МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31957— 2012

ВОДА

Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов

(ISO 9963-1:1994, MOD)
(ISO 9963-2:1994, MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2019

Предисловие

Цели, основные принципы и общие правила проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Роса» на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии стандартов, указанных в пункте 5

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 3 декабря 2012 г. № 54)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Армгосстандарт
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2012 г. межгосударственный стандарт ГОСТ 31957—2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.

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

- исключения отдельных пунктов указанных международных стандартов, тексты которых с обоснованиями исключения приведены в приложении ДД;
- внесения дополнительных положений, фраз и слов, что обусловлено учетом потребностей национальной экономики и особенностей межгосударственной стандартизации, выделенных в тексте настоящего стандарта курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанных международных стандартов для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5—2001 (подраздел 3.6).

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененных международных стандартах, приведены в дополнительном приложении ДГ.

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененных в нем международных стандартов приведено в дополнительном приложении ДД

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

7 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Ноябрь 2019 г.

8 Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 52963—2008 (ИСО 9963-1:1994, ИСО 9963-2:1994)[1)]

[1)] Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 12 декабря 2012 г. № 1910-ст ГОСТ Р 52963—2008 (ИСО 9963-1:1994, ИСО 9963-2:1994) отменен с 15 февраля 2015 г.

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации.

В случае пересмотра, изменения или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации в каталоге «Межгосударственные стандарты»

© ISO, 1994 — Все права сохраняются
© Стандартинформ, оформление, 2013, 2019

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 2
3 Термины и определения 3
4 Отбор проб 3
5 Определение *свободной* и общей щелочности *(метод А)* 3
6 Определение карбонатной щелочности *(метод Б)* 11
Приложение А (справочное) Коэффициенты пересчета значений щелочности, выражаемых в разных единицах 13
Приложение ДА (рекомендуемое) Определение точной молярной концентрации 0,1 моль/дм^3 раствора соляной кислоты 14
Приложение ДБ (справочное) Результаты межлабораторного определения карбонатной щелочности . . 15
Приложение ДВ (справочное) Требования международных стандартов, не вошедшие в настоящий стандарт 16
Приложение ДГ (справочное) Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененных международных стандартах 17
Приложение ДД (справочное) Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененных международных стандартов 19
Библиография 22

Поправка к ГОСТ 31957—2012 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов

Дата введения — 2021—08—23

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан	AZ	Азстандарт

(ИУС № 1 2022 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ВОДА

Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов

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

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

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

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

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

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

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

При визуальном титровании определению щелочности мешают:

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

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

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

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

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

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

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

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

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

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

ГОСТ 83 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

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

ГОСТ 4328 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

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

ГОСТ 6709 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 6755 Поглотитель химический известковый ХП-И. Технические условия

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

ГОСТ ISO/IEC 17025 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 17792 Электрод сравнения хлорсеребряный насыщенный образцовый 2-го разряда

ГОСТ 18300 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия[1)]

ГОСТ 24104 Весы лабораторные. Общие технические требования[2)]

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

ГОСТ 27068 Реактивы. Натрий серноватисто-кислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия

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

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

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

ГОСТ 30813 Вода и водоподготовка. Термины и определения

ГОСТ 31861 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862 Вода питьевая. Отбор проб[3)]

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов на официальном интернет-сайте Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (www.easc.by) или по указателям национальных стандартов, издаваемым в государствах, указанных в предисловии, или на официальных сайтах соответствующих национальных органов по стандартизации. Если на документ дана недатированная ссылка, то следует использовать документ, действующий на текущий момент, с учетом всех внесенных в него изменений. Если заменен ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, то следует использовать указанную версию этого документа. Если после принятия настоящего стандарта в ссылочный документ, на который дана датированная ссылка, внесено изменение, затрагивающее положение, на которое дана ссылка, то это положение применяется без учета данного изменения. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

---

1) В Российской Федерации действует ГОСТ Р 55878—2013 «Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия».

2) В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

3) В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56237—2014 (ИСО 5667-5:2006) «Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводах».

3 Термины и определения

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

3.1 **щелочность, А** (alkalinity, A): Показатель количественной оценки свойств водной среды реагировать с ионами водорода.

Примечание — Щелочность воды является функцией концентрации гидрокарбоната, карбоната и гидроксида.

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

3.2 **общая щелочность, A_T** (total alkalinity, $A_т$): Щелочность, определяемая титрованием пробы воды до значения pH 4,5.

