
МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РД

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ 52.10.743–
2010

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ
Методика измерений титриметрическим методом

Москва
2010

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РД

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т 52.10.743-

2010

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений титриметрическим методом

Москва
2010

Предисловие

- 1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГУ «ГОИН»)
- 2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, Е.М. Ульянова, К.К. Иванова
- 3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 07.12.2010 г., ГУ «НПО «Тайфун» 09.11.2010 г
- 4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета
- 4 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ № 18.21-2010 выдано 20 10.2010 г.
- 5 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10 743–2010 от 17 12.2010 г.
- 6 ВЗАМЕН РД 52.10 243–92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Общая щелочность» (С. 23–34)

Содержание

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

Введение

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

Установление общей щелочности морской воды и ее составляющих имеет большое значение для расчетов карбонатной системы океана. Щелочность морской воды зависит главным образом от ее солености и содержания в воде углекислого газа. В открытом океане ее величина составляет 2–2,5 ммоль/дм³, в определенных участках океанов и во внутренних морях, подверженных воздействию материкового стока, пределы изменения величины щелочности шире.

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений титриметрическим методом

Дата введения – 2011-07-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает титриметрическую методику измерений (далее – методику) общей щелочности морских вод в диапазоне от 0,8 до 4,0 ммоль/дм³ количества вещества эквивалента (КВЭ).

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

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

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

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

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

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

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

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

П р и м е ч а н и е – Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4 и в разделах А2, А3 (приложение А), Б2, Б3 (приложение Б)

3 Требования к показателям точности измерений

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

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

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

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

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

- весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допускаемой погрешности ± 10 мг,
- весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г,
- pH-метр или иономер любого типа с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом). с погрешностью измерения pH не превышающей $\pm 0,1$ ед. pH;
- колбы мерные по ГОСТ 1770–74, не ниже 2-го класса точности, вместимостью 100 см³ – 2 шт., 250 см³ – 1 шт., 500 см³ – 2 шт., 1000 см³ – 2 шт., 2000 см³ – 2 шт.;

- колба коническая или плоскодонная термостойкая по ГОСТ 25336–82, вместимостью 2 дм³;
- дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89, переменного объема, с наконечниками 1–5 см³ или пипетки градуированные 2-го класса по ГОСТ 29227–91, вместимостью 5 см³ – 1 шт.;
- бюретки по ГОСТ 29251–91, 2 класса точности, вместимостью 10 см³ – 1 шт., 5 см³ – 1 шт.;
- цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74, вместимостью 50 см³ – 1 шт., 100 см³ – 1 шт.;
- стаканы по ГОСТ 25336–82, вместимостью 400 см³ – 2 шт. и 600 см³ – 1 шт.;
- стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82, типа СВ–19/9;
- стакан фарфоровый по ГОСТ 9147–80, вместимостью 400 см³;
- склянка (Вульфа) по ГОСТ 23932–90, с нижним тубусом, типа СТРП–1;
- склянка для промывания газов (Дрекселя) по ГОСТ 23932–90, типа СН–1–250;
- ступка с пестиком № 3 или № 4 по ГОСТ 9147–80,
- палочка стеклянная;
- трубка хлоркальциевая по ГОСТ 25336–82, типа ТХ–П,
- воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82, диаметром 5–6 см
- капельница по ГОСТ 25336–82,
- промывалка;
- микрокомпрессор любого типа;
- эксикатор по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, с диаметром корпуса 190 мм.;
- аквадистиллятор ДЭ–4–2 по ТУ–16–10721–79;
- шкаф сушильный общелабораторного назначения,
- электроплитка по ГОСТ 14919–83, с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева;
- сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды, вместимостью 0,5–1,0 дм³ и 100–200 см³.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- стандарт-титры по ГОСТ 8.135–2004 для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH, 2 разряда;
- калий хлористый по ГОСТ 4234–77, х.ч.,

