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 52.10.743–2020

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений титриметрическим методом

Москва

2020

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ И.В. Архипова, Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, А.Ф. Алюкаева

3 СОГЛАСОВАН:

- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 25.11.2020;

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 19.11.2020

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 25.11.2020.

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 10.12.2020 №549

5 АТТЕСТОВАНА Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»).

Свидетельство об аттестации методики измерений №103-202/RA.RU.311787-2016/2019 от 17.12.2019, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2019.35859

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 01.12.2020.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА РД 52.10.743–2020

7 ВЗАМЕН РД 52.10.743–2010 «Общая щелочность морской воды. Методика измерений титриметрическим методом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 4
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 4
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 Приготовление растворов и реактивов 9
10 Порядок выполнения измерений 14
10.1 Выполнение измерений по варианту 1 14
10.2 Выполнение измерений по варианту 2 15
11 Обработка результатов измерений 17
12 Оформление результатов измерений 17
13 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости 18
14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 19
Приложение А (рекомендуемое) Перекристаллизация натрия тетраборнокислого 10-водного (буры) 20
Приложение Б (рекомендуемое) Приготовление образцовых буферных растворов из солей 22
Библиография 24

Введение

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

Установление 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/дм^3, в определенных участках океанов и во внутренних морях, подверженных воздействию материкового стока, пределы изменения величины щелочности шире.

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

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ МОРСКОЙ ВОДЫ

Методика измерений титриметрическим методом

Дата введения – 2021–02–22

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) общей щелочности морской воды титриметрическим методом в диапазоне измерений от 0,800 до 4,100 ммоль/дм^3.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морской воды.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.135−2004 ГСИ 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 17.1.3.08−82 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 1770−74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118−77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4107−78 Реактивы. Бария гидроокись 8-водная. Технические условия

ГОСТ 4198−75 Реактивы. Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

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

ГОСТ 4234−77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 5962−2013 Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия

ГОСТ 6709−72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6755−88 Реактив химический Натронная известь

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

ГОСТ 11773−76 Реактивы. Натрий фосфорно-кислый двузамещенный. Технические условия

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

ГОСТ 24363−80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 28311−89 Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 28498−90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

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

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

ГОСТ 31861−2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

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

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных 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.

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

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.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерения, общей щелочности X, ммоль/дм^3	Среднее квадратическое отклонение повторяемости σ_r, ммоль/дм^3	Среднее квадратическое отклонение воспроизводимости σ_R, ммоль/дм^3	Границы абсолютной погрешности, P=0,95 ± Δ, ммоль/дм^3	Предел повторяемости, P=0,95 r, ммоль/дм^3	Предел воспроизводимости, P=0,95 R, ммоль/дм^3
Прямое титрование (вариант 1)					
От 0,800 до 4,100 включ.	0,020X	0,037X + 0,010	0,073X + 0,020	0,055X	0,202X + 0,055
Потенциометрическое титрование (вариант 2)					
От 0,800 до 4,100 включ.	0,003X + 0,006	0,009X + 0,011	0,018X + 0,022	0,008X + 0,017	0,050X + 0,061

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

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

- весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228, специального (I) и высокого класса (II) точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,001 г; ± 0,05 г, соответственно;

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

- колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2 или 2а, вместимостью: 100 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 2 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт., 2000 $см^3$ – 2 шт. по ГОСТ 1770;

- колба коническая Кн, исполнения 2, или плоскодонная П, исполнения 2, термостойкая вместимостью 2000 $см^3$ по ГОСТ 25336;

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

- бюретки 2-го класса точности, исполнения 2, 3, 4, вместимостью: 10 $см^3$ – 1 шт., 5 $см^3$ – 1 шт. по ГОСТ 29251;

- цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 вместимостью: 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ – 1 шт. по ГОСТ 1770;

- стаканы типа В, исполнения 2, вместимостью 400 $см^3$ – 2 шт. и 600 $см^3$ – 1 шт. по ГОСТ 25336;

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

- стакан фарфоровый № 5 вместимостью 400 $см^3$ по ГОСТ 9147;

- склянка (бутыль Вульфа), с нижним тубусом исполнения 1 по ГОСТ 25336;

- склянка для промывания газов (Дрекселя), типа СН исполнения 1 вместимостью 200 $см^3$ по ГОСТ 25336;

- ступка с пестиком № 3 или № 4 по ГОСТ 9147;

- палочка стеклянная;

- трубка хлоркальциевая типа ТХ–П исполнения 1 по ГОСТ 25336;

