярной концентрации 0,02 моль/дм^3 до изменения окраски на серую со следами красного. Если в течение 30 с окраска *анализируемой* пробы *воды* изменяется, то титрование продолжают. Регистрируют объем *раствора* соляной кислоты (V_7), израсходованный на титрование.

Если объем кислоты, израсходованный на титрование, превышает 10 см^3, то берут меньший объем пробы (V_6) и разбавляют ее до (50 ± 5) см^3 дистиллированной водой. В этом случае объем израсходованной на титрование соляной кислоты должен быть не менее *5* см^3.

6.3.3 Холостое определение

Титруют 50 см^3 дистиллированной воды (см. 5.2.1) так же, как и анализируемую пробу воды (см. 6.3.1 или 6.3.2), и регистрируют объем раствора соляной кислоты (V_8), израсходованный на титрование.

Примечание — Холостое определение проводят и учитывают при расчете щелочности, только если анализируемые пробы воды разбавляли более чем в два раза, а также при использовании образцов контроля, приготовленных из ГСО или чистых веществ на дистиллированной воде.

6.3.4 Проводят не менее двух титрований, при этом расхождение между значениями *общих объемов* соляной кислоты, израсходованных на титрование, не должно превышать 0,05 см^3. *Если расхождение превышает указанное значение, то титрование повторяют до получения допустимого расхождения результатов.*

6.4 Обработка результатов *измерений*

6.4.1 Карбонатную щелочность $A_к$, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$A_к = \frac{c(\text{HCl})(V_7 - V_8)\cdot 1000}{V_6}, \qquad (9)$$

где c (HCl) — точная молярная концентрация соляной кислоты, моль/дм^3;

V_7 — объем *раствора* соляной кислоты, израсходованный на титрование *анализируемой* пробы воды по 6.3.1 или 6.3.2, см^3;

V_8 — объем *раствора* соляной кислоты, израсходованный на титрование холостой пробы по 6.3.3, см^3;

V_6 — объем *анализируемой* пробы воды, *взятый для титрования,* см^3.

6.4.2 За результат измерений щелочности принимают среднеарифметическое значение из результатов параллельных определений ($A_{к1}$; $A_{к2}$) при выполнении условия

$$200\,\frac{|A_{к1} - A_{к2}|}{A_{к1} + A_{к2}} \le r, \qquad (10)$$

где r — предел повторяемости (см. таблицу 2 для прямого титрования), %;

$A_{к1}$ и $A_{к2}$ — результаты определений щелочности, ммоль/дм^3.

При невыполнении условия (10) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно [3].

6.5 *Метрологические характеристики*

Использованию метода Б в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [5] или [6], при этом используют значения показателей по таблице 4 для прямого титрования.

Информация о проведенных межлабораторных испытаниях приведена в приложении В.

6.6 Контроль показателей качества результатов анализа — по 5.7.

6.7 Оформление результатов анализа — по 5.8.

Приложение А
(справочное)

Коэффициенты пересчета значений щелочности, выражаемых в разных единицах

А.1 Значения щелочности могут быть выражены в различных единицах, указанных в таблице А.1. *При необходимости* пересчета значений щелочности, выраженных в ммоль/дм^3 *по настоящему стандарту* в альтернативные единицы, необходимо *умножить их на соответствующий* коэффициент пересчета, приведенный в таблице А.1.

Таблица А.1

Обозначение и размерность альтернативных единиц щелочности	Коэффициент пересчета
ммоль/дм^3 $CaCO_3$	0,50
мг/дм^3 $CaCO_3$	50
Parts/100000	5,0
Английский градус (= 1 Clark degree)	3,50
Немецкий градус	2,80
Французский градус	5,0
Американский градус	2,90

Приложение Б
(рекомендуемое)

Определение точной молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты

Б.1 *Точную молярную* концентрацию *0,1 моль/дм^3* раствора *соляной кислоты* устанавливают, используя потенциометрическое (см. Б.2) или визуальное (см. Б.3) определение конечной точки титрования.

Б.2 Потенциометрическое определение

В емкость для титрования вносят пипеткой (25,0 ± 0,1) см^3 (V_9) раствора углекислого натрия (см. 5.2.7) и добавляют (75 ± 5) см^3 дистиллированной воды (см. 5.2.1). Помещают емкость на магнитную мешалку, опускают в раствор магнитный мешатель, покрытый пластиком, и электроды pH-метра. Включают мешалку и мешают со скоростью, при которой водоворот едва заметен. Титруют раствор углекислого натрия раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 до тех пор, пока измерительный прибор не покажет pH 4,5 ± ± 0,05. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_{10}).

Б.3 Визуальное определение

В колбу Эрленмейера вместимостью 250 см^3 вносят пипеткой (25,0 ± 0,1) см^3 (V_9) раствора углекислого натрия (см. 5.2.7), добавляют (75 ± 5) см^3 дистиллированной воды, (0,10 ± 0,02) см^3 раствора смеси индикаторов бромкрезолого зеленого — метилового красного (см. 5.2.4). Титруют раствором соляной кислоты концентрации 0,1 моль/дм^3 до тех пор, пока не исчезнет зеленовато-синее окрашивание. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_{10}).