РД 52.10.743-2010

- метиловый красный по ТУ 6-09-5169-84, ч д.а.;
- метиленовый синий по ТУ 2463-044-05015207-97, ч.д.а.;
- фенолфталеин ТУ 6-09-5360, ч.д.а.;
- кислота соляная по ТУ 2642-001-07500602-97, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ или соляная кислота по ГОСТ 3118-77, х.ч.;
- бария гидроокись 8-водная по ГОСТ 4107-78, ч.д.а.;
- калия гидроокись по ГОСТ 24363-80, х.ч.,
- натрия гидроокись по ГОСТ 4328-77, х.ч.,
- натрий тетраборнокислый 10-водный по ТУ 2642-001-07500602-97, стандарт-титр 0,1 моль/дм³ или натрий тетраборнокислый 10-водный (бура) по ГОСТ 4199-76, х. ч.;
- натрий бромистый (бромид натрия) по ГОСТ 4169-76, ч.д.а.;
- спирт этиловый ГОСТ 18300-87,
- натронная известь по ГОСТ 6755-88;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72,
- фильтры бумажные обеззоленные по ТУ 6-09-1678-86, «синяя лента» и «белая лента».

П р и м е ч а н и е – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не нижеуказанной в 4.2

5 Метод измерений

Определение основано на взаимодействии гидрокарбонатных ионов с сильной кислотой с образованием слабой угольной кислоты, распадающейся в растворе на Н₂O и свободный СО₂. Анионы других слабых кислот, превращаются в соответствующие кислоты, гидроксид-ионы и воду.

Определение может осуществляться в двух вариантах.

Вариант 1 предусматривает прямое титрование пробы морской воды раствором соляной кислоты с одновременным пропусканием через титруемую пробу потока свободного от СО₂ воздуха для удаления выделяющейся углекислоты [2]. Точку эквивалентности определяют по изменению цвета индикатора с точкой перехода pH 5,5.

Вариант 2 предусматривает титрование пробы раствором соляной кислоты с одновременным пропусканием через титруемую пробу потока свободного от СО₂ воздуха до pH 5,5 с потенциометрической индикацией точки эквивалентности.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

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

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

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

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

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

7 Требования к квалификации операторов

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

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$;
- атмосферное давление от 84,0 до 106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25°C ;
- напряжение в сети (220 ± 10) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

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

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

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реагентов

10.1.1 Дистиллированная вода, свободная от CO₂.

Свободную от CO₂ воду готовят кипячением 1,5 дм³ дистиллированной воды в колбе вместимостью 2 дм³ в течение часа. Быстро охлаждают до комнатной температуры и хранят в стеклянной емкости снабженной хлоркальциевой трубкой заполненной гидроокисью калия или натрия, не более 1 мес.

10.1.2 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/дм³ количества вещества эквивалента

При приготовлении из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 см³, доводят объём до метки дистиллированной водой свободной от CO₂ и перемешивают.

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из концентрированной соляной кислоты. Для этого 2,1 см³ соляной кислоты разбавляют в мерной колбе вместимостью 500 см³ свободной от CO₂ дистиллированной водой

При хранении в герметично закрытой посуде раствор устойчив.

10.1.3 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ количества вещества эквивалента

Отбирают мерным цилиндром 100 см³ раствора соляной кислоты с концентрацией 0,05 моль/дм³, помещают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят до метки свободной от CO₂ дистиллированной водой.

Точную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают в соответствии с 10.3

Срок хранения в герметично закрытой посуде не более 6 мес.

10.1.4 Раствор натрия тетраборнокислого 10-водного (буры) с молярной концентрацией 0,02 моль/дм³ количества вещества эквивалента

При приготовлении из стандарт-титра содержимое ампулы количественно переносят в мерную колбу вместимостью 2000 см³, доводят объём до метки дистиллированной водой свободной от CO₂ и перемешивают.

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

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

В мерной колбе на 250 см³ растворяют 0,9536 г измельченной и высушенной буры в дистиллированной воде свободной от CO₂.

Для предотвращения поглощения CO₂ из воздуха раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой посуде не более 3 мес.

10.1.5 Раствор натрия гидроокиси концентрацией с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³

Растворяют 4 г натрия гидроокиси (NaOH) в 1 дм³ дистиллированной воды.

10.1.6 Раствор натрия гидроокиси 50 %-ный

Растворяют 50 г натрия гидроокиси (NaOH) в фарфоровом стакане в 50–60 см³ дистиллированной воды.

10.1.7 Насыщенный раствор гидроокиси бария (баритовая вода)

Взбалтывают 10–15 мин 8 г гидроокиси бария со 100 см³ теплой дистиллированной воды свободной от CO₂. После охлаждения растворdekantируют.

Раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой посуде до помутнения.

10.1.8 Раствор метиленового синего 0,1 %-ный

Раствор метиленового синего готовят растворением 0,1 г индикатора в 100 см³ этилового спирта. Раствор устойчив.

10.1.9 Раствор фенолфталеина 0,5%-ный

Раствор фенолфталеина готовят растворением 0,5 г индикатора в 100 см³ этилового спирта. Раствор устойчив.

10.1.10 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 500 см³ добавляют 50–100 см³ дистиллированной воды свободной от CO₂, приливают 4,2 см³ соляной кислоты и доводят до метки этой же водой.

10.1.11 Смешанный индикатор

Для приготовления смешанного индикатора 0,160 г метилового красного растирают в ступке с 5,9 см³ раствора NaOH концентрацией 0,1 моль/дм³. Содержимое ступки смывают в стакан этиловым спиртом и добавляют еще столько спирта, чтобы общий объем раствора был равен 400 см³. В полученный раствор метилового красного добавляют 24 см³ 0,1 % спиртового раствора метиленового синего.

Правильно приготовленный индикатор должен иметь зеленовато-бурую окраску. Если индикатор получился зеленого цвета, то по каплям прибавляют раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм³, при буром цвете индикатора прибавляют раствор гидроокиси натрия концентрацией 0,1 моль/дм³. Нейтрализацию проводят очень осторожно и при добавлении каждой капли индикатор тщательно перемешивают или стеклянной палочкой, или на магнитной мешалке. Хранить смешанный индикатор следует в темной, хорошо закрытой склянке в холодильнике до помутнения или изменения цвета.

10.1.12 Образцовые буферные растворы для определения по варианту 2

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

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

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

10.1.13 Насыщенный раствор хлорида калия для определения по варианту 2

60 г хлорида калия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды при 50–60 °C и охлаждают раствор до комнатной температуры. Раствор устойчив.

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

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

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

величины рН превышает $\pm 0,05$ ед. рН от заданной величины, то проводят повторную градуировку прибора.

10.3. Определение поправочного коэффициента к концентрации раствора соляной кислоты

В колбу для титрования отбирают пипеткой с одной меткой 10 см^3 раствора буры 0,02 моль/дм 3 , прибавляют 1 каплю смешанного индикатора и титруют из burette вместимостью 5 см^3 раствором соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/дм 3 при постоянном пропускании через раствор очищенного воздуха свободного от CO $_2$ (рисунок 1). Титрование ведут до бледно-розовой окраски раствора, которая не изменяется при пропускании воздуха в течение минуты. Титрование повторяют 2–3 раза и, если расхождение между результатами не превышает $0,01 \text{ см}^3$, за результат принимают их среднее арифметическое значение.

Поправочный коэффициент K к концентрации соляной кислоты определяют по формуле

$$K = V_b / V_k \quad (1)$$

где V_b – объём раствора буры концентрацией 0,02 моль/дм 3 , см 3

V_k – объём раствора соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/дм 3 , пошёдший на титрование, см 3 .