- воронка лабораторная типа В, диаметром 56 мм по ГОСТ 25336;

- капельница исполнения 1, 2 по ГОСТ 25336;

- промывалка;

- микрокомпрессор любого типа;

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

- аквадистиллятор ДЭ-4-02 [2];

- электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919;

- сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды, вместимостью: 0,1; 0,25; 0,5 и 1,0 $дм^3$;

- пробки резиновые;

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

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

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

- калий хлористый, х.ч. по ГОСТ 4234;

- метиловый красный, ч.д.а. [3];

- метиленовый синий, ч.д.а. [4];

- фенолфталеин, ч.д.а. [5];

- соляная кислота, х.ч. по ГОСТ 3118;

- бария гидроокись 8–водная, ч.д.а. по ГОСТ 4107;

- калия гидроокись, х.ч. по ГОСТ 24363;

- натрия гидроокись, х.ч. по ГОСТ 4328;

- натрий тетраборнокислый 10-водный (бура), х.ч. по ГОСТ 4199;

- натрий бромистый (бромид натрия), ч.д.а. [6];

- спирт этиловый ГОСТ 5962;

- натронная известь по ГОСТ 6755;

- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

- фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента» и «белая лента» [7].

П р и м е ч а н и е – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.2.

5 Метод измерений

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

5.2 Выполнение измерений осуществляется:

- вариант 1 предусматривает прямое титрование пробы морской воды раствором соляной кислоты с одновременным пропусканием через титруемую пробу потока свободного от CO_2 воздуха для удаления выделяющейся углекислоты [8]. Конечную точку титрования определяют по изменению цвета индикатора с точкой перехода pH 5,5;

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

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 [9].

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

6.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна 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 допускают лиц с необходимым профессиональным образованием, освоившие методику, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура воздуха, ºС …….22±5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)……от 84,0 до106,7; (от 630 до 800);

- влажность воздуха при температуре 25 ºС, не более, %…..80;
- напряжение в сети, В..…….…….. 20±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц……..……50±0,2.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

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

9.2 Приготовление растворов и реактивов

9.2.1 Дистиллированная вода, свободная от CO_2

Свободную от CO_2 воду готовят кипячением дистиллированной воды в колбе вместимостью 2000 $см^3$ в течение часа. Быстро охлаждают до комнатной температуры и хранят в стеклянной емкости снабженной хлоркальциевой трубкой заполненной гидроокисью калия или натрия, не более 1 мес.

9.2.2 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,05 моль/$дм^3$

При приготовлении из стандарт-титра содержимое ампулы переносят в мерную колбу вместимостью 2000 $см^3$, доводят объём

до метки дистиллированной водой свободной от CO_2 и перемешивают.

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

При хранении в герметично закрытой посуде раствор устойчив.

9.2.3 Раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$

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

Точную концентрацию раствора соляной кислоты устанавливают в соответствии с 9.2.15.

Срок хранения в герметично закрытой посуде не более 6 мес.

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

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

При отсутствии стандарт-титра раствор готовят из реактива квалификации х.ч. (или перекристаллизованной в соответствии с приложением А). Для приготовления из реактива буру растирают в чистой сухой ступке до однородного состояния, помещают в бюкс и выдерживают до постоянной массы в эксикаторе над бромидом натрия, смоченным несколькими каплями воды.

В мерной колбе на 250 $см^3$ растворяют 0,95 г измельченной и высушенной буры в дистиллированной воде свободной от CO_2.

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

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

Растворяют 4,0 г натрия гидроокиси (NaOH) в 1000 см^3 дистиллированной воды.

9.2.6 Раствор натрия гидроокиси 50 %-ный

Растворяют 50,0 г натрия гидроокиси (NaOH) в фарфоровом стакане в дистиллированной воде объемом от 50 до 60 см^3.

9.2.7 Насыщенный раствор гидроокиси бария (баритовая вода)

Взбалтывают от 10 до 15 мин 8,0 г гидроокиси бария со 100 см^3 теплой дистиллированной воды свободной от CO_2. После охлаждения раствор декантируют.

Раствор хранят в герметично закрытой полиэтиленовой посуде. Срок годности раствора - до помутнения.

