МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

РД 52.24.493–2020

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ГИДРОКАРБОНАТОВ И ЩЁЛОЧНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД

Методика измерений титриметрическим методом

Ростов-на-Дону
2020

Предисловие

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

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

3 СОГЛАСОВАН:

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 14.05.2020;
- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 26.05.2020

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 27.05.2020
ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 30.06.2020 № 230

5 АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений № 493.RA.RU.311345−2020 от 02.07.2020

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации ФГБУ «НПО «Тайфун» 26.06.2020.
ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.24.493−2020

7 ВЗАМЕН РД 52.24.493−2006 «Массовая концентрация гидрокарбонатов и величина щёлочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод. Методика выполнения измерений титриметрическим методом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год.
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2020
Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 3
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 4
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 4
4.2 Реактивы и материалы 6
5 Метод измерений 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8
7 Требования к квалификации операторов 8
8 Требования к условиям измерений 8
9 Подготовка к выполнению измерений 9
9.1 Отбор и хранение проб 9
9.2 Подготовка посуды для определения гидрокарбонатов и щёлочности 9
9.3 Приготовление растворов 10
9.4 Подготовка установки для титрования по варианту 1 13
9.5 Установление точной молярной концентрации растворов кислоты 14
10 Порядок выполнения измерений 15
10.1 Измерение массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности по варианту 1 15
10.2 Измерение массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности по варианту 2 17
11 Обработка результатов измерений 19
11.1 Вычисление результатов измерения по варианту 1 19
11.2 Вычисление результатов измерения по варианту 2 20
12 Оформление результатов измерений 21
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 22
13.1 Общие положения 22
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 23
13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением образцов для контроля 23
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 24
Приложение А (рекомендуемое) Перекристаллизация буры 26
Приложение Б (рекомендуемое) Рекомендуемые схемы соединения бюреток, заполненных раствором буры 27
Приложение В (рекомендуемое) Построение кривых титрования 29
Приложение Г (справочное) Пример оценки вклада различных форм щёлочности 32

Приложение Д (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов АР1-HCO_3^-, АР2-HCO_3^-, АР3-HCO_3^-, АР4-HCO_3^-, АР5-HCO_3^- для контроля точности измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности титриметрическим методом 33
Библиография 42

Введение

Щёлочность является одной из важнейших характеристик природных вод. По значению щёлочности судят о направленности геохимических и гидрохимических процессов, обусловливающих формирование химического состава вод, эрозию земной поверхности, образование осадочных пород и т.д.

Щёлочность используется для расчёта компонентов карбонатного равновесия и баланса угольной кислоты, что необходимо при исследовании состояния водных экосистем. Щёлочность имеет большое значение при оценке пригодности воды для разных целей практического использования. В промышленности и строительстве от значения щёлочности зависит скорость коррозии строительных материалов (бетона), образование карбонатной накипи в котлах, питающих паросиловые установки. В сельском хозяйстве щёлочность определяет возможность использования воды для орошения.

ГОСТ 31957* определяет щёлочность как показатель количественной оценки свойств водной среды реагировать с ионами водорода.

Различают три формы щёлочности: свободную, карбонатную и общую.

Под свободной щёлочностью понимают щелочность, определяемую титрованием пробы воды до значения pH 8,3. Свободная щёлочность обусловлена присутствием в воде гидроксильных и карбонатных ионов и определяется количеством вещества кислоты, затрачиваемой на титрование пробы воды до pH 8,3.

Карбонатная щёлочность – это щелочность, определяемая титрованием пробы воды до значения pH 5,4. Карбонатная щёлочность обусловлена присутствием в воде солей угольной кислоты (карбонатов и гидрокарбонатов) и определяется количеством вещества кислоты, необходимым для перевода карбонатов и гидрокарбонатов в угольную кислоту. Значение pH, соответствующее точке эквивалентности, зависит от равновесной концентрации угольной кислоты. Если титрование проводится без удаления диоксида углерода, то точка эквивалентности находится при pH около 4,5, при удалении – pH около 5,4.

Общей называют щёлочность, определяемую титрованием пробы воды до значения pH 4,5. Общая щелочность характеризует общее содержание в воде анионов слабых органических и неорганических кислот и гидроксильных ионов, титруемых сильной кислотой.

Карбонаты, гидрокарбонаты и свободный диоксид углерода представляют собой формы существования угольной кислоты в поверхностных водах суши. В таблице приведены количественные соотношения между ними, которые определяются состоянием карбонатно-кальциевой системы и в значительной степени зависят от значения pH.

---

* Полные сведения о ГОСТ 31957–2012 приведены в разделе 2.

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

Форма нахождения	Значение pH						
	3	4	4,5	5	5,4	6	7
	Мольная доля, %						
H_2CO_3+CO_2	100	99,6	98,6	95,7	89,8	69,0	18,2
HCO_3^-	0	0,4	1,4	4,3	10,2	31,0	81,8
CO_3^{2-}	0	0	0	0	0	0	0

Окончание таблицы

Форма нахождения	Значение pH						
	8	8,3	9	10	11	12	13
	Мольная доля, %						
H_2CO_3+CO_2	2,2	1,1	0,2	0	0	0	0
HCO_3^-	97,4	98,0	95,2	67,6	17,2	2,0	0
CO_3^{2-}	0,5	0,9	4,6	32,4	82,8	98,0	100

Гидрокарбонаты являются производными первой ступени диссоциации угольной кислоты и преобладают в воде в интервале pH от 6,0 до 10,0 (максимальное их содержание при pH от 8,3 до 8,4).

Карбонаты как продукты второй ступени диссоциации угольной кислоты появляются при pH>7 и становятся доминирующей формой производных угольной кислоты при pH>10,5.

В кислых водах (pH 4-6) преобладает диоксид углерода (в основном в виде растворённых молекул CO_2) и недиссоциированные молекулы угольной кислоты H_2CO_3, на долю которой приходится около 1 %.

Основными источниками поступления гидрокарбонатов в поверхностные воды являются природные процессы химического выветривания и растворения карбонатных пород или алюмосиликатов, а также сточные воды предприятий химической, силикатной, содовой промышленности:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca(HCO_3)_2 ;$$
$$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 11H_2O = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4.$$

Концентрация гидрокарбонатов в поверхностных водах суши колеблется в широких пределах – от 10-20 мг/дм^3 до 400-500 мг/дм^3. Она подвержена заметным сезонным изменениям, причем в маломинерализованных водах эти изменения коррелируют с изменением общей минерализации воды. Содержание карбонатов значительно ниже и редко превышает единицы миллиграммов в кубическом дециметре.

В поверхностных водах суши карбонатная щелочность является превалирующей, и её обычно принимают равной общей щёлочности. В загрязнённых поверхностных водах заметный вклад в общую щелочность могут вносить и другие основания (фосфаты, силикаты, бораты, сульфиды, цианиды, ацетаты, пропионаты, аммоний и т.д.). В окрашенных водах с очень низкой минерализацией на щёлочность может влиять присутствие гуматов и фульватов.

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ГИДРОКАРБОНАТОВ И ЩЁЛОЧНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД
Методика измерений титриметрическим методом

Дата введения – 2020–11–01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации гидрокарбонатов в диапазоне от 10,0 до 500,0 мг/дм^3 и щёлочности в диапазоне от 0,170 до 8,20 ммоль/дм^3 в пробах природных и очищенных сточных вод титриметрическим методом.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 8.135–2014 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 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

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

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

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

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

ГОСТ 3118–77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4198–75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещённый. Технические условия

ГОСТ 4199–76 Реактивы. Натрий тетраборнокислый 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4201–79 Реактивы. Натрий углекислый кислый. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4234–77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 5556–81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

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

ГОСТ 11773–76 Реактивы. Натрий фосфорно-кислый двузамещённый. Технические условия

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

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

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

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

ГОСТ 29224–91 Посуда лабораторная стеклянная. Термометры жидкостные стеклянные лабораторные. Принципы устройства, конструирования и применения

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

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

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31957–2012 Вода. Методы определения щёлочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов

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

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

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

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

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

РД 52.24.514–2009 Методика расчёта суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов в водах

Примечание

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

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

- нормативных документов по метрологии (МИ) – по ежегодно издаваемому «Перечню нормативных документов в области метрологии», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года;

- нормативных документов Росгидромета – по РД 52.18.5 и ежегодно издаваемому информационному указателю нормативных документов, опубликованному по состоянию на 1 января текущего года;

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

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведённых в таблицах 1, 2.

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

Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимсти) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Потенциометрическое титрование (вариант 1)				
От 10,0 до 500,0 включ.	0,8+0,002·X	1,2+0,002·X	0,5+0,003·X	2,3+0,005·X
Обратное титрование (вариант 2)				
От 10,0 до 500,0 включ.	1,0+0,014·X	1,0+0,028·X	1,0+0,024·X	2,0+0,055·X

Предел обнаружения гидрокарбонатов потенциометрическим титрованием 2 мг/дм^3, обратным титрованием – 4 мг/дм^3.

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

Диапазон измерений щёлочности $X_м$, ммоль/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, ммоль/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимсти) σ_R, ммоль/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, ммоль/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, ммоль/дм^3
Потенциометрическое титрование (вариант 1)				
От 0,170 до 8,20 включ.	0,013+0,002·X	0,019+0,002·X	0,008+0,003·X	0,037+0,005·X
Обратное титрование (вариант 2)				
От 0,170 до 8,20 включ.	0,016+0,014·X	0,016+0,028·X	0,016+0,024·X	0,033+0,055·X

Предел обнаружения щёлочности потенциометрическим титрованием 0,04 ммоль/дм^3, обратным титрованием – 0,07 ммоль/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;

– оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;

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

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

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

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

4.1.3 pH-метр или pH-метр-иономер любого типа с пределами допускаемой погрешности при измерении разности потенциалов не более ±3 мВ в комплекте с электродом стеклянным (в том числе твердоконтактным) любого типа с погрешностью измерения, не превышающей ±0,1 единиц pH,

электродом сравнения любого типа и термокомпенсатором (для измерений по варианту 1).

4.1.4 Государственный стандартный образец общей щёлочности воды ГСО 9285 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 % (далее – ГСО).

4.1.5 Термометр ртутный стеклянный, лабораторный от 0 °С до 100 °С с ценой деления не более 1 °С по ГОСТ 28498.