11 Выполнение измерений

11.1 Выполнение измерений по варианту 1

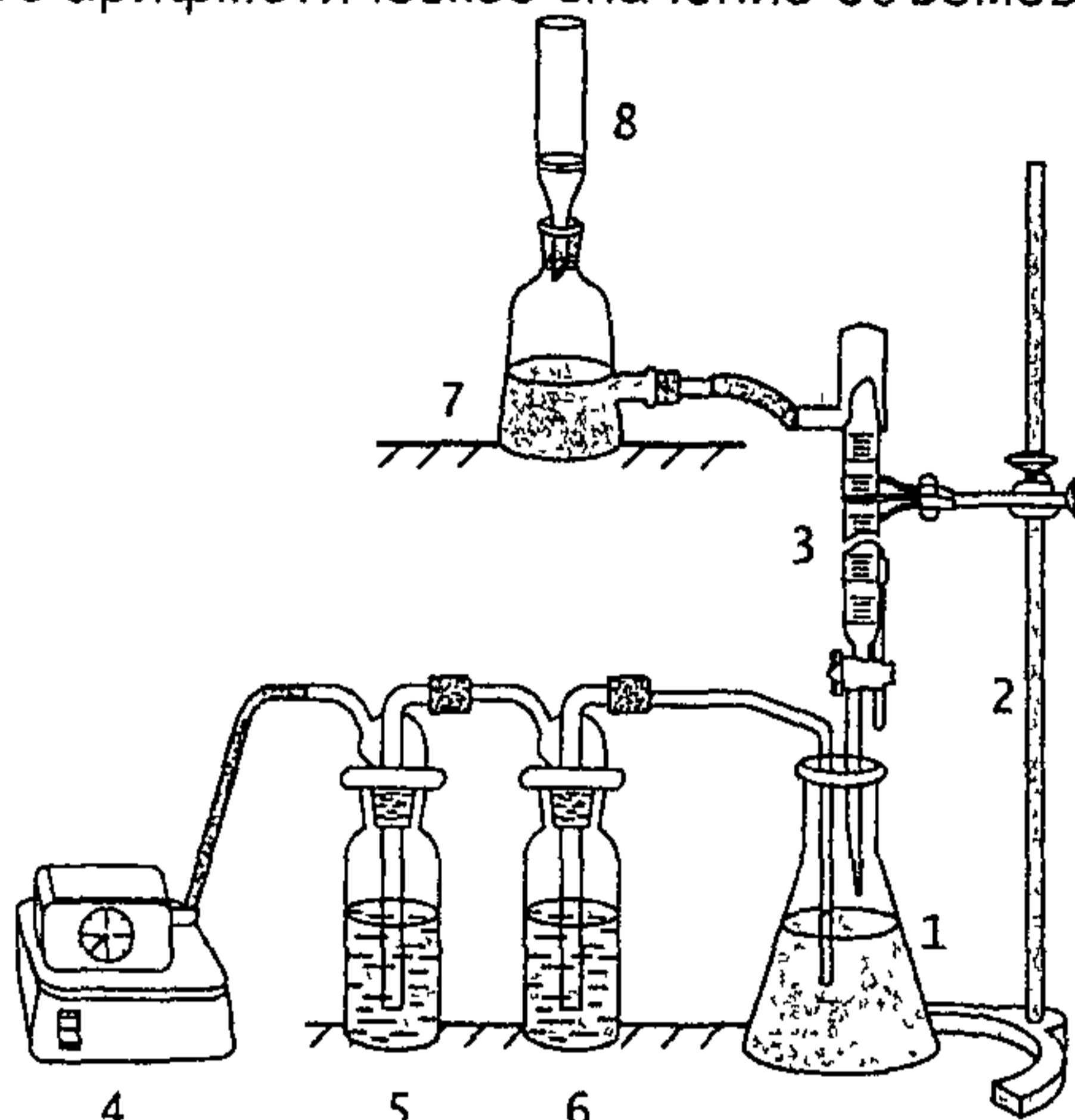
Пробы воды для определения щелочности должны принять температуру помещения.

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

Во время титрования должен быть исключен контакт раствора буры с воздухом во избежание поглощения CO $_2$. Для этого склянку с раствором буры герметично соединяют с burette и закрывают пробкой с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