Примечания

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

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

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

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

Примечание — Свободная щелочность обусловлена содержанием в пробе воды гидроксид-*ионов* и половины *содержания* карбонат-*ионов*

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

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

4 Отбор проб

Пробы воды отбирают по *ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05* объемом не менее *200* $см^3$ в чистые емкости из полимерного материала или из боросиликатного стекла. Емкости полностью заполняют водой и закрывают крышкой (пробкой) так, чтобы внутри емкости не оставалось воздуха.

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

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

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Весы лабораторные *по ГОСТ 24104 высокого класса точности (II)* с ценой деления *(дискретностью отсчета)* не более 0,1 мг *и наибольшим пределом взвешивания 220 г.*

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

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

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

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

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770.
Колбы мерные по ГОСТ 1770 2-го класса точности.
Колбы конические или плоскодонные по ГОСТ 25336.
Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336.
Эксикатор по ГОСТ 25336.
Хлоркальциевая трубка по ГОСТ 25336.
Емкости для осушения газов по ГОСТ 25336.
Капельница по ГОСТ 25336, 2—50 ХС.
Часы с секундной стрелкой или секундомер.
Шкаф сушильный *любого типа.*
Магнитная мешалка *любого типа* с магнитным мешателем, покрытым пластиком.
Холодильник *любого типа, обеспечивающий температуру 4 °С — 8 °С.*
Фильтры мембранные с порами диаметром 0,45 мкм *или бумажные обеззоленные «синяя лента».*
Микрокомпрессор для аквариумов любого типа.
Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.
Вода дистиллированная *по ГОСТ 6709 или* вода для лабораторного анализа степени 2 по [1][1)].
Кислота соляная *по ГОСТ 3118*, плотностью 1,16 г/см^3, *х. ч.*
Кислота соляная *стандарт-титр с молярной концентрацией с (HCl) = 0,1 моль/дм^3.*
Натрий бромистый (натрия бромид), ч.
Натрий *серноватисто-кислый* (натрия тиосульфат) 5-водный *по ГОСТ 27068.*
Натрий серноватисто-кислый 5-водный стандарт-титр с молярной концентрацией с($Na_2S_20_3 \cdot 5H_2O$) = 0,1 моль/дм^3.
Натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, х. ч.
Натрий тетраборнокислый 10-водный стандарт-титр с молярной концентрацией с(1/2 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) = 0,1 моль/дм^3.
Натрий углекислый *по ГОСТ 83, х. ч.*
Натрия гидроокись *по ГОСТ 4328, х. ч.*
Поглотитель химический известковый ХП-И (натронная известь) *по ГОСТ 6755.*
Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300.
Стандарт-титры буферных растворов для pH-метрии *с аттестованными значениями pH 4,01; 6,86; 9,18 при 25 °С по ГОСТ 8.135.*
Азот или другой инертный газ *или воздух,* очищенный от диоксида углерода.

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

Бромкрезоловый зеленый (индикатор).
Метиленовый голубой (индикатор).
Метиловый красный (индикатор).
Фенолфталеин (индикатор).

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

5.2 Подготовка к измерениям

5.2.1 Приготовление воды, *очищенной от диоксида углерода*

Дистиллированную воду по ГОСТ 6709 или воду для лабораторного анализа (см. 5.1) кипятят 15—20 мин, быстро охлаждают до комнатной температуры и хранят в стеклянной емкости закрытой хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью, не более 1 мес.

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

[1)] *В Российской Федерации действует ГОСТ Р 52501—2005 (ИСО 3696—1987) «Вода для лабораторного анализа. Технические условия».*

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

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

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

5.2.3 *Приготовление* раствора индикатора фенолфталеина

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

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2.6 *Приготовление* растворов соляной кислоты

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

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

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

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

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

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

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

5.2.6.4 Определение точной молярной концентрации растворов соляной кислоты

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

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

В емкость для титрования пипеткой вносят 2,00 *или 5,00 см^3* раствора углекислого натрия (см. 5.2.7) и добавляют *(40 ± 5) см^3* дистиллированной воды. Титруют раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,02 моль/дм^3 *или 0,05 моль/дм^3 соответственно*, фиксируя конечную точку титрования потенциометрически при значении pH 4,5 или визуально со смесью индикаторов (см. 5.2.4) до перехода окраски из сине-зеленой *в серую*.