4.1.6 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770, вместимостью: 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 5 шт., 1000 $см^3$ – 3 шт., 2000 $см^3$ – 2 шт.

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

4.1.8 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 1 шт., 20 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 2 шт.

4.1.9 Бюретки 2-го класса точности, исполнения 1, 3 или 4 по ГОСТ 29251, вместимостью: 5 $см^3$ – 1 шт., 10 $см^3$ – 2 шт., 25 $см^3$ – 2 шт.

При выполнении измерений по варианту 1 вместо бюреток допускается использовать ручные или автоматические цифровые титраторы (цифровые бюретки).

4.1.10 Цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770, вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 3 шт., 250 $см^3$ – 1 шт.

4.1.11 Колбы конические Кн исполнения 2, из стекла группы ТС по ГОСТ 25336, вместимостью: 250 $см^3$ – 10 шт., 2000 $см^3$ – 2 шт.

4.1.12 Колба круглодонная К исполнения 1, из стекла группы ТС с взаимозаменяемым конусом 29/32, вместимостью 2000 $см^3$ или колба с тубусом исполнения 1 или 2, вместимостью 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336.

4.1.13 Стаканы типа Н исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336 или стаканы полипропиленовые (для измерений по варианту 1), вместимостью: 100 $см^3$ – 3 шт., 150 $см^3$ – 3 шт.

4.1.14 Стаканы типа В исполнения 1, из стекла группы ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью: 50 $см^3$ – 4 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 400 $см^3$ – 1 шт.

4.1.15 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336, типа: СВ-19/9 – 2 шт., СВ-24/10 – 1 шт., СН-45/13 – 2 шт.

4.1.16 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336, диаметром: 56 мм – 1 шт., 75 мм – 1 шт.

4.1.17 Капельницы исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336, вместимостью 50 $см^3$ – 2 шт.

4.1.18 Воронка типа ВФ исполнения 3 по ГОСТ 25336, диаметром 32 или 40 мм или воронка Бюхнера по ГОСТ 9147, номер 2.

4.1.19 Чашка выпарительная № 2 по ГОСТ 9147, вместимостью 50 $см^3$.

4.1.20 Эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336, диаметром корпуса 140 мм или 190 мм.

4.1.21 Склянка для промывания газов типа СН исполнения 1 по ГОСТ 25336, вместимостью 100 $см^3$.

4.1.22 Палочка стеклянная.

4.1.23 Трубка хлоркальциевая типа ТХ-П исполнения 1 или 2 по ГОСТ 25336.

4.1.24 Промывалка.

4.1.25 Ступка № 2 и пестик по ГОСТ 9147.

4.1.26 Трубки соединительные из силиконовой резины, полипропиленовые (тефлоновые, полихлорвиниловые), стеклянные с внутренним диаметром 5-6 мм.

4.1.27 Капилляры стеклянные или полипропиленовые с изогнутым концом.

4.1.28 Пробки резиновые.

4.1.29 Шпатель.

4.1.30 Посуда стеклянная (в том числе из тёмного стекла) для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 $дм^3$.

4.1.31 Посуда пластиковая для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$.

4.1.32 Мешалка магнитная любого типа с перемешивающими элементами длиной от 10 до 25 мм (для измерений по варианту 1).

4.1.33 Микрокомпрессор любого типа (для измерений по варианту 2).

4.1.34 Вакуумный насос любого типа или водоструйный насос по ГОСТ 25336.

4.1.35 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

4.1.36 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.37 Холодильник бытовой.

4.1.38 Устройство для фильтрования проб с использованием бумажных фильтров.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведённых в 4.1. Конкретные наименования лабораторной посуды и вспомогательных устройств выбирают в зависимости от реализуемого в лаборатории варианта измерений.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201, х.ч.

4.2.2 Стандарт-титр кислота соляная с молярной концентрацией $c(HCl)$=0,1 моль/$дм^3$ по ТУ 6-09-2540 [3].

4.2.3 Соляная кислота по ГОСТ 3118, х.ч.

4.2.4 Стандарт-титр кислота серная с молярной концентрацией $c(1/2H_2SO_4)$=0,1 моль/дм^3 по ТУ 6-09-2540 [3] или кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

4.2.5 Стандарт-титр натрий тетраборнокислый с молярной концентрацией $c(1/2Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$=0,1 моль/дм^3 по ТУ 2642-001-33813273 [4] или натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия, бура) по ГОСТ 4199, х.ч. или ч.д.а.

4.2.6 Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия) 5-водный по ГОСТ 27068, ч.д.а.

4.2.7 Метиловый красный водорастворимый, индикатор по ТУ 6-09-4070 [9], ч.д.а.

4.2.8 Метиленовый голубой (синий), индикатор по ТУ 2463-044-05015207 [8], ч.д.а.

4.2.9 Фенолфталеин, индикатор, по ТУ 6-09-5360 [10], ч.д.а.

4.2.10 Стандарт-титры «pH-метрия» для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 3-го разряда СТ-pH-04.3 (тип 3 – pH 4,01, тип 4 – pH 6,86 и тип 5 – pH 9,18) по ТУ 2642-004-33813273 [6] или гидрофталат (бифталат) калия по ТУ 6-09-4433 [7], ч.д.а.; калий фосфорнокислый однозамещённый (дигидрофосфат калия) по ГОСТ 4198, х.ч.; натрий фосфорнокислый двузамещённый (гидрофосфат натрия) по ГОСТ 11773, ч.д.а.

4.2.11 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.12 Натрий бромистый (бромид натрия) по ТУ 6-09-5331 [5], ч.

4.2.13 Поглотитель химический известковый ХП-И (далее – поглотитель) по ГОСТ 6755 или аскарит по ТУ 6-09-4128 [2], ч.

4.2.14 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный по ГОСТ Р 55878 любого сорта.

4.2.15 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» и «белая лента» по ТУ 6-09-1678 [1].

4.2.16 Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

4.2.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2. Конкретные наименования реактивов и материалов выбирают в зависимости от реализуемого в лаборатории варианта измерений.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности основано на титровании пробы воды раствором сильной кислоты (соляной или серной), в результате чего карбонаты и гидрокарбонаты образуют слабую угольную кислоту, распадающуюся в растворе с выделением свободного диоксида углерода. Анионы других

слабых кислот, если они присутствуют в воде, превращаются в соответствующие кислоты, слабые основания – в соли, а гидроксид-ионы – в воду.

Методикой предусмотрено два варианта выполнения измерений. В соответствии с вариантом 1 пробу титруют раствором кислоты с потенциометрической индикацией конечной точки титрования до значений pH 4,5 и pH 4,2, регистрируя их с помощью pH-метра.

При титровании по варианту 2 предусмотрено добавление точного избыточного количества кислоты, удаление образующегося диоксида углерода и последующее титрование остатка кислоты раствором тетрабората натрия (буры) с визуальной индикацией конечной точки титрования в присутствии смешанного индикатора – метилового красного и метиленового голубого.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

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

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

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С ……..…..... 22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)……...от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более …… 80;
- напряжение в сети, В ..... 220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ……50 ± 1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

9.1.1 Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Пробу воды помещают в транспортную тару, заполняя её до краёв так, чтобы в ней не оставался воздух, и герметично закрывают. Заполняемая ёмкость должна не иметь внутри газовой фазы (на стенках не допускается наличие пузырьков воздуха). Предпочтительной является пластиковая посуда. Объём отбираемой пробы не менее 250 $см^3$.

9.1.2 Как правило, измерение массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности выполняют в нефильтрованной пробе. Однако, для получения более достоверных и сопоставимых результатов по расчётным показателям, например в соответствии с РД 52.24.514, измерение массовой концентрации гидрокарбонатов рекомендуется выполнять в фильтрованной пробе воды. В этом случае пробы фильтруют на месте отбора через бумажный фильтр «синяя лента», промытый дистиллированной водой, или воронку фильтрующую (с впаянным стеклянным пористым фильтром). При фильтровании первые порции фильтрата следует отбросить.

Не рекомендуется применение фильтрования при разрежении (под вакуумом) или при создании избыточного давления во избежание смещения карбонатного равновесия, которое может привести к изменению массовой концентрации гидрокарбонатов.

9.1.3 Выполнение измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности желательно проводить в день отбора. Если это невозможно, пробы следует поместить в холодильник с температурой от 4 °С до 6 °С.

Допустимый срок хранения проб природных вод зависит от значения pH и температуры пробы в момент отбора. При pH менее 8 и температуре менее 10 °С можно хранить герметично закрытую пробу в холодильнике в течение 7 сут. Если хотя бы одно из этих условий не выполняется, пробу хранят в холодильнике не более 3 сут. При температуре выше 18 °С пробу допустимо хранить не более 1 сут. Пробы очищенных сточных вод следует анализировать в течение 1 сут.

9.2 Подготовка посуды для определения гидрокарбонатов и щёлочности

Новую посуду, посуду для отбора проб или посуду после анализа сильно загрязнённых проб обрабатывают 5 %-ным раствором соляной кислоты, после чего тщательно промывают дистиллированной водой.

9.3 Приготовление растворов

9.3.1 Дистиллированная вода, свободная от диоксида углерода

9.3.1.1 Дистиллированную воду помещают в коническую колбу вместимостью 2000 $см^3$ и кипятят не менее 15 мин, затем охлаждают до комнатной температуры в колбе, закрытой пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка с подсоединённой к ней хлоркальциевой трубкой с поглотителем или аскаритом.

Для более эффективного охлаждения применяется проточная водопроводная вода, при этом следует избегать интенсивного перемешивания прокипячённой воды (не взбалтывать).

Воду используют в день приготовления.

9.3.1.2 Допустимо проводить удаление диоксида углерода из дистиллированной воды под действием вакуума. Для этого в колбу с тубусом или круглодонную колбу вместимостью 2000 $см^3$ помещают не более 1500 $см^3$ дистиллированной воды, колбу закрывают резиновой пробкой и присоединяют к вакуумному или водоструйному насосу толстостенной резиновой или силиконовой трубкой (допускается использование гибкой пластиковой трубки). При периодическом перемешивании круговыми движениями (для удаления образующихся пузырьков газа со стенок колбы) выдерживание под вакуумом проводят не менее 30 мин.