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

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



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

Рисунок 1 – Схема установки для выполнения измерений по варианту 1

11.2 Выполнение измерений по варианту 2

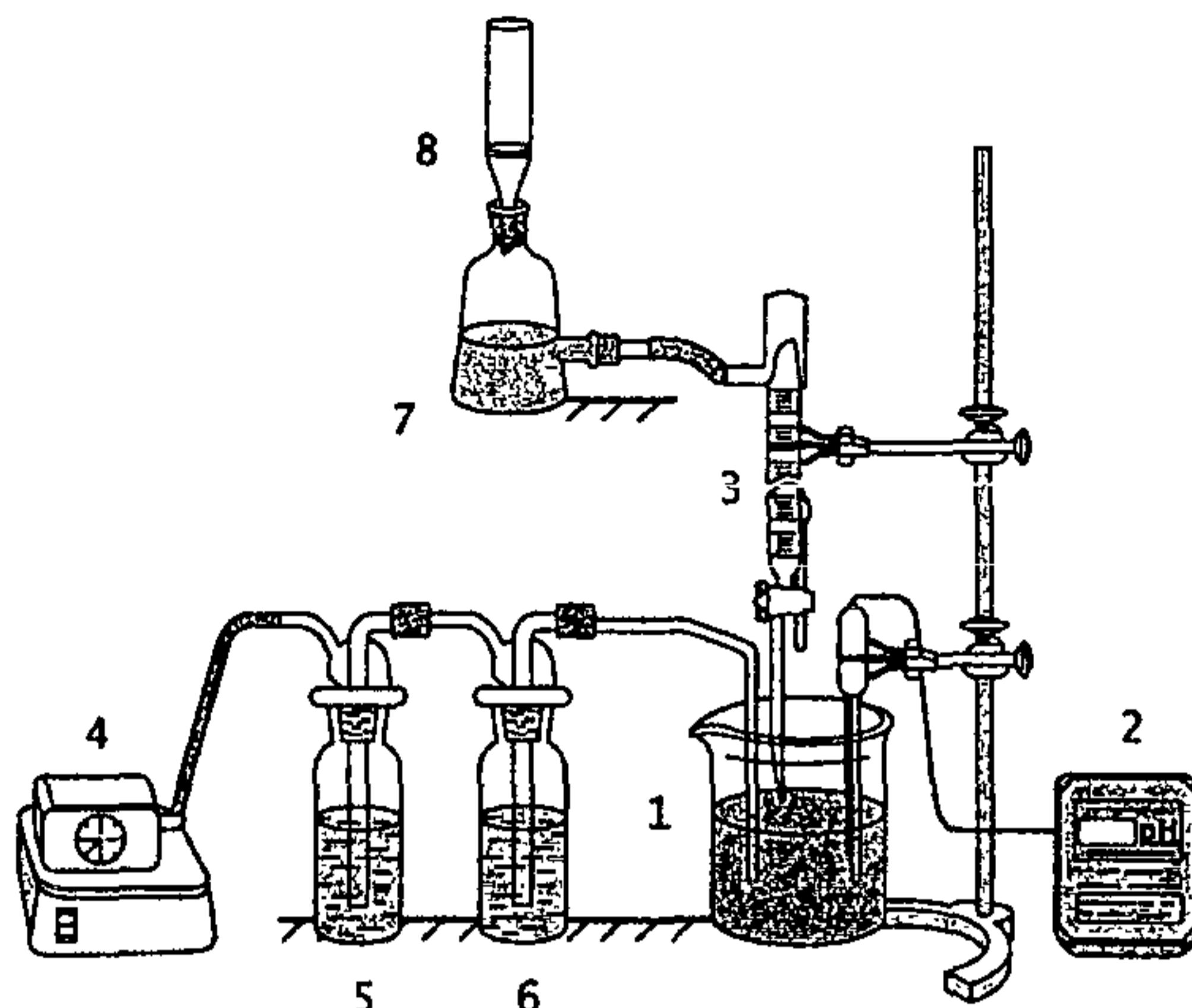
Для выполнения измерений собирают установку в соответствии с рисунком 2 (заполнение склянок № 5, № 6 и трубы № 9 проводят также как и по варианту 1)

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

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

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

Повторяют титрование с аликовтой пробы и, если расхождение между параллельными титрованиями не превышает $0,05 \text{ см}^3$, за результат принимают среднее арифметическое значение объемов раствора кислоты.



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

Рисунок 2 – Схема установки для выполнения измерений по варианту 2

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Величину общей щелочности X_{alk} , ммоль/дм³, рассчитывают по формуле

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

где V_k – объем раствора кислоты, пошедший на титрование, см³;

C_k – молярная концентрация раствора кислоты, моль/дм³;

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

V – объем анализируемой пробы воды, см³.

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

$$r = 2,77 \sigma_r, \quad (3)$$

где σ_r – показатель повторяемости по таблице 1, ммоль/дм³.

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

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

12.3 Результат измерений величины общей щелочности в документах представляют в виде

$$\bar{x}_{alk} \pm \Delta, \text{ммоль/дм}^3 (P = 0,95), \quad (4)$$

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

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

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

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Общие положения

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

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

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

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

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости с вероятностью 0,95 (Р=0,95)

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

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

П р и м е ч а н и е – Допустимо, на начальном этапе внедрения процедуры внутреннего контроля или при сложности организации в лаборатории работ по оценке показателей качества результатов анализа морских вод, лабораторные характеристики погрешности устанавливать расчетным способом на основе следующих выражений Δ_l = 0,84 Δ ; R_l =0,84R; $\sigma_{k,l} = \frac{\sigma_k}{1,2}$.