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

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

$$c(HCl) = \frac{mV_{Na_2CO_3}1000}{53,0V_{HCl}V}, \quad (1)$$

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

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

1000 — коэффициент пересчета;

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

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

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

Способ Б. Титрование с использованием раствора тетраборнокислого натрия

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

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

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

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

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

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

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

***5.2.7 Приготовление* раствора углекислого натрия *молярной концентрации* $c(Na_2CO_3) \approx$ $\approx$ 0,025 моль/дм^3**

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

Срок хранения раствора *в емкости из полимерного материала* в холодильнике при температуре 4 °С — 8 °С — не более месяца.

5.2.8 Приготовление растворов тетраборнокислого натрия молярной концентрации $c(Na_2B_4O_7) \approx 0,05$ и 0,02 моль/дм^3

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

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

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

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

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

5.2.9 *Приготовление* раствора *серноватисто-кислого* (тиосульфата) натрия *молярной концентрации* $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \approx 0{,}1$ моль/дм^3

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

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

Раствор хранят в емкости из темного стекла при температуре 4 °С — 8 °С не более 6 мес.

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

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

5.2.11 Подготовка прибора к анализу

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

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

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

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

5.3.1 *Определение свободной* щелочности

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

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

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

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

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

Таблица 1

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

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

5.3.2 Определение общей щелочности

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

Примечание — Если значение pH *анализируемой* пробы воды:

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

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

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

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

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

5.4.1 *Определение свободной* щелочности

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

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

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

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

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

5.4.2 *Определение* общей щелочности

Определение общей щелочности проводят одним из способов:

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

В раствор, использованный для определения *свободной* щелочности (см. 5.4.1), добавляют 0,1 см^3 смеси индикаторов бромкрезолового зеленого и метилового красного (см. 5.2.4). Продолжают

титровать соответствующим раствором соляной кислоты *(см. 5.4.1)* до изменения сине-зеленой окраски на серую. Регистрируют объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование (V_3).

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

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

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

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

5.5 Обработка результатов *измерений*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$A_Т = \frac{\left[c(\text{HCl})V_4 - 2c\left(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\right)V_5\right] \cdot 1000}{V_1}, \quad (5)$$

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

$c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ — молярная концентрация раствора тетраборнокислого натрия (см. 5.2.8), моль/дм^3;

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

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

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

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

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

где *r — предел повторяемости (см. таблицу 2), %;*
A_1 и A_2 — результаты определений свободной щелочности (общей щелочности), ммоль/дм^3.

Таблица 2

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

При невыполнении условия (6) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно [2].

Примечание — При необходимости проверку приемлемости результатов измерений, полученных в двух лабораториях, проводят по [3, раздел 5] с использованием значений предела воспроизводимости, приведенных в таблице 2.

5.5.5 Расчет содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов

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

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

Таблица 3

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

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

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

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

5.5.5.3 Массовую концентрацию карбонатов в анализируемой пробе воды C_{CO_3}, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

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

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

5.6 Метрологические характеристики

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

Таблица 4

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

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

5.7 Контроль показателей качества результатов измерений

5.7.1 Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований [3, раздел 6] или [4] с применением ГСО состава водного раствора гидрокарбонат-ионов, в наибольшей степени отражающего значение щелочности анализируемых в лаборатории вод.

5.8 Оформление результатов измерений

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

6 Определение карбонатной щелочности *(метод Б)*

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

6.2 Подготовка к измерениям — по 5.2.

6.3 Проведение измерений

6.3.1 Потенциометрическое определение *(метод Б.1)*

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

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

6.3.2 Визуальное определение *(метод Б.2)*

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

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

6.3.3 Холостое определение

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

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

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

6.4 Обработка результатов *измерений*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

При невыполнении условия (10) используют методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата измерений согласно [2].

6.5 *Метрологические характеристики*

Использованию метода Б в лаборатории должно предшествовать установление неопределенности измерений по [5][1], при этом используют значения показателей по таблице 4 для прямого титрования.

Информация о проведенных межлабораторных испытаниях приведена в приложении ДБ.

6.6 Контроль показателей качества результатов анализа — по 5.7.

6.7 Оформление результатов анализа — по 5.8.

[1] В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 21748—2012 «Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений».

