

ЦЕНТР ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ВОДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер
Центра исследования
и контроля воды

Г.Ф. Глущенкова
11 2005 г.



КАЧЕСТВО ВОДЫ.

Методика выполнения измерений содержания
свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод.
Титриметрический метод.

ДВ 1.01.17-2004

ФР.1.31.2005.01580

Санкт-Петербург

2005

КАЧЕСТВО ВОДЫ.

**Методика выполнения измерений
содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод.
Титриметрический метод.**

1 Область применения

Настоящий документ устанавливает титриметрический метод определения содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод в диапазоне измерений от 5,0 до 300 мг/дм³.

Метод определения содержания свободной углекислоты включает три этапа:

- 1) определение общей кислотности;
- 2) определение свободной кислотности;
- 3) определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами.

Содержание свободной углекислоты определяют по общей кислотности за вычетом свободной кислотности и кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами. Соотношение форм углекислоты от pH воды приведено в Приложении А.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ. Организация обучения безопасности труда. Общие положения.

ГОСТ 12.1.004-91 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

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

ГОСТ 12.4.009-83 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 12.1.019-79 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.4.021-75 ССБТ. Системы вентиляционные. Общие требования.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 4328-77 Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10733-98 Часы наручные и карманные механические. Общие технические условия.

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

ГОСТ 18300-87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

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

ГОСТ 27752-88 Часы электронно-механические кварцевые настольные, настенные и часы будильники. Общие технические условия.

ГОСТ 28498-90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические условия. Методы испытания.

ГОСТ 29251-91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюretки. Часть 1. Общие требования.

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

ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб.

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

3 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104, с ценой деления не более 10 мг и наибольшим пределом взвешивания не менее 500 г.

Термометр стеклянный лабораторный по ГОСТ 28498 с ценой деления 2 $^{\circ}$ С, с диапазоном измерений от 0 до 150 $^{\circ}$ С.

pH-метр с погрешностью измерения не более $\pm 0,1$ ед.pH.

Бюretки по ГОСТ 29251, 2 класса точности, номинальной вместимостью 2, 5, 10, 25 см 3 .

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227.

Колбы мерные по ГОСТ 1770, 2 класса точности.

Цилиндры с носиком 2 класса точности или мензурки по ГОСТ 1770.

Часы любого типа, например, по ГОСТ 10733 или ГОСТ 27752.

Шкаф сушильный общелабораторного назначения, обеспечивающий поддержание температуры (105 ± 5) $^{\circ}$ С.

Электроплитки с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

Колбы конические по ГОСТ 25336, вместимостью 250 см 3 .

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Стаканы химические по ГОСТ 25336.

Стаканчики для взвешивания по ГОСТ 25336.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, ч.д.а. или стандарт-титр, например, по ТУ-2642-001-0750062

Соляная кислота стандарт-титр, например, по ТУ 6-09-2540.

Метиловый оранжевый (индикатор), например, по ТУ- 6-09-5171.

Фенолфталеин (индикатор), например, по ТУ- 6-09-5360.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300.

Допускается использование средств измерений, вспомогательного оборудования и реагентов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

4 Отбор проб

Общие требования к отбору проб по ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593.

Для измерения содержания свободной углекислоты пробы воды отбирают в посуду из стекла или полимерных материалов вместимостью не менее 500 см 3 так, чтобы между слоем воды и пробкой не было воздушного пространства. Пробы не консервируют, к анализу приступают как можно быстрее, но не позднее, чем через 6 ч.

5 Подготовка к выполнению измерений

5.1 Приготовление