9.3.1.3 Воду используют в день приготовления. Отбор дистиллированной воды, свободной от диоксида углерода, осуществляют через погружённый до дна колбы сифон. Перед применением дистиллированной воды, свободной от диоксида углерода, проверяют значение водородного показателя с помощью pH-метра, которое должно составлять (7,00±0,50) единиц pH. Если это требование не выполняется, проводят повторное выдерживанием под вакуумом.

9.3.2 Раствор кислоты с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/$дм^3$

9.3.2.1 Для приготовления раствора соляной или серной кислоты из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 $см^3$, доводят объём до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

9.3.2.2 При отсутствии стандарт-титра раствор соляной кислоты с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/$дм^3$, готовят из концентрированной кислоты. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ приливают примерно на 2/3 объёма дистиллированную воду, добавляют 4,2 $см^3$ соляной кислоты, доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

При отсутствии стандарт-титра раствор серной кислоты с молярной концентрацией, равной 0,05 моль/дм^3, готовят из концентрированной кислоты. Для этого в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 приливают примерно на 2/3 объёма дистиллированную воду, добавляют 1,4 см^3 серной кислоты, доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

9.3.2.3 В случае приготовления раствора из концентрированной кислоты требуется установить точную молярную концентрацию раствора соляной (серной) кислоты в соответствии с 9.5.

9.3.2.4 Срок хранения раствора соляной (серной) кислоты в герметично закрытой посуде не более 6 мес.

9.3.3 Раствор кислоты с молярной концентрацией, равной 0,02 моль/дм^3

9.3.3.1 Раствор соляной или серной кислоты с молярной концентрацией, равной 0,02 моль/дм^3 применяется только для выполнения измерений по варианту 1.

9.3.3.2 Отбирают пипеткой с одной отметкой 100 см^3 раствора кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см^3 и доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

9.3.3.3 Срок хранения раствора соляной (серной) кислоты в герметично закрытой посуде не более 6 мес.

9.3.4 Раствор тетрабората натрия с молярной концентрацией, равной 0,0500 моль/дм^3

9.3.4.1 При приготовлении раствора из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 см^3, растворяют, доводят объём до метки на колбе свободной от диоксида углерода дистиллированной водой и перемешивают.

9.3.4.2 При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из тетрабората натрия. Используют дважды перекристаллизованную из воды соль квалификации х.ч. или ч.д.а. по процедуре, приведённой в приложении А.

Тетработат натрия растирают в чистой сухой ступке до однородного состояния, помещают в бюкс 10 г соли и выдерживают до постоянной массы (разница между взвешиваниями не должна превышать 0,01 г) в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным несколькими каплями воды.

В мерной колбе вместимостью 1000 см^3 растворяют 9,534 г буры в свободной от диоксида углерода дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе свободной от диоксида углерода дистиллированной водой и перемешивают. Раствор помещают в пла-

стиковою посуду и хранят при комнатной температуре плотно закрытым не более 3 мес.

9.3.4.3 При выполнении титрования контакт раствора буры с воздухом во избежание поглощения диоксида углерода должен быть сведён к минимуму. Для этого сосуд с раствором буры герметично соединяют с бюреткой. Примеры возможного соединения бюреток исполнения 3, 4 с раствором буры, помещённым в пластиковый сосуд, приведены на рисунках Б.1 и Б.2 (приложение Б).

Для предотвращения поглощения диоксида углерода из воздуха раствор буры хранят в герметично закрытой пластиковой посуде. Возможно хранение в стеклянной склянке, но в этом случае для предохранения от выщелачивания стенки склянки изнутри покрывают тонким слоем парафина.

9.3.5 Буферные растворы из стандарт-титров для титрования по варианту 1

Буферные растворы – рабочие эталоны pH 3-го разряда, имеющие значения pH 4,01; 6,86; 9,18 при температуре 25 °С готовят в соответствии с инструкцией по применению стандарт-титров. Допускаемое отклонение от номинального значения pH приготовленных буферных растворов не превышает ±0,03 единицы pH.

Буферные растворы, имеющие значения pH 4,01 и 6,86, хранят в герметично закрытой стеклянной или пластиковой посуде в холодильнике, буферный раствор с pH 9,18 – только в пластиковой посуде. Растворы устойчивы не более 1 мес.

При отсутствии стандарт-титров допускается приготовление буферных растворов из химических реактивов квалификацией не ниже ч.д.а. Приготовление химических реактивов осуществляют в соответствии с ГОСТ 8.135 (приложение А).

9.3.6 Насыщенный раствор хлорида калия для титрования по варианту 1

В термостойком стакане вместимостью 250 $см^3$ растворяют 60 г хлорида калия в 140 $см^3$ дистиллированной воды с температурой от 50 °С до 60 °С и охлаждают раствор до комнатной температуры.

Срок хранения раствора не ограничен.

9.3.7 Спиртовый раствор смешанного индикатора для титрования по варианту 2

В стакане вместимостью 50 $см^3$ растворяют 0,10 г метиленового голубого в 10 $см^3$ дистиллированной воды.

В стакане вместимостью 250 $см^3$ растворяют 0,5 г метилового красного в 100 $см^3$ этилового спирта и добавляют 4 $см^3$ 1 %-ного водного раствора метиленового голубого. Раствор смешанного индикатора должен иметь ярко-малиновый цвет в кислой среде и насыщенный зелёный цвет в нейтральной и слабощелочной среде (точка перехода окраски индикатора находится при pH 5,4).

Смешанный индикатор хранят в плотно закрытой склянке из тёмного стекла при комнатной температуре до помутнения или изменения окраски.

9.3.8 Спиртовый раствор фенолфталеина для титрования по варианту 2

В стакане вместимостью 250 $см^3$ растворяют 1,0 г фенолфталеина в 100 $см^3$ этилового спирта.

Раствор хранят в плотно закрытой склянке в темноте.

9.3.9 Раствор тиосульфата натрия, 0,1 моль/$дм^3$ для титрования по варианту 2

В стакане вместимостью 250 $см^3$ растворяют 2,5 г тиосульфата натрия в 100 $см^3$ дистиллированной воды.

Раствор хранят в склянке из тёмного стекла не более 3 мес.

9.3.10 Раствор соляной кислоты, 5 %-ный

Растворяют 50 $см^3$ концентрированной соляной кислоты в 360 $см^3$ дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой посуде не ограничен.

9.4 Подготовка установки для титрования по варианту 1

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

Проверку работы прибора и электродов осуществляют по буферным растворам с pH 4,01 и 6,86 перед проведением измерений. Если отклонение измеренного значения водородного показателя от заданного превышает ±0,03 единицы pH (для буферных растворов – рабочих эталонов pH 3-го разряда), проводят повторную градуировку прибора.

Добавление раствора кислоты в титруемую пробу из бюретки рекомендуется осуществлять через погружённый изогнутый вверх

стеклянный или полипропиленовый капилляр с внутренним диаметром на выходе около 1 мм.

9.5 Установление точной молярной концентрации растворов кислоты

9.5.1 Точную молярную концентрацию растворов соляной (серной) кислоты устанавливают (или проверяют) не реже одного раза в месяц.

9.5.2 При выполнении измерений по варианту 1 в стаканы вместимостью 100 или 150 см^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 раствора кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3 (или 20 см^3 раствора с концентрацией 0,02 моль/дм^3), переносят, добавляют 90 см^3 (или 80 см^3) свободной от диоксида углерода дистиллированной воды.

Стакан помещают на магнитную мешалку, опускают в раствор перемешивающий элемент и электроды, включают мешалку, устанавливают максимальную скорость перемешивания, при которой не образуется воронка на поверхности жидкости, и титруют раствором буры из бюретки вместимостью 25 или 10 см^3 в зависимости от концентрации раствора кислоты.

Раствор буры прибавляют до значения водородного показателя от 3,5 до 4,0 единиц pH, а затем прибавляют раствор буры по 1 или 2 капли (но не более чем 0,1 см^3), каждый раз фиксируя точное значение добавленного объёма раствора буры и показание pH-метра после стабилизации. Титрование проводят до достижения значения водородного показателя от 7,0 до 8,0 единиц pH. Конечная точка титрования соответствует максимальному изменению pH на единицу объёма (ΔpH/ΔV), которое рассчитывают по формуле

$$\Delta \mathrm{pH} / \Delta V = \frac{\left|\mathrm{pH}_1 - \mathrm{pH}_2\right|}{\left|V_1 - V_2\right|}, \qquad (1)$$

где pH_1 – значение водородного показателя до прибавления объёма титранта, единиц pH;

pH_2 – значение водородного показателя после прибавления объёма титранта, единиц pH;

V_1 – предыдущее значение объёма титранта (перед добавлением следующей порции титранта), см^3;

V_2 – значение объёма титранта после добавления, см^3.

Объём титранта $V_э$, см^3, соответствующий точке эквивалентности, рассчитывают по формуле

$$V_э = \frac{V_1 + V_2}{2}. \quad (2)$$

Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора буры более 0,05 см^3, за результат принимают среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см^3. Точную молярную концентрацию раствора соляной (серной) кислоты $C_к$, моль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_к = \frac{C_б \cdot \overline{V_б}}{V_к}, \quad (3)$$

где $C_б$ – молярная концентрация раствора буры, моль/дм^3;

$\overline{V_б}$ – среднее арифметическое значение объёма раствора буры, израсходованного на титрование, см^3;

$V_к$ – объём раствора кислоты, отобранный для титрования, см^3.

9.5.3 При выполнении измерений по варианту 2 в коническую колбу вместимостью 250 см^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 10,0 см^3 раствора кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм^3 (или 20 см^3 раствора с концентрацией 0,02 моль/дм^3), переносят, добавляют 90 см^3 (или 80 см^3) свободной от диоксида углерода дистиллированной воды и 10 капель раствора смешанного индикатора. Титруют раствором буры из бюретки вместимостью 25 или 10 см^3 в зависимости от концентрации раствора кислоты до перехода окраски раствора от малиновой к интенсивно зелёной.

Титрование повторяют и, при отсутствии расхождения в объёмах раствора буры более 0,05 см^3, за результат принимают среднее арифметическое значение. В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более, чем на 0,05 см^3. Молярную концентрацию раствора соляной (серной) кислоты рассчитывают по формуле (3).