Приложение А
(справочное)

Коэффициенты пересчета значений щелочности, выражаемых в разных единицах

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

Таблица А.1

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

Приложение ДА
(рекомендуемое)

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

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

ДА.2 Потенциометрическое определение

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

ДА.3 Визуальное определение

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

ДА.4 Холостое определение

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

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

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

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

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

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

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

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

Приложение ДБ
(справочное)

Результаты межлабораторного определения карбонатной щелочности

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

Таблица ДБ.1 — Прецизионность

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

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

Приложение ДВ
(справочное)

Требования международных стандартов, не вошедшие в настоящий стандарт

ДВ.1 Пункт 5.3.3 ISO 9963-1:1994, не вошедший в настоящий стандарт:

«5.3.3 Холостое определение

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

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

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

- «Протокол испытаний должен включать следующую информацию:

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

b) точную идентификацию пробы;

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

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

- «Отчет об испытании должен содержать следующую информацию:

a) ссылку на данную часть ISO 9963-2;

b) точную идентификацию пробы;

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

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

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

Приложение ДГ
(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных межгосударственных стандартов международным стандартам, использованным в качестве ссылочных в примененных международных стандартах

Таблица ДГ.1

Обозначение ссылочного межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 17025—2009	IDT	ISO/IEC 17025—2005 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»
ГОСТ 8.135— 2004	NEQ	IEC 746-2:1982 «Выражение и представление электрохимического анализа. Часть 2. pH-метры»
ГОСТ 83—79	NEQ	ISO 6353-2:1983 «Реактивы для химического анализа. Часть 2. Технические условия. Первая серия»
ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80)	MOD	ISO 1042:1998 «Посуда лабораторная стеклянная. Мерные колбы с одной меткой»
		ISO 4788:1980[1)] «Посуда лабораторная стеклянная. Градуированные мерные цилиндры»
ГОСТ 25336—82	MOD	ISO 1773:1976[2)] «Посуда лабораторная стеклянная. Узкогорлые колбы для кипячения» ISO 3819:1985 «Посуда лабораторная стеклянная. Стаканы» ISO 4797:1981[3)] «Посуда лабораторная стеклянная. Колбы с коническими шлифами»
ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77)	MOD	ISO 648:1977 «Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой»
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81)	MOD	ISO 835-1:1981[4)] «Посуда лабораторная стеклянная. Мерные пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования»
ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84)	MOD	ISO 385-1:1984 «Стеклянная лабораторная посуда. Бюретки. Часть 1. Общие требования»
ГОСТ 30813—2002	NEQ	ISO 6107-1:2004 «Качество воды. Словарь. Часть 1» ISO 6107-2:2006 «Качество воды. Словарь. Часть 2» ISO 6107-3:1993 «Качество воды. Словарь. Часть 3» ISO 6107-4:1993 «Качество воды. Словарь. Часть 4» ISO 6107-5:2004 «Качество воды. Словарь. Часть 5» ISO 6107-6:2004 «Качество воды. Словарь. Часть 6» ISO 6107-7:2006 «Качество воды. Словарь. Часть 7» ISO 6107-8:1993 «Качество воды. Словарь. Часть 8»
ГОСТ 31861—2012	NEQ	ISO 5667-1:2006 «Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программы отбора проб»

1) Заменен на ISO 4788:2005.

2) Заменен на ISO 1773:1997.

3) Заменен на ISO 4797:2004.

4) Заменен на ISO 835:2007.

Окончание таблицы ДГ.1

Обозначение ссылочного межгосударственного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование ссылочного международного стандарта
ГОСТ 31861—2012	NEQ	ISO 5667-2:1991 «Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по методам отбора проб»
		ISO 5667-3:2003 «Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами»
ГОСТ 31862—2012	NEQ	ISO 5667-5:1991[1)] «Качество воды. Отбор проб. Часть 5. Руководство по отбору проб питьевой воды из очистных сооружений и трубопроводных распределительных систем»
Примечание — В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения степени соответствия стандартов: - IDT — идентичные стандарты; - MOD — модифицированные стандарты; - NEQ — неэквивалентные стандарты.		

[1)] Заменен на ISO 5667-5:2006.

Приложение ДД
(справочное)

Сопоставление структуры настоящего стандарта со структурой примененных международных стандартов

ДД.1 Сравнение структуры международного стандарта ISO 9963-1:1994 со структурой межгосударственного стандарта приведено в таблице ДД.1.