9.2.8 Раствор метиленового синего 0,1 %-ный

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

9.2.9 Раствор фенолфталеина 0,5%-ный

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

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

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

9.2.11 Смешанный индикатор

Для приготовления смешанного индикатора 0,16 г метилового красного растирают в ступке с 5,9 $см^3$ раствора NaOH концентрацией 0,1 моль/$дм^3$. Содержимое ступки смывают в стакан этиловым спиртом и добавляют еще столько спирта, чтобы общий объем раствора был равен 400 $см^3$. В полученный раствор метилового красного добавляют 24 $см^3$ 0,1 %-ного спиртового раствора метиленового синего.

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

9.2.12 Образцовые буферные растворы для определения по варианту 2

Образцовые буферные растворы, имеющие значения pH 4,01 и 6,86 при 25 ºС, 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.

9.2.13 Насыщенный раствор хлорида калия для определения по варианту 2

60,0 г хлорида калия растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды при температуре от 50 ºС до 60 ºС и охлаждают раствор до комнатной температуры. Раствор устойчив.

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

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

Ежедневную проверку работы прибора и электродов осуществляют по буферным растворам с pH 4,01 и pH 6,86. Если отклонение измеренной величины pH превышает ± 0,05 pH от заданной величины, то проводят повторную градуировку прибора.

9.2.15 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 одну каплю смешанного индикатора и титруют из бюретки вместимостью 5 см^3 раствором соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/дм^3 при постоянном пропускании через раствор очищенного воздуха свободного от CO_2 (рисунок 1). Титрование ведут до бледно-розовой окраски раствора, которая не изменяется при пропускании воздуха в течение минуты. Титрование повторяют от двух до трех раз и, если расхождение между результатами не превышает 0,01 см^3, за результат принимают их среднее арифметическое значение.

Поправочный коэффициент K к концентрации соляной кислоты определяют по формуле

$$K = V_б / V_к \quad (1)$$

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

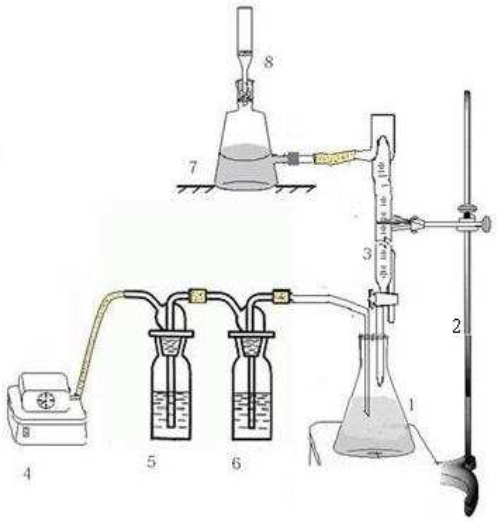
$V_к$ – объём раствора соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/дм^3, пошедший на титрование, см^3.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 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 %-ного, в склянку № 6 – 50 см^3 баритовой воды и три-четыре капли 0,5%-ного раствора фенолфталеина. При обесцвечивании баритовой воды необходимо заменить растворы в склянках № 5 и № 6.



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

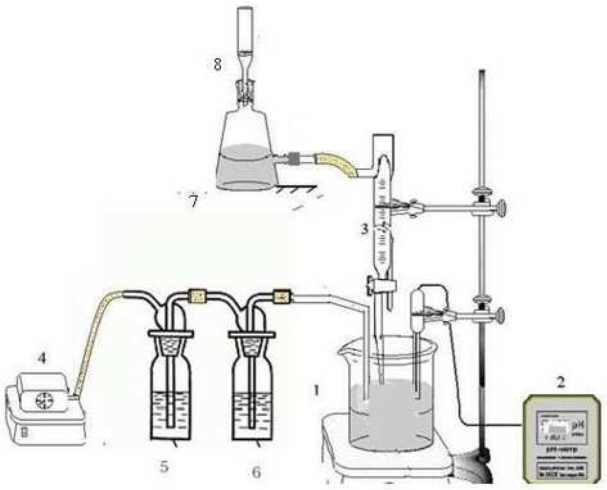
Рисунок 1 – Схема установки для выполнения измерений по варианту 1

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

В колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают мерным цилиндром 50 $см^3$ пробы и добавляют от пяти до шести капель смешанного индикатора. Пробу титруют раствором соляной кислоты с молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$ из бюретки вместимостью 10 $см^3$, пропуская через пробу очищенный воздух, обеспечивая интенсивное перемешивание пробы. Титрование начинают через 3–5 мин с начала пропускания воздуха. Титрование ведут до появления устойчивой в течение 30 с серой окраски со следами красного. Повторяют титрование с аликвотой пробы. При повторном титровании, если результат не отличается более чем на 0,05 $см^3$, за результат принимают среднее арифметическое значение объёмов раствора кислоты.