9.5.4 Рассчитанное значение молярной концентрации раствора кислоты $C_к$ округляют и записывают таким образом, чтобы оно содержало четыре значащие цифры.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Измерение массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности по варианту 1

10.1.1 В стаканы вместимостью 100 см^3 или 150 см^3 отбирают пипеткой с одной отметкой 100,0 см^3 анализируемой пробы воды. Стакан с пробой помещают на магнитную мешалку, опускают в раствор

перемешивающий элемент и электроды pH-метра, включают мешалку. Подбирают максимальную скорость перемешивания, при которой не образуется воронка на поверхности жидкости. Измеряют исходное значение pH пробы воды.

Аликвоту пробы воды объёмом 100 $см^3$ допускается отбирать цилиндром; предварительно следует проверить допускаемую погрешность отмеривания выливаемого объёма, которая не должна превышать 1,0 $см^3$.

Рекомендуется подбирать аликвоту пробы воды, концентрацию раствора кислоты и вместимость бюретки согласно таблице 3 по данным предварительного (оценочного) титрования, проведённого первым, или на основе предыдущих полученных значений результатов анализа аналогичных проб.

Таблица 3 – Рекомендуемые условия выполнения измерений в зависимости от предполагаемой щёлочности

Щёлочность, ммоль/$дм^3$	Объём аликвоты пробы, $см^3$	Вместимость бюретки, $см^3$	Концентрация раствора кислоты, моль/$дм^3$
До 0,80 включ.	100	5	0,02
Св. 0,80 до 2,4 включ.	100	5	0,05
Св. 2,4 до 4,9 включ.	50	5	0,05
Св. 4,9	50	10	0,05

При затраченном на титрование объёме раствора кислоты, превышающем вместимость применяемой бюретки, следует уменьшить объём аликвоты пробы воды, и (или) увеличить концентрацию раствора кислоты, и (или) использовать бюретку большей вместимости.

10.1.2 Если значение pH пробы воды не превышает 8,3 единиц pH (отсутствие в пробе гидроксидов и карбонатов) опускают наконечник бюретки как можно ближе к поверхности пробы и титруют при постоянном перемешивании раствором соляной (или серной) кислоты 0,05 моль/$дм^3$ или 0,02 моль/$дм^3$ из бюретки вместимостью 5 $см^3$ или 10 $см^3$ в зависимости от предполагаемой щёлочности (см. таблицу 3). До достижения pH около 5 раствор кислоты можно добавлять быстро, не дожидаясь установления постоянного значения pH, затем оставляют пробу не менее чем на 10 мин для полного удаления диоксида углерода. Далее проводят титрование медленно, добавляя раствор кислоты по каплям, до значения водородного показателя (4,50±0,02) единиц pH, не изменяющегося в течение 3 мин. Записывают объём раствора кислоты.

Продолжают титрование медленно, добавляя раствор кислоты по каплям, до водородного показателя (4,20±0,02) единиц pH, не изменяющегося в течение 3 мин. Записывают объём раствора кислоты.

Повторяют титрование с такой же аликвотой пробы воды. Если расхождение объёмов кислоты между параллельными титрованиями не превышает 0,1 $см^3$ при концентрации кислоты 0,02 моль/$дм^3$ (или 0,05 $см^3$ при концентрации кислоты 0,05 моль/$дм^3$), то проводят оперативный контроль повторяемости по 13.2. В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

10.1.3 Если значение водородного показателя пробы воды превышает 8,30 единиц pH, проводят титрование медленно, добавляя раствор кислоты по каплям, до достижения значения водородного показателя от 8,34 до 8,30 единиц pH. Записывают объём раствора кислоты, соответствующий массовой концентрации карбонатов, и продолжают титрование согласно 10.1.2.

10.1.4 При анализе проб воды с высокой цветностью (более 100 градусов цветности) конечную точку титрования рекомендуется определять по максимальному изменению значения pH на единицу объёма титранта с построением кривых титрования.

Аликвоту пробы воды титруют раствором кислоты до значения pH от 6,00 до 5,50, затем титрант прибавляют медленно по 1 или 2 капли (но не более чем 0,1 $см^3$), фиксируя точные значения добавленного объёма кислоты и показания pH-метра после каждого прибавления титранта. Конечная точка титрования соответствует максимальному изменению pH на единицу объёма ($\Delta pH/\Delta V$), которое рассчитывают по формуле (1), а объём раствора кислоты, соответствующий точке эквивалентности, – по формуле (2). Пример построения кривых титрования представлен в приложении В.

10.1.5 При высоком содержании ионов кальция применение раствора серной кислоты не рекомендуется во избежание образования малорастворимого осадка, в том числе на поверхности электродов.

10.2 Измерение массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности по варианту 2

10.2.1 В коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ отбирают пипеткой с одной отметкой 100,0 $см^3$ анализируемой воды.

Аликвоту пробы воды объёмом 100 $см^3$ допускается отбирать цилиндром; предварительно следует проверить допускаемую погрешность отмеривания выливаемого объёма, которая не должна превышать 1,0 $см^3$.

К пробе добавляют 2 капли раствора фенолфталеина. При появлении розового окрашивания (присутствие в пробе карбонатов и

возможное присутствие гидроксидов) к пробе из бюретки вместимостью 10 $см^3$ или 25 $см^3$ (в зависимости от предполагаемой концентрации гидрокарбонатов или щёлочности) добавляют строго по каплям раствор соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/$дм^3$ до исчезновения розового окрашивания. Записывают объём раствора соляной кислоты, соответствующий массовой концентрации карбонатов.

10.2.2 Далее к той же аликвоте пробы воды добавляют 10 капель раствора смешанного индикатора и продолжают титрование раствором соляной кислоты до появления малиновой окраски. После этого добавляют ещё 5 $см^3$ раствора соляной кислоты и записывают общий объём. Далее из пробы удаляют диоксид углерода кипячением в течение 10 мин, после чего охлаждают до комнатной температуры. Для более быстрого охлаждения может использоваться водяная баня или проточная вода.

Допускается удаление диоксида углерода продуванием пробы очищенным воздухом в течение 10 мин. Для этого соединительными трубками к микрокомпрессору последовательно подсоединяют хлоркальциевую трубку с поглотителем или аскаритом, затем склянку для промывания газов вместимостью 100 $см^3$, заполненную на 1/3 дистиллированной водой, и стеклянную трубку (конец трубки должен быть изогнут под углом, близким к прямому), которую опускают до дна колбы.

10.2.3 После охлаждения пробу воды титруют раствором буры до появления устойчивой зелёной окраски (не исчезающей в течение 1 мин) из бюретки вместимостью 10 $см^3$. Определение повторяют и, если расхождение в объёмах буры не превышает 0,1 $см^3$ при объёме кислоты 10 $см^3$ и менее (или 0,2 $см^3$ при объёме кислоты более 10 $см^3$), то проводят оперативный контроль повторяемости по 13.2. В противном случае повторяют определение до получения допустимого расхождения результатов.

При отсутствии бюретки вместимостью 10 $см^3$ допускается титрование раствором буры проводить из бюретки вместимостью 25 $см^3$, если при этом не превышается норматив контроля повторяемости.

10.2.4 Если при добавлении фенолфталеина розовое окрашивание не появляется (отсутствие карбонатов и гидроксидов), сразу добавляют раствор смешанного индикатора и обрабатывают пробу, как указано в 10.2.2.

10.2.5 Измерению по варианту 2 мешают мутность, цветность, активный хлор. Влияние мутности можно устранить фильтрованием пробы согласно 9.1.2. Активный хлор удаляют добавлением к пробе эквивалентного количества раствора тиосульфата натрия. При высокой цветности воды, затрудняющей визуальное определение конечной точки

титрования по изменению окраски индикатора, следует использовать потенциометрическое титрование по варианту 1 в соответствии с 10.1.4.

10.2.6 При измерении массовой концентрации гидрокарбонатов в маломинерализованных водах для титрования можно вместо раствора соляной кислоты использовать раствор серной кислоты. При массовой концентрации гидрокарбонатов менее 30 мг/дм^3 раствор серной кислоты предпочтителен.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Вычисление результатов измерения по варианту 1

11.1.1 Вычисление результатов щёлочности $X_м$, ммоль/дм^3, и массовой концентрации гидрокарбонатов X, мг/дм^3, проводят в зависимости от израсходованных объёмов раствора кислоты на титрование конкретной пробы воды.

11.1.2 При объёме раствора кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 более 3,5 см^3 (или раствора кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 более 1,4 см^3), израсходованного на титрование, щёлочность анализируемой пробы воды $X_м$, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_м = \frac{C_к \cdot V_{pH4,5} \cdot 1000}{V_{ал}}, \quad (4)$$

где $V_{pH4,5}$ – общий объём кислоты, израсходованный на титрование аликвоты пробы воды до значения водородного показателя 4,5 единиц pH, см^3;

1000 – коэффициент пересчёта, см^3/дм^3;

$V_{ал}$ – объём аликвоты пробы воды, взятый для титрования, см^3.

Массовую концентрацию гидрокарбонатов при отсутствии карбонатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, в данном случае рассчитывают по формуле

$$X = \frac{61{,}02 \cdot C_к \cdot V_{pH4,5} \cdot 1000}{V_{ал}}, \quad (5)$$

где 61,02 – молярная масса гидрокарбонатов, г/моль.

11.1.3 При объёме раствора кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3, равном и менее 3,5 см^3, израсходованного на титрование, щёлочность анализируемой пробы воды $X_м$, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{\text{м}} = \frac{(2V_{\text{pH4,5}} - V_{\text{pH4,2}}) \cdot C_{\text{к}} \cdot 1000}{V_{\text{ал}}}, \quad (6)$$

где $V_{\text{pH4,2}}$ – общий объём раствора кислоты, израсходованный на титрование аликвоты пробы воды до значения водородного показателя 4,2 единиц pH, см^3.

Массовую концентрацию гидрокарбонатов при отсутствии карбонатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, в данном случае рассчитывают по формуле

$$X = \frac{61{,}02 \cdot (2V_{\text{pH4,5}} - V_{\text{pH4,2}}) \cdot C_{\text{к}} \cdot 1000}{V_{\text{ал}}}. \quad (7)$$

11.1.4 В присутствии карбонатов и при объёме раствора кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 более 3,5 см^3 (или раствора кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/дм^3 более 1,4 см^3), израсходованного на титрование, массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{61{,}02 \cdot (V_{\text{pH4,5}} - 2V_{\text{pH8,3}}) \cdot C_{\text{к}} \cdot 1000}{V_{\text{ал}}}, \quad (8)$$

где $V_{\text{pH8,3}}$ – объём раствора кислоты, израсходованный на титрование аликвоты пробы воды до pH 8,3, см^3.