Б.4 Холостое определение

Проводят аналогичное титрование (см. Б.2 или Б.3) холостой пробы, используя *в качестве холостой пробы* (100 ± 5) см^3 дистиллированной воды (см. 5.2.1) и регистрируют объем *раствора* соляной кислоты V_{11}, см^3, израсходованный на титрование.

Б.5 Проводят не менее трех определений, при этом расхождение между максимальным и минимальным объемами раствора соляной кислоты, израсходованными на титрование, должно быть менее 0,05 см^3. Если расхождение не соответствует этому значению, титрование повторяют до тех пор, пока три пробы подряд не будут удовлетворять этому требованию.

Б.6 Точную *молярную* концентрацию *раствора* соляной кислоты *с* (HCl), моль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$c\,(\mathrm{HCl}) = \frac{2mV_9}{53{,}0(V_{10} - V_{11})}, \qquad (Б.1)$$

где m — масса *углекислого* натрия, взятого для приготовления раствора (см. 5.2.7), г;

V_9 — объем раствора *углекислого* натрия, взятый для титрования, как правило, 25 см^3;

V_{10} — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование углекислого натрия (см. Б.2 или Б.3), см^3;

V_{11} — объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование холостой пробы (см. Б.4), см^3.

Приложение В
(справочное)

Результаты межлабораторного определения карбонатной щелочности

В.1 В 1988 и 1992 гг. были проведены межлабораторные испытания, результаты которых представлены в таблице В.1.

Таблица В.1 — Прецизионность

Наименование типа воды	Количество лабораторий	Количество выбросов	*Молярная* концентрация, ммоль/дм^3	Коэффициент вариации *в условиях воспроизводимости*, %
Питьевая вода	70 69 69	2 3 4	2,984 4,480 0,933	3,6 3,6 4,0
Природная вода	100 101 100 101	2 1 1 1	1,142 0,884 1,406 1,188	3,4 3,4 3,0 3,5
Примечание — Под коэффициентом вариации понимают стандартное отклонение в относительных единицах относительно общего среднеарифметического значения.				

В.2 При испытании контрольного раствора *молярной* концентрации 0,201 моль/дм^3 в одной лаборатории был получен коэффициент вариации 2 % (при получении 49 результатов анализа).

Приложение Г
(справочное)

Требования международных стандартов, не вошедшие в настоящий стандарт

Г.1 Пункт 5.3.3 ИСО 9963–1:1994, не вошедший в настоящий стандарт:

«**5.3.3 Холостое определение**

Холостое определение проводят согласно соответствующей процедуре (5.3.1 или 5.3.2) с использованием (100 ± 5) $см^3$ воды и регистрируют объем, израсходованный на титрование соляной кислоты V_3, в кубических сантиметрах».

Пункт не включен в настоящий стандарт, поскольку значением щелочности холостой пробы после процедуры освобождения дистиллированной воды от диоксида углерода кипячением (см. 5.2.1) можно пренебречь, так как оно не оказывает существенного влияния на конечный результат измерения.

Г.2 Требования из разделов 10 ИСО 9963-1:1994 и ИСО 9963-2:1994, не вошедшие в настоящий стандарт:

- «Протокол испытаний должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящую часть международного стандарта ИСО 9963-1;

b) точную идентификацию пробы;

c) результаты, выраженные в миллимолях (H^+) на литр;

d) любое отклонение от стандартной процедуры или любое другое обстоятельство, которое может повлиять на результат»;

- «Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на данную часть ИСО 9963-2;

b) точную идентификацию пробы;

c) результат, выраженный в миллимолях на литр с точностью до двух значимых чисел;

e) любое отклонение от стандартной процедуры или любое другое обстоятельство, которое может повлиять на результат».

Содержание требований из указанных разделов ИСО 9963-1:1994 и ИСО 9963-2:1994 не введено, так как настоящий стандарт в разделе 5.8 ссылается на ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025, по которому в протокол испытаний включают более широкий состав требований, в том числе и требования, перечисленные в указанных международных стандартах.

Приложение Д
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененных в нем международных стандартов

Д.1 Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта ИСО 9963-1:1994 приведено в таблице Д.1.

Таблица Д.1

Структура международного стандарта ИСО 9963-1:1994		Структура настоящего стандарта		
Раздел 1		Раздел 1		
Раздел 2		Раздел 2		
Раздел 3		Раздел 3		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
3.1	—	3	3.1	—
3.2	—		3.2	—
3.3	—		3.3	—
Раздел 4		Раздел 1 (1-й, 2-й и 4-й абзацы)		
Раздел 5		—		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
5.1	—	5	5.2	5.2.1
5.2	—			5.2.7
5.3	—			5.2.6.1
—	5.3.1			5.2.6.4
—	5.3.2			5.2.6.4
—	5.3.3	—	—	—
—	5.3.4	5	5.2	5.2.6.4
5.4	—			5.2.6.2
5.5	—			5.2.3
5.6	—			5.2.4
5.7	—			5.2.9
Раздел 6		—		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
6.1	—	5	5.1	—
6.2	—		5.1	—
6.3	—		5.1	—
Раздел 7		Раздел 4		
Раздел 8		—		