Таблица ДД.1

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

Окончание таблицы ДД.1

Структура межгосударственного стандарта			Структура международного стандарта ISO 9963-1:1994	
—			Раздел 8	
Разделы	Подразделы	Пункты	Подразделы	Пункты
Раздел 1 (11-й абзац), 5	5.3	—	8.1	—
5	—	5.3.1	—	8.1.1
	—	5.3.2	—	8.1.2
	5.4	—	8.2	—
	—	5.4.1	—	8.2.1
	—	5.4.2 (2-й абзац)	—	8.2.2
—			Раздел 9	
Разделы	Подразделы	Пункты	Подразделы	Пункты
5	5.5	—	9.1	—
	—	5.5.1	—	9.1.1
	—	5.5.2	—	9.1.2
Подраздел 5.8			Раздел 10	
Приложение А		А.1	Приложение А	—
Приложение Д.А		ДА.1 — ДА.6	—	—
Приложение Д.Б		ДБ.1, ДБ.2	—	—
Приложение Д.В		ДВ.1, ДВ.2	—	—
Приложение ДВ		ДГ.1	—	—
Приложение ДГ		ДД.1, ДД.2	—	—
Библиография		—	Библиография	—

Примечания

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

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

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

Таблица ДД.2

Структура настоящего стандарта	Структура международного стандарта ISO 9963-2:1994
Раздел 1	Раздел 1
Раздел 2	Раздел 2
Раздел 3	Раздел 3

Окончание таблицы ДД.2

Структура настоящего стандарта			Структура международного стандарта ISO 9963-2:1994	
Разделы	Подразделы	Пункты	Подразделы	Пункты
3	3.1	—	3.1	—
Раздел 1 (1-й, 3-й и 4-й абзацы)			Раздел 4	
—			Раздел 5	
Разделы	Подразделы	Пункты	Подразделы	Пункты
5	—	5.2.1	5.1	—
	5.1	—	5.2	—
	—	5.2.2	5.3	—
	—	5.2.7	5.4	—
	—	5.2.6.2	5.5	—
—			Раздел 6	
Разделы	Подразделы	Пункты	Подразделы	Пункты
5	5.1	—	6.1	—
	5.1	—	6.2	—
	5.1	—	6.3	—
Раздел 4			Раздел 7	
Подраздел 6.3			Раздел 8	
Разделы	Подразделы	Пункты	Подразделы	Пункты
6	—	6.3.1	8.1	—
	—	6.3.2	8.2	—
	—	6.3.3	8.3	—
—			Раздел 9	
Разделы	Подразделы	Пункты	Подразделы	Пункты
6	6.4	—	9.1	—
	6.5; приложение Д.А	—	9.2	—
Подраздел 5.8			Раздел 10	
Приложение А		А.1	Приложение А	—
Приложение ДА		ДА.1—ДА.6	—	—
Приложение ДБ		ДБ.1, ДБ.2	—	—
Приложение ДВ		ДВ.1, ДВ.2	—	—
Приложение ДГ		ДГ.1, ДГ.2	—	—
Приложение ДД		ДД.1, ДД.2	—	—
Библиография		—	Библиография	—

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

Библиография

[1] *ISO 3696:1987* — *Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (Вода для аналитического лабораторного применения. Технические требования и методы испытаний)*

[2] *Рекомендация МИ 2881—2004* — *Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа*

[3] *ISO 5725-6:1994* — *Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results — Part 6: Use in practice of accuracy values [Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике]*

[4] *Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004*[1)] — *Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа*

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

1) Действуют РМГ 76—2014.

УДК 543.63:544:632:006.354 МКС 13.060.45

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

Редактор *Е.И. Мосур*
Технические редакторы *В.Н. Прусакова, И.Е. Черепкова*
Корректор *Е.И. Рычкова*
Компьютерная верстка *Д.В. Кардановской*

Сдано в набор 01.11.2019. Подписано в печать 11.11.2019. Формат 60 × 84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 3,26. Уч.-изд. л. 2,75.

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

Создано в единичном исполнении во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
для комплектования Федерального информационного фонда стандартов,
117418 Москва, Нахимовский пр-т, д. 31, к. 2.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru

Поправка к ГОСТ 31957—2012 Вода. Методы определения щелочности и массовой концентрации карбонатов и гидрокарбонатов

Дата введения — 2021—08—23

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Азербайджан	AZ	Азстандарт

(ИУС № 1 2022 г.)