11.1.5 В присутствии карбонатов и при объёме раствора кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3, равном 3,5 см^3 и менее, израсходованного на титрование, массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{61{,}02 \cdot (V_{\text{pH4,2}} - 2V_{\text{pH8,3}}) \cdot C_{\text{к}} \cdot 1000}{V_{\text{ал}}}. \quad (9)$$

11.2 Вычисление результатов измерения по варианту 2

11.2.1 Щёлочность анализируемой пробы воды $X_{\text{м}}$, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X_{\text{м}} = \frac{(C_{\text{к}} \cdot V_{\text{о,к}} - V_{\text{б}} \cdot C_{\text{б}}) \cdot 1000}{V_{\text{ал}}}, \quad (10)$$

где $V_{о,к}$ – общий объём раствора кислоты, добавленный к аликвоте пробы воды, см^3;

$V_б$ – объём раствора буры, израсходованный на титрование остатка кислоты, см^3;

11.2.2 Массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, при отсутствии карбонатов рассчитывают по формуле

$$X = \frac{61{,}02 \cdot (C_к \cdot V_{о,к} - V_б \cdot C_б) \cdot 1000}{V_{ал}}. \quad (11)$$

11.2.3 Массовую концентрацию гидрокарбонатов в анализируемой пробе воды X, мг/дм^3, в присутствии карбонатов рассчитывают по формуле

$$X = \frac{61{,}02 \cdot [C_к \cdot (V_{о,к} - 2V_{ф,к}) - V_б \cdot C_б] \cdot 1000}{V_{ал}}, \quad (12)$$

где $V_{ф,к}$ – объём раствора кислоты, израсходованный на титрование пробы воды с фенолфталеином, см^3.

Сведения о соотношении различных форм щёлочности на основе израсходованных на титрование объёмов приведён в таблице Г.1 (приложение Г).

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерения массовой концентрации гидрокарбонатов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P=0{,}95), \quad (13)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2{,}77 \cdot \sigma_r$), мг/дм^3. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации гидрокарбонатов в соответствии с таблицей 2, мг/дм^3.

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

12.2 Результат измерения щёлочности в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\overline{X}_{м} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P=0,95), \qquad (14)$$

где $\overline{X}_{м}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \cdot \sigma_r$), мг/дм^3. При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной щёлочности в соответствии с таблицей 3, мг/дм^3.

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

12.3 При необходимости представления щёлочности в других единицах используют коэффициенты, приведённые в ГОСТ 31957 (приложение А).

12.4 Допустимо представлять результат в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_л, \text{ мг/дм}^3, \text{ или } \overline{X}_м \pm \Delta_л, \text{ ммоль/дм}^3 \ (P = 0,95)$$

$$\text{при условии } \Delta_л < \Delta, \qquad (15)$$

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

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

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

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

– контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности повторяемости и погрешности.

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

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерения в соответствии с разделом 10.

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

$$r_к = \left| X_1 - X_2 \right| \text{ или } r_к = \left| X_{м1} - X_{м2} \right|, \quad (16)$$

где X_1, X_2 или $X_{м1}$, $X_{м2}$ – результаты параллельных измерений массовой концентрации гидрокарбонатов или щёлочности, мг/дм^3 или ммоль/дм^3, соответственно.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3 или ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77\ \sigma_r\ , \quad (17)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации гидрокарбонатов или щёлочности, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм^3 или $(X_{м1} + X_{м2})/2$, ммоль/дм^3, в соответствии с таблицами 1, 2.

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (18)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (18) выполняют ещё два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности с применением образцов для контроля

13.3.1 В качестве образцов для контроля используют стандартный образец (общей щёлочности) или аттестованные растворы гидрокарбоната натрия, методика приготовления которых приведена в приложении Д. Для выполнения оперативного контроля следует

выбирать образцы, в которых массовая концентрация гидрокарбонатов наиболее близка к их концентрации в анализируемых пробах.

13.3.2 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путём сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.3 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3 или ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = \overline{X} - C \text{ или } К_к = \overline{X}_м - M, \quad (19)$$

где $\overline{X}$ или $\overline{X}_м$ – результат контрольного измерения массовой концентрации гидрокарбонатов или щёлочности, мг/дм^3 или ммоль/дм^3, соответственно;

C или M – значение аттестованной характеристики образца для контроля, мг/дм^3 или ммоль/дм^3, соответственно.

13.3.4 Норматив контроля К, мг/дм^3 или ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = Δ_л, \quad (20)$$

где $Δ_л$ – характеристика погрешности результатов измерений, соответствующая значению аттестованной характеристики образца для контроля, мг/дм^3 или ммоль/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчёта норматива контроля использовать значения характеристик погрешности, полученные расчётным путём по формуле $Δ_л = 0{,}84 \cdot Δ$.

13.3.5 Результат контрольной процедуры сравнивают с нормативом контроля. Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$|К_к| \le К, \quad (21)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (21) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (21) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их

общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R, \qquad (22)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости в соответствии с таблицами 1, 2, мг/дм^3 или ммоль/дм^3.

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Перекристаллизация буры

А.1 Дополнительное оборудование для перекристаллизации буры

А.1.1 Стаканы типа В исполнения 1, из стекла группы ТХС по ГОСТ 25336, вместимостью 400 $см^3$ – 2 шт.

А.1.2 Воронка типа ВФ исполнения 3 по ГОСТ 25336, диаметром 32 или 40 мм или воронка Бюхнера по ГОСТ 9147, номер 2.

А.1.3 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336, диаметром 75 мм.

А.1.4 Эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336, диаметром корпуса 140 мм или 190 мм.

А.1.5 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336, типа СН-45/13 – 2 шт.

А.2 Дополнительные реактивы для перекристаллизации буры

А.2.1 Натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия, бура) по ГОСТ 4199, х.ч. или ч.д.а.

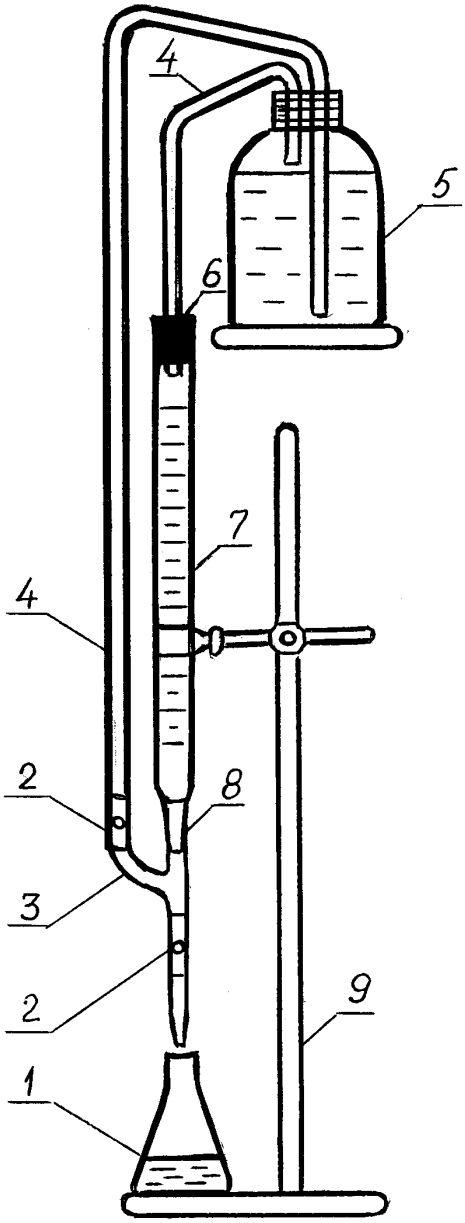
А.2.2 Фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» и «белая лента» по ТУ 6-09-1678 [1].

А.3 Перекристаллизация буры

В термостойком стакане вместимостью 400 $см^3$ растворяют от 41 до 42 г буры в 200 $см^3$ дистиллированной воды при нагревании не выше 60 °С. Тёплый раствор быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента» в чистый стакан вместимостью 400 $см^3$. Фильтрат охлаждают при перемешивании до комнатной температуры, а затем охлаждают в воде со льдом. После образования кристаллов раствор фильтруют в воронке с пористой пластиной или в воронке Бюхнера и сушат на воздухе в чашке, накрытой бумажным фильтром в течение 3 сут, периодически перемешивая палочкой. После этого растирают буру в ступке до однородного состояния. Высушенная бура не должна прилипать к сухой стеклянной палочке. Хранят препарат в бюксе, помещённом в эксикатор над бромидом натрия, смоченным небольшим количеством воды. В таких условиях препарат сохраняет кристаллизационную воду и строго соответствует формуле $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

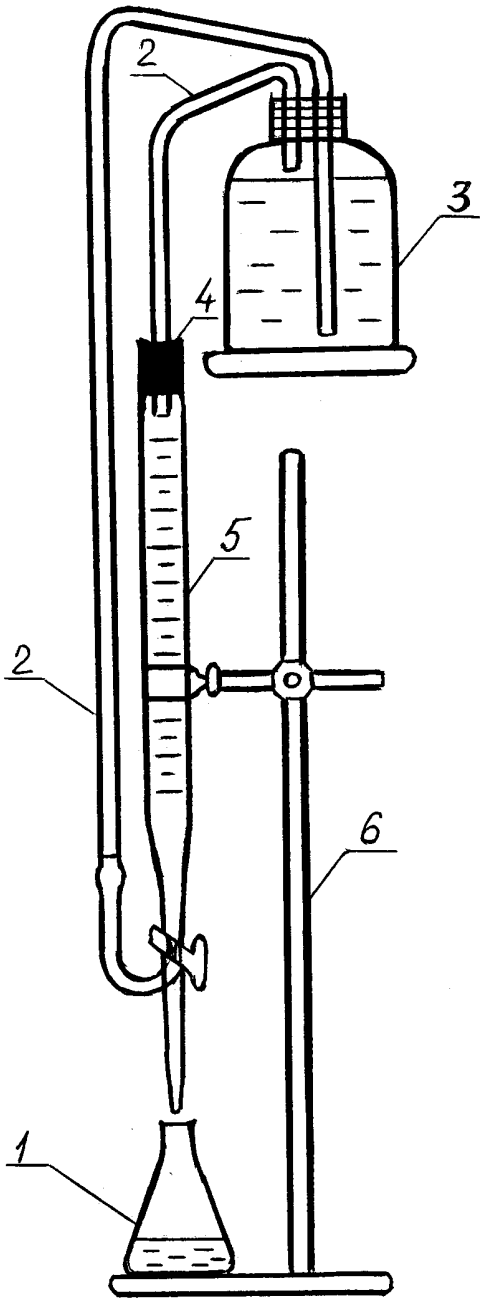
Приложение Б
(рекомендуемое)