10.2 Выполнение измерений по варианту 2

Для выполнения измерений собирают установку в соответствии с рисунком 2 (заполнение склянок № 5, № 6 и трубки № 8 проводят так же, как и по варианту 1).



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

Рисунок 2 – Схема установки для выполнения измерений по варианту 2

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

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

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

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

11 Обработка результатов измерений

Общую щелочность морской воды X_{alk}, ммоль/дм^3, рассчитывают по формуле

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

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

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

K – поправочный коэффициент к концентрации раствора соляной кислоты, определенный по 9.2.15;

1000 – коэффициент для пересчета моли в ммоли;

V – объем анализируемой пробы морской воды, см^3.

За результат измерений общей щелочности морской воды принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости

$$|X_1 - X_2| \le r, \quad (3)$$

где X_1, X_2 – значения двух параллельных определений общей щелочности, ммоль/дм^3;

r – предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 1, ммоль/дм^3.

Если условие (3) не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в условиях повторяемости в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6−2002 (пункт 5.2.2).

12 Оформление результатов измерений

Результат измерений общей щелочности морской воды в документах представляют в виде

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

где $\overline{X}_{alk}$ – среднее арифметическое двух параллельных результатов измерений общей щелочности морской воды, моль/дм^3;

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

Числовое значение окончательного результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и числовое значение границ, в которых находится абсолютная погрешность измерений.

13 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости

Проверку приемлемости результатов измерений общей щелочности морской воды, полученных в условиях воспроизводимости (определение в разных лабораториях, m = 2), проводят с учетом требований ГОСТ Р ИСО 5725-6−2002 (подпункт 5.3.2.1).

Результаты измерений, выполненные в условиях воспроизводимости, считаются приемлемыми, если выполняется условие

$$|X'_1 - X'_2| \le R, \quad (5)$$

где X'_1, X'_2 – значения двух параллельных определений общей щелочности, полученные в двух лабораториях, в условиях воспроизводимости, ммоль/дм^3;

R – предел воспроизводимости, значение которого приведено в таблице 1, ммоль/дм^3.

14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6−2002 (пункт 6.2.2), используя метод контроля стабильности стандартного (среднеквадратичного) отклонения повторяемости.

Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

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

В случае возникновения спорной ситуации следует руководствоваться положениями ГОСТ Р ИСО 5725-6−2002 (пункты 5.3.3, 5.3.4).

Приложение А

(рекомендуемое)

Перекристаллизация натрия тетраборнокислого 10-водного (буры)

А.1 Назначение и область применения

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

А.2 Оборудование, вспомогательные устройства и материалы

А.2.1 Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, высокого (II) класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,05 г.

А.2.2 Колба коническая Кн, исполнения 2, вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

А.2.3 Колба с тубусом (Бунзена) вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

А.2.4 Стаканы типа В, исполнения 2, вместимостью 400 $см^3$ по ГОСТ 25336.

А.2.5 Воронка лабораторная типа В, диаметром 100 мм по ГОСТ 25336.

А.2.6 Воронка Бюхнера № 1 или № 2 по ГОСТ 9147.

А.2.7 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» [7].

А.2.8 Насос вакуумный.

А.2.9 Чашка Петри исполнения 1, диаметром 100 мм по ГОСТ 25336 .

А.2.10 Ступка с пестиком № 3 или № 4 по ГОСТ 9147.

А.2.11 Электроплитка с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева по ГОСТ 14919.

А.2.12 Термометр жидкостный стеклянный, диапазон измерений от 0 °С до 100 °С, цена деления шкалы 1 °С по ГОСТ 28498.

А.2.13 Стаканчики для взвешивания (бюксы), типа СВ–19/9 по ГОСТ 25336.

А.2.14 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336.

А.2.15 Палочка стеклянная.

А.2.16 Трубки соединительные.

А.3 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.3.1 Натрий тетраборнокислый 10-водный (бура), х.ч. по ГОСТ 4199.

А.3.2 Натрий бромистый (бромид натрия), ч.д.а [6].

А.3.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

А.4 Требования безопасности

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

А.5 Требования к квалификации операторов

Процедуру может проводить инженер или лаборант, имеющий специальную подготовку.