Окончание таблицы Д.1

Структура международного стандарта ИСО 9963-1:1994		Структура настоящего стандарта		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
8.1	—	Раздел 1 (11-й абзац), 5	5.3	—
—	8.1.1	5	—	5.3.1
—	8.1.2		—	5.3.2
8.2	—		5.4	—
—	8.2.1		—	5.4.1
—	8.2.2		—	5.4.2 (2-й абзац)
Раздел 9		—		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
9.1	—	5	5.5	—
—	9.1.1		—	5.5.1
—	9.1.2		—	5.5.2
Раздел 10		Подраздел 5.8		
Приложение А	—	Приложение А		А.1

Примечания

1 Указанное в таблице изменение структуры настоящего стандарта относительно структуры примененного международного стандарта обусловлено приведением в соответствие с требованиями ГОСТ Р 1.5—2004 и включением требований другого международного стандарта — ИСО 9963-2:1994.

2 Прочерк, проставленный для 5.3.3 ИСО 9963-1:1994, означает, что требования подраздела не введены в настоящий стандарт. Содержание требований 5.3.3 с обоснованиями невведения в настоящий стандарт приведено в приложении Д.

Д.2 Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененного в нем международного стандарта ИСО 9963-2:1994 приведено в таблице Д.2.

Таблица Д.2

Структура международного стандарта ИСО 9963-2:1994		Структура настоящего стандарта		
Раздел 1		Раздел 1		
Раздел 2		Раздел 2		
Раздел 3		Раздел 3		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
3.1	—	3	3.1	—
Раздел 4		Раздел 1 (1-й, 3-й и 4-й абзацы)		
Раздел 5		—		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
5.1	—	5	—	5.2.1
5.2	—		5.1	—
5.3	—		—	5.2.2
5.4	—		—	5.2.7
5.5	—		—	5.2.6.2

Окончание таблицы Д.2

Структура международного стандарта ИСО 9963-2:1994		Структура настоящего стандарта		
Раздел 6		—		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
6.1	—	5	5.1	—
6.2	—		5.1	—
6.3	—		5.1	—
Раздел 7		Раздел 4		
Раздел 8		Подраздел 6.3		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
8.1	—	6	—	6.3.1
8.2	—		—	6.3.2
8.3	—		—	6.3.3
Раздел 9		—		
Подразделы	Пункты	Разделы	Подразделы	Пункты
9.1	—	6	6.4	—
9.2	—		6.5; приложение Б	—
Раздел 10		Подраздел 5.8		
Приложение А	—	Приложение А		А.1

Примечание — Указанное в таблице изменение структуры настоящего стандарта относительно структуры примененного международного стандарта обусловлено приведением в соответствие с требованиями ГОСТ Р 1.5—2004 и включением требований другого международного стандарта — ИСО 9963-1:1994.

Приложение Е
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных международных стандартов национальным стандартам Российской Федерации, использованным в настоящем стандарте в качестве нормативных ссылок

Таблица Е.1

Обозначение ссылочного национального стандарта Российской Федерации	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта и условное обозначение степени его соответствия ссылочному национальному стандарту
ГОСТ Р 51592—2000	ИСО 5667-1:1982 «Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программы отбора проб», NEQ; ИСО 5667-2:1991 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб», NEQ
ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696:1987)	ИСО 3696:1987 «Вода для аналитического лабораторного применения. Параметры и методы тестирования», MOD
ГОСТ 8.135—2004	МЭК 746–2:1982 «Выражение и представление электрохимического анализа. Часть 2. pH-метры», NEQ
ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84)	ИСО 385-1:1984 «Стеклянная лабораторная посуда. Бюретки. Часть 1. Общие требования», MOD
ГОСТ 30813—2002	ИСО 6107-2:1998 «Качество воды. Словарь. Часть 2», NEQ

Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов:

- MOD — модифицированные стандарты;
- NEQ — неэквивалентные стандарты.

Библиография

[1] ИСО 9963-1:1994 (ISO 9963–1:1994) — Качество воды. Определение щелочности. Часть 1. Определение общей и составной щелочности («Water quality — Determination of alkalinity — Part 1: Determination of total and composite alkalinity»)

[2] ИСО 9963-2:1994 (ISO 9963-2:1994) — Качество воды. Определение щелочности. Часть 2. Определение карбонатной щелочности («Water quality — Determination of alkalinity — Part 2: Determination of carbonate alkalinity»)

[3] МИ 2881—2004 — Рекомендация «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа», ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург, 2004 г.

[4] РМГ 76—2004 — Рекомендации по межгосударственной стандартизации «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа». Приняты Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 26 от 08.12.2004 г.)

[5] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002

[6] Р 50.1.060—2006 — Рекомендации по стандартизации «Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений». Приняты Ростехрегулированием, 2006 г.

УДК 543.63:544:632:006.354 ОКС 13.060.45 Н09

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, сточная вода, щелочность, гидрокарбонаты, карбонаты, методы определения, титриметрия, потенциометрия

gost.e-ecolog.ru