Рекомендуемые схемы соединения бюреток, заполненных раствором буры



1 – колба с титруемой пробой; 2 – резиновые трубки с зажимом (стеклянным шариком); 3 – тройник; 4– соединительные трубки (стеклянные, полипропиленовые, тефлоновые); 5 – раствор буры; 6 – резиновая пробка; 7 – бюретка исполнения 3; 8 – соединительная резиновая трубка; 9 – штатив

Рисунок Б.1 – Рекомендуемая схема соединения бюретки исполнения 3 с раствором буры



1 – колба с титруемой пробой; 2 – соединительные трубки (стеклянные, полипропиленовые, тефлоновые); 3 – раствор буры; 4 – резиновая пробка; 5 – бюретка исполнения 4; 6 – штатив

Рисунок Б.2 – Рекомендуемая схема соединения бюретки исполнения 4 с раствором буры

Приложение В
(рекомендуемое)

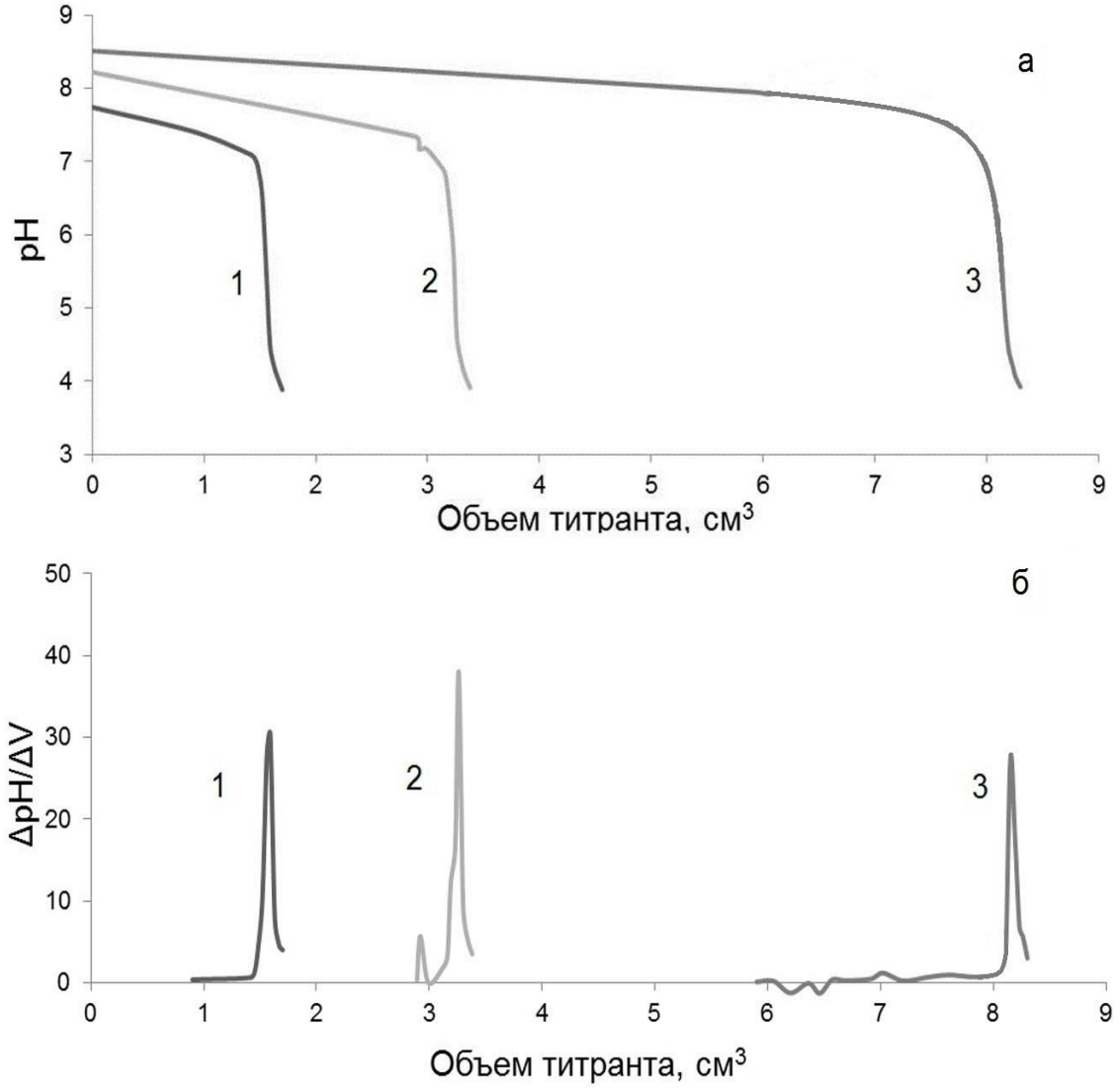
Построение кривых титрования

В случае, когда проба воды имеет высокую цветность (более 100 градусов цветности), для более однозначного определения конечной точки титрования рекомендуется проводить построение кривых титрования. Для этого пробу воды титруют, добавляя раствор кислоты небольшими порциями и записывая значения pH пробы после установления его практически постоянного значения. Порции кислоты могут быть сравнительно большими (до 1 $см^3$) до достижения значения водородного показателя 6,0 единиц pH, затем титрант прибавляют медленно по 1 или 2 капли (но не более чем 0,1 $см^3$), каждый раз фиксируя точное значение добавленного объёма раствора кислоты и показание pH-метра после стабилизации. Титрование проводят до достижения значения водородного показателя примерно 3,5 единиц pH. Конечная точка титрования соответствует максимальному изменению pH на единицу объёма ($\Delta pH/\Delta V$), которое рассчитывают по формуле (1). Объём раствора кислоты, соответствующий точке эквивалентности, рассчитывают по формуле (2).

На рисунках В.1 и В.2 приведены примеры кривых титрования проб воды (титрование проводилось без принудительного удаления диоксида углерода).

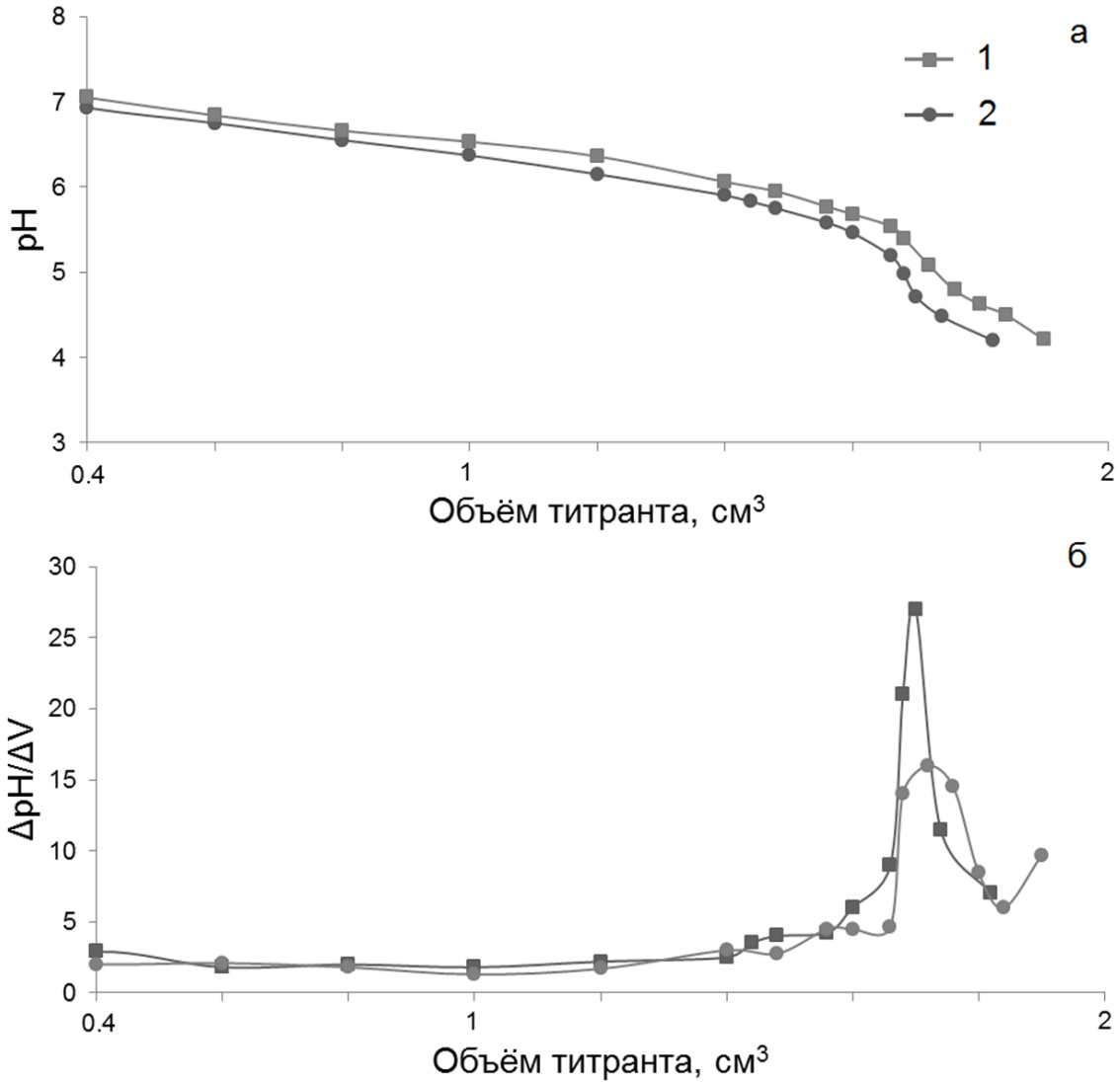
Кривые титрования на рисунке В.1 построены для неокрашенных образцов с различными концентрациями гидрокарбонатов (щёлочности). Объёмы растворов кислоты, полученные по кривым титрования и при титровании до значения водородного показателя до 4,5 единиц pH в соответствии с 10.1.2, совпадают.