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

П р и м е ч а н и е – При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по ГОСТ Р ИСО 5725-6 с использованием значений предела воспроизводимости R, приведенного в таблице 2.

13.2 Оперативный контроль повторяемости

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

Результат контрольной процедуры r_k , ммоль/дм³, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_{alk\ 1} - X_{alk\ 2}| \leq r, \quad (5)$$

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r, \quad (6)$$

где r – предел повторяемости в соответствии с таблицей 2, ммоль/дм³.

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

Приложение А

(рекомендуемое)

Перекристаллизация натрия тетраборнокислого 10-водного (буры)

A.1 Назначение и область применения

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

A.2 Оборудование, вспомогательные устройства и материалы

- A.2.1 Весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г.
- A.2.2 Колба по ГОСТ 25336–82, вместимостью 250 см³.
- A.2.3 Колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336–82, вместимостью 250 см³.
- A.2.4 Стаканы по ГОСТ 25336–82, вместимостью 400 см³.
- A.2.5 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82, диаметром 7–10 см.
- A.2.6 Воронка Бюхнера № 1 или № 2 по ГОСТ 9147–80.
- A.2.7 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6–09–1678–86.
- A.2.8 Насос вакуумный.
- A.2.9 Чашка Петри по ГОСТ 23932–90, размером 100x20.
- A.2.10 Ступка с пестиком № 3 или № 4 по ГОСТ 9147–80.
- A.2.11 Электроплитка по ГОСТ 14919–83, с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.
- A.2.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82, типа СВ–19/9.
- A.2.13 Эксикатор по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, с диаметром корпуса 190 мм.
- A.2.14 Палочка стеклянная.
- A.2.15 Трубки соединительные.

A.3 Исходные компоненты аттестованных растворов

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

A.4 Требования безопасности

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

A.5 Требования к квалификации операторов

Процедуру может проводить инженер или лаборант, имеющий специальную подготовку.

A.6 Процедура проведения перекристаллизации

В 200 см³ дистиллированной воды растворяют 41–42 г буры при нагревании не выше 60 °С. Тёплый раствор быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента» в чистый стакан. Фильтрат охлаждают при перемешивании до комнатной температуры, а затем в воде со льдом.

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

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

Приложение Б

(рекомендуемое)

Приготовление образцовых буферных растворов из солей

Б.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру приготовления образцовых буферных растворов из солей

Б.2 Оборудование, вспомогательные устройства

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

Б.2.2 Колба мерная по ГОСТ 1770-74, не ниже 2-го класса точности с притертой пробкой, вместимостью 500 см³ – 3 шт.

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

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

Б.2.5 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

Б.3 Исходные компоненты аттестованных растворов

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

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

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

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

Б.3.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Б.4 Требования безопасности

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

Б.5 Требования к квалификации операторов

Процедуру может проводить инженер или лаборант, имеющий специальную подготовку.

Б.6 Процедура приготовления буферных растворов

Б.6.1. Буферный раствор с pH 4,01

Количественно переносят 5,1055 г предварительно высушенного при температуре 110 °С до постоянной массы калия фталевокислого в мерную колбу вместимостью 500 см³, растворяют в свободной от CO₂ дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

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

Б.6.2 Буферный раствор с pH 6,86

В мерную колбу вместимостью 500 см³ количественно переносят 0,6805 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 0,710 г натрия фосфорнокислого двузамещенного, предварительно высушенных до постоянной массы при температуре 110 °С, растворяют в свободной от СО₂ дистиллированной воде, доводят объём до метки той же водой и перемешивают.

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

Б.7 Требования к маркировке

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

Б.8 Условия хранения

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

Библиография

- [1] Методические указания по химическому анализу морских вод для стран членов СЭВ. Под редакцией С.Г. Орадовского. – Raporty, seria R, № 3, 1977
- [2] Methods of seawater analysis/Grasshoff K. et. al. (Eds.). – Verlag Chemie, Weinheim, 1983
- [3] Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983

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