А.6 Процедура проведения перекристаллизации

В 200 $см^3$ дистиллированной воды растворяют от 41,0 до 42,0 г буры при нагревании не выше 60 °С. Теплый раствор быстро фильтруют через складчатый бумажный фильтр «белая лента» в чистый стакан. Фильтрат охлаждают при перемешивании до комнатной температуры, а затем в воде со льдом.

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

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

Приложение Б

(рекомендуемое)

Приготовление образцовых буферных растворов из солей

Б.1 Назначение и область применения

Настоящее приложение регламентирует процедуру приготовления образцовых буферных растворов из солей.

Б.2 Оборудование, вспомогательные устройства

Б.2.1 Весы неавтоматического действия по ГОСТ Р 53228, специального (I) класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,001 г;

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

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

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

Б.2.5 Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 20 ºС до 200 ºС с пределами допускаемой абсолютной погрешности ±2 ºС.

Б.3 Исходные компоненты аттестованных растворов

Б.3.1 Калий фталевокислый, ч.д.а. по [10].

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

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

Б.3.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

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 5,10 г предварительно высушенного при температуре 110 °С до постоянной массы калия фталевокислого в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в свободной от CO_2 дистиллированной воде, доводят объём раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

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

Б.6.2 Буферный раствор с pH 6,86

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 0,68 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 0,71 г натрия фосфорнокислого двузамещенного, предварительно высушенных до постоянной массы при температуре 110 °С, растворяют в свободной от CO_2 дистиллированной воде, доводят объём до метки той же водой и перемешивают.

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

Б.7 Требования к маркировке

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

Б.8 Условия хранения

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

Библиография

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

[2] Технические условия ТУ9452-007-33142130-2000 Аквадистиллятор электрический аптечный ДЭ-4-02 «ЭМО»

[3] Технические условия ТУ 6–09–5169–84 Метиловый красный индикатор

[4] Технические условия ТУ 2463–044–05015207–97 Метиленовый синий

[5] Технические условия ТУ 6–09–5360–88 Фенолфталеин, индикатор чистый для анализа

[6] Технические условия ТУ 6–09–5331–87 Натрий бромид (натрий бромистый) чистый

[7] Технические условия ТУ 6–09–1678–86 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)

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

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

[10] Технические условия ТУ 6–09–4433–77 Калий фталевокислый кислый

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

Лист регистрации изменений

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ВНИИМС
На метрологической службе с 1900 года

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

119361, Москва, ул. Озерная, 46 Факс: 8 (495) 437 56 66 E-mail: office@vniims.ru

ФГУП «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-202/RA.RU311787-2016/2019

Методика измерений общей щелочности морской воды
наименование измеряемой величины
титриметрическим методом,
объект, метод
разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН») (119034, г. Москва, Кропоткинский пер., д. 6)
и регламентированная в документе: «Общая щелочность морской воды. Методика измерений титриметрическим методом»,
утвержденном в 2019 г. и содержащем 27 стр.,
обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 «Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения», ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений»

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений,
исследований методики измерений
теоретическое или экспериментальное исследование методики измерений, др. виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне настоящего свидетельства.

Первый заместитель директора по науке Ф.В. Булыгин

Начальник отдела 103 Б.М. Пашаев

«17» декабря 2019 г.

МС16/ 12602

Результаты метрологической аттестации

1. Значения приписанных характеристик погрешности

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, пределов повторяемости и воспроизводимости и точности методики измерений представлены в таблице.

Таблица – Метрологические характеристики методики измерений

Диапазон измерения, общей щелочности, X, ммоль/дм^3	Среднее квадратическое отклонение повторяемости, σ_r, ммоль/дм^3	Среднее квадратическое отклонение воспроизводимости, σ_R, ммоль/дм^3	Границы абсолютной погрешности, P=0,95 $\pm\Delta$, ммоль/дм^3	Предел повторяемости, P=0,95 r, ммоль/дм^3	Предел воспроизводимости, P=0,95 R, ммоль/дм^3
Прямое титрование (вариант 1)					
От 0,800 до 4,100 включ.	0,02X	0,037X + 0,010	0,073X + 0,020	0,055X	0,202X + 0,055
Потенциометрическое титрование (вариант 2)					
От 0,800 до 4,100 включ.	0,003X + 0,006	0,009X + 0,011	0,018X + 0,022	0,008X + 0,017	0,050X + 0,061

2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 14 методики измерений «Общая щелочность морской воды. Методика измерений титриметрическим методом».

Начальник отдела 103 — Б.М. Пашаев

Главный научный сотрудник — Ю.Е. Лукашов

Научный сотрудник — А.С. Кузнецова