На рисунке В.2 приведены кривые титрования для образцов с низким значением щёлочности (около 0,8 ммоль/$дм^3$) и различной цветностью, по максимумам на которых удаётся однозначно определять объёмы титранта в конечной точке титрования. Одинаковые объёмы израсходованного раствора кислоты (1,70 $см^3$) получены в случае определения конечной точки титрования по кривым титрования в соответствии 10.1.4. Завышенные объёмы титранта (1,74 и 1,84 $см^3$ для разной цветности) получены при титровании до фиксированного значения водородного показателя в соответствии с 10.1.2, что при вычислении результатов в соответствии с 11.1.2 приводит к ошибочным результатам измерения массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности.



а – интегральные кривые титрования образцов с различной массовой концентрацией гидрокарбонатов (щёлочностью): 1 – 100 мг/дм^3 (1,639 ммоль/дм^3); 2 – 200 мг/дм^3 (3,278 ммоль/дм^3); 3 – 500 мг/дм^3 (8,194 ммоль/дм^3);
б – дифференциальные кривые титрования образцов с различной массовой концентрацией гидрокарбонатов (щёлочностью):
1 – 100 мг/дм^3 (1,639 ммоль/дм^3); 2 – 200 мг/дм^3 (3,278 ммоль/дм^3);
3 – 500 мг/дм^3 (8,194 ммоль/дм^3).

Рисунок В.1 – Интегральные и дифференциальные кривые титрования



а – интегральные кривые титрования образцов с одинаковой массовой концентрацией гидрокарбонатов (щёлочностью): 1 – с высокой цветностью; 2 – низкой цветностью;
б – дифференциальные кривые титрования образцов с одинаковой массовой концентрацией гидрокарбонатов (щёлочностью): 1 – с высокой цветностью; 2 – низкой цветностью.

Рисунок В.2 – Интегральные и дифференциальные кривые титрования

Приложение Г
(справочное)

Пример оценки вклада различных форм щёлочности

Таблица Г.1 – Соотношение между различными формами щёлочности

$2V_{pH8,3}$, см^3	$V_{pH4,5}$, см^3	Форма щёлочности
0	5	Общая щёлочность совпадает с карбонатной щёлочностью и обусловлена присутствием гидрокарбонатов
2	5	Общая щёлочность совпадает с карбонатной щёлочностью и обусловлена присутствием карбонатов и гидрокарбонатов
5	5	Общая щёлочность совпадает с карбонатной щёлочностью и обусловлена присутствием карбонатов
6	5	Общая щёлочность является суммой свободной и карбонатной щёлочностей и обусловлена присутствием гидроксильных ионов, карбонатов и ионов других слабых кислот, гидрокарбонаты отсутствуют

Для детализации форм щёлочности следует использовать таблицу 3 ГОСТ 31957.

Приложение Д
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов АР1-HCO_3^-, АР2-HCO_3^-, АР3-HCO_3^-, АР4-HCO_3^-, АР5-HCO_3^- для контроля точности измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности титриметрическим методом

Д.1 Назначение и область применения

Методика предназначена для руководства при приготовлении аттестованных растворов, используемых для контроля точности измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности поверхностных вод суши и очищенных сточных вод титриметрическим методом.

Д.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице Д.1.

Таблица Д.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики		Значение характеристики для аттестованного раствора				
		АР1-HCO_3^-	АР2-HCO_3^-	АР3-HCO_3^-	АР4-HCO_3^-	АР5-HCO_3^-
Аттестованное значение	массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм^3	10,0	50,0	100,0	200,0	500,0
	щёлочности, ммоль/дм^3	0,164	0,819	1,639	3,278	8,194
Границы погрешности аттестованного значения	массовой концентрации гидрокарбонатов, мг/дм^3	±0,1	±0,3	±0,5	±0,9	±2,0
	щёлочности, ммоль/дм^3	±0,002	±0,006	±0,008	±0,015	±0,032

Д.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

Д.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228 или ГОСТ OIML R 76-1, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

Д.3.2 Колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770, вместимостью: 500 см^3 – 3 шт.; 1000 см^3 – 1 шт.

Д.3.3 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, исполнения 2 по ГОСТ 29169, вместимостью: 5 см^3 – 1 шт.; 10 см^3 – 1 шт.; 20 см^3 – 1 шт.; 50 см^3 – 1 шт.

Д.3.4 Пипетка градуированная 2-го класса точности по ГОСТ 29227, вместимостью 1 см^3.

Д.3.5 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ 24/10 по ГОСТ 25336.

Д.3.6 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336, диаметром 56 мм.

Д.3.7 Промывалка.

Д.3.8 Шпатель.

Д.3.9 Посуда пластиковая для хранения растворов вместимостью 0,5 $дм^3$ и 1 $дм^3$.

Д.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

Д.4.1 Натрий углекислый кислый (гидрокарбонат натрия) по ГОСТ 4201, х.ч. Массовая доля в реактиве квалификации х.ч. не менее 99,7 % (допускается использовать реактив, хранившийся в герметично закрытом флаконе не более 3 лет).

Д.4.2 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Д.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

Д.5.1 Приготовление основного раствора гидрокарбоната натрия

На весах специального класса точности взвешивают в бюксе 6,884 г гидрокарбоната натрия с точностью до четвёртого знака после запятой, количественно переносят навеску в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов 5000 $мг/дм^3$, щёлочность 81,94 $ммоль/дм^3$.

Д.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР1-HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ с помощью пипетки вместимостью 1 $см^3$ приливают 1,0 $см^3$ основного раствора. Объём доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов 10,0 $мг/дм^3$, щёлочность 0,164 $ммоль/дм^3$.

Д.5.3 Приготовление аттестованного раствора АР2-HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ с помощью пипетки вместимостью 5 $см^3$ с одной отметкой приливают 5,0 $см^3$ основного раствора. Объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов 50,0 $мг/дм^3$, щёлочность 0,819 $ммоль/дм^3$.

Д.5.4 Приготовление аттестованного раствора АР3-HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ с помощью пипетки вместимостью 10 $см^3$ с одной отметкой приливают 10,0 $см^3$ основного раствора. Объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной

водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов 100,0 мг/дм^3, щёлочность 1,639 ммоль/дм^3.

Д.5.5 Приготовление аттестованного раствора АР4-HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 при помощи пипетки вместимостью 20 см^3 с одной отметкой приливают 20,0 см^3 основного раствора. Объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов 200,0 мг/дм^3, щёлочность 3,278 ммоль/дм^3.

Д.5.6 Приготовление аттестованного раствора АР5-HCO_3^-

В мерную колбу вместимостью 500 см^3 при помощи пипетки вместимостью 50 см^3 с одной меткой приливают 50,0 см^3 основного раствора. Объём раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Полученному раствору приписывают массовую концентрацию гидрокарбонатов 500,0 мг/дм^3, щёлочность 8,194 ммоль/дм^3.

Д.6 Расчёт метрологических характеристик аттестованных растворов

Д.6.1 Расчёт метрологических характеристик основного раствора гидрокарбоната натрия

Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_0, мг/дм^3, и щёлочности M_0, ммоль/дм^3, в основном растворе рассчитывают по формулам

$$C_0 = \frac{m \cdot 61{,}02 \cdot 1000 \cdot 1000}{V_к \cdot 84{,}01}, \quad (Д.1)$$

$$M_0 = \frac{m \cdot 1000 \cdot 1000}{V_к \cdot 84{,}01}, \quad (Д.2)$$

где m_0 – масса навески гидрокарбоната натрия, г;

61,02 – молярная масса гидрокарбонат-иона HCO_3^-, мг/ммоль;

1000 – коэффициент пересчёта, мг/г и см^3/дм^3;

$V_к$ – вместимость мерной колбы, см^3;

84,01 – молярная масса гидрокарбоната натрия, мг/ммоль.

Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации гидрокарбонатов Δ_{C_0}, мг/дм^3, и щёлочности Δ_{M_0}, ммоль/дм^3, в основном растворе гидрокарбоната натрия выполняют по формулам

$$\Delta_{C_0} = C_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_к}}{V_к}\right)^2}, \quad (Д.3)$$

$$\Delta_{M_0} = M_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_к}}{V_к}\right)^2}, \quad (Д.4)$$

где Δ_μ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества в реактиве, приписанная реактиву квалификации «х.ч.»,%;

Δm – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности в основном растворе равна

$$\Delta_{C_0} = 5000 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}3}{99{,}7}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{6{,}884}\right)^2 + \left(\frac{0{,}8}{1000}\right)^2} = 16 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Delta_{M_0} = 81{,}94 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}3}{99{,}7}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{6{,}884}\right)^2 + \left(\frac{0{,}8}{1000}\right)^2} = 0{,}26 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Д.6.2 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-HCO_3^-

Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_1, мг/дм^3, и щёлочности M_1, ммоль/дм^3, в растворе рассчитывают по формулам

$$C_1 = \frac{C_0 \cdot V_1}{V_{к_1}}, \quad (Д.5)$$

$$M_1 = \frac{M_0 \cdot V_1}{V_{к_1}}, \quad (Д.6)$$

где V_1 – объём основного раствора, отбираемый пипеткой, см^3;

$V_{к_1}$ – вместимость мерной колбы, см^3.

Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации гидрокарбонатов Δ_{C_1}, мг/дм^3, и щёлочности Δ_{M_1}, ммоль/дм^3, в аттестованном растворе АР1-HCO_3^- выполняют по формулам

$$\Delta_{C_1} = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C_0}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к1}}}{V_{к1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \quad (Д.7)$$

$$\Delta_{M_1} = M_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M_0}}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к1}}}{V_{к1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2}, \quad (Д.8)$$

где $\Delta_{V_{к1}}$ – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности в аттестованном растворе АР1-HCO_3^- равна

$$\Delta_{C_1} = 10{,}00 \cdot \sqrt{\left(\frac{16}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{1}\right)^2} = 0{,}1 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Delta_{M_1} = 0{,}164 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}26}{81{,}94}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}01}{1}\right)^2} = 0{,}002 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Д.6.3 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-HCO_3^-

Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_2, мг/дм^3, и щёлочности M_2, ммоль/дм^3, рассчитывают по формулам

$$C_2 = \frac{C_0 \cdot V_2}{V_{к1}}, \quad (Д.9)$$

$$M_2 = \frac{M_0 \cdot V_2}{V_{к1}}, \quad (Д.10)$$

где V_2 – объём основного раствора, отбираемый пипеткой, см^3.

Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации гидрокарбонатов Δ_{C_2}, мг/дм^3, и щёлочности Δ_{M_2}, ммоль/дм^3, в аттестованном растворе АР2-HCO_3^- выполняют по формулам

$$\Delta_{C_2} = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C_0}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к_1}}}{V_{к_1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (Д.11)$$

$$\Delta_{M_2} = M_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M_0}}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к_1}}}{V_{к_1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (Д.12)$$

где Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности в аттестованном растворе АР2-HCO_3^- равна

$$\Delta_{C_2} = 50{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{16}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2} = 0{,}3 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Delta_{M_2} = 0{,}819 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}26}{81{,}94}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}03}{5}\right)^2} = 0{,}006 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Д.6.4 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР3-HCO_3^-

Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_3, мг/дм^3, и щёлочности M_3, ммоль/дм^3, в растворе АР3-HCO_3^- рассчитывают по формулам

$$C_3 = \frac{C_0 \cdot V_3}{V_{к_1}}, \qquad (Д.13)$$

$$M_3 = \frac{M_0 \cdot V_3}{V_{к_1}}, \qquad (Д.14)$$

где V_3 – объём основного раствора, отбираемый пипеткой, см^3.

Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации гидрокарбонатов Δ_{C_3}, мг/дм^3, и щёлочности Δ_{M_3}, ммоль/дм^3, в аттестованном растворе АР3-HCO_3^- выполняют по формулам

$$\Delta_{C_3} = C_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C_0}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к1}}}{V_{к1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2}, \quad \text{(Д.15)}$$

$$\Delta_{M_3} = M_3 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M_0}}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к1}}}{V_{к1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_3}}{V_3}\right)^2}, \quad \text{(Д.16)}$$

где Δ_{V_3} – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности в аттестованном растворе АР3-HCO_3^- равна

$$\Delta_{C_3} = 100{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{16}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2} = 0{,}5 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Delta_{M_3} = 1{,}639 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}26}{81{,}94}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}04}{10}\right)^2} = 0{,}008 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Д.6.5 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР4-HCO_3^-

Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_4, мг/дм^3, и щёлочности M_4, ммоль/дм^3, в растворе АР4-HCO_3^- рассчитывают по формулам

$$C_4 = \frac{C_0 \cdot V_4}{V_{к_1}}, \quad \text{(Д.17)}$$

$$M_4 = \frac{M_0 \cdot V_4}{V_{к_1}}, \quad \text{(Д.18)}$$

где V_4 – объём основного раствора, отобранный пипеткой, см^3.

Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации гидрокарбонатов Δ_{C_4}, мг/дм^3, и щёлочности Δ_{M_4}, ммоль/дм^3, в аттестованном растворе АР4-HCO_3^- выполняют по формулам

$$\Delta_{C_4} = C_4 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C_0}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к1}}}{V_{к1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2}, \quad (Д.19)$$

$$\Delta_{M_4} = M_4 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M_0}}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к1}}}{V_{к1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_4}}{V_4}\right)^2}, \quad (Д.20)$$

где Δ_{V_4} – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности в аттестованном растворе АР4-HCO_3^- равна

$$\Delta_{C_4} = 200{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{16}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{20}\right)^2} = 0{,}9 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Delta_{M_4} = 3{,}278 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}26}{81{,}94}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{20}\right)^2} = 0{,}015 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Д.6.6 Расчёт метрологических характеристик аттестованного раствора АР4-HCO_3^-

Аттестованное значение массовой концентрации гидрокарбонатов C_5, мг/дм^3, и щёлочности M_5, ммоль/дм^3, в растворе АР5-HCO_3^- рассчитывают по формулам

$$C_5 = \frac{C_0 \cdot V_5}{V_{к1}}, \quad (Д.21)$$

$$M_5 = \frac{M_0 \cdot V_5}{V_{к1}}, \quad (Д.22)$$

где V_5 – объём основного раствора, отбираемый пипеткой, см^3.

Расчёт предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации гидрокарбонатов Δ_{C_5}, мг/дм^3, и щёлочности Δ_{M_5}, ммоль/дм^3, в аттестованном растворе АР5-HCO_3^- выполняют по формулам

$$\Delta_{C_5} = C_5 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{C_0}}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к1}}}{V_{к1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_5}}{V_5}\right)^2}, \quad (Д.23)$$

$$\Delta_{M_5} = M_5 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_{M_0}}{M_0}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_{к1}}}{V_{к1}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_5}}{V_5}\right)^2}, \qquad (Д.24)$$

где Δ_{V_5} – предельное значение возможного отклонения объёма раствора, отбираемого пипеткой, от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности в аттестованном растворе АР5-HCO_3^- равна

$$\Delta_{C_5} = 500{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{16}{5000}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{50}\right)^2} = 2{,}0 \text{ мг/дм}^3;$$

$$\Delta_{M_5} = 8{,}194 \cdot \sqrt{\left(\frac{0{,}26}{81{,}94}\right)^2 + \left(\frac{0{,}5}{500}\right)^2 + \left(\frac{0{,}1}{50}\right)^2} = 0{,}032 \text{ ммоль/дм}^3.$$

Д.7 Требования безопасности

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

Д.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить инженер или лаборант со средним специальным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

Д.9 Требования к маркировке

На склянки с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного раствора, массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности, погрешности их установления и даты приготовления растворов.

Д.10 Условия хранения

Д.10.1 Основной раствор хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 3 мес.

Д.10.2 Аттестованный раствор АР1-HCO_3^- хранят в плотно закрытой пластиковой посуде не более 3 сут, растворы АР2-HCO_3^- и АР3-HCO_3^- – не более 7 сут, растворы АР4-HCO_3^- и АР5-HCO_3^- – не более 14 сут.

Библиография

[1]	Технические условия ТУ 6-09-1678–95	Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
[2]	Технические условия ТУ 6-09-4128–88	Аскарит чистый
[3]	Технические условия ТУ 6-09-2540–87	Стандарт-титры (фиксаналы, нормадозы)
[4]	Технические условия ТУ 2642-001-33813273–97	Стандарт-титры (фиксаналы; нормадозы)
[5]	Технические условия ТУ 6-09-5331–87	Натрий бромид (натрий бромистый) чистый
[6]	Технические условия ТУ 2642-004-33813273–2006	Стандарт-титры для приготовления буферных растворов-рабочих эталонов pH 3-го разряда СТ-pH-0,4.3
[7]	Технические условия ТУ 6-09-4433–77	Калий фталевокислый кислый (калий гидрофталат) чистый для анализа
[8]	Технические условия ТУ 2463-044-05015207–97	Метиленовый синий (метиленовый голубой) чистый
[9]	Технические условия ТУ 6-09-4070–75	Метиловый красный водорастворимый, индикатор чистый для анализа
[10]	Технические условия ТУ 6-09-5360–88	Фенолфталенин, индикатор чистый для анализа

Ключевые слова: массовая концентрация, гидрокарбонаты, щёлочность, природная вода, методика измерений, титриметрический метод

Лист регистрации изменений

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

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

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

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: info@gidrohim.com

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений № 493.RA.RU.311345−2020

Методика измерений массовой концентрации гидрокарбонатов в диапазоне от 10,0 до 500,0 мг/дм^3 и щёлочности в диапазоне от 0,170 до 8,20 ммоль/дм^3 в водах титриметрическим методом,

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

содержащаяся в РД 52.24.493–2020 Массовая концентрация гидрокарбонатов и щёлочность природных вод. Методика измерений титриметрическим методом (г. Ростов-на-Дону, 50 с.),

аттестована в соответствии с порядком, утверждённым Приказом Минпромторга от 15.12.2015 № 4091 «Об утверждении порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения» и ГОСТ Р 8.563–2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений».

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

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

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 02.07.2020.

Приложение
к свидетельству № 493.RA.RU.311345−2020
об аттестации методики измерений массовой концентрации гидрокарбонатов и щёлочности в водах титриметрическим методом

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

Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимсти) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
Потенциометрическое титрование (вариант 1)				
От 10,0 до 500,0 включ.	0,8+0,002·X	1,2+0,002·X	0,5+0,003·X	2,3+0,005·X
Обратное титрование (вариант 2)				
От 10,0 до 500,0 включ.	1,0+0,014·X	1,0+0,028·X	1,0+0,024·X	2,0+0,055·X

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

Диапазон измерений щёлочности $X_м$, ммоль/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, ммоль/дм^3	Показатель воспроизводимо-сти (среднеквадратическое отклонение воспроизводимсти) σ_R, ммоль/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, ммоль/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, ммоль/дм^3
Потенциометрическое титрование (вариант 1)				
От 0,170 до 8,20 включ.	0,013+0,002·X	0,019+0,002·X	0,008+0,003·X	0,037+0,005·X
Обратное титрование (вариант 2)				
От 0,170 до 8,20 включ.	0,016+0,014·X	0,016+0,028·X	0,016+0,024·X	0,033+0,055·X

Таблица 3 – Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации гидрокарбонатов X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, мг/дм^3
Потенциометрическое титрование (вариант 1)		
От 10,0 до 500,0 включ.	2,2+0,006·X	3,3+0,006·X
Обратное титрование (вариант 2)		
От 10,0 до 500,0 включ.	2,8+0,038·X	2,8+0,078·X

Таблица 4 – Диапазон измерений щёлочности, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений щёлочности $X_м$, ммоль/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , ммоль/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, ммоль/дм^3
Потенциометрическое титрование (вариант 1)		
От 0,170 до 8,20 включ.	0,036+0,006·X	0,052+0,006·X
Обратное титрование (вариант 2)		
От 0,170 до 8,20 включ.	0,044+0,038·X	0,044+0,078·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведён в РД 52.24.493−2020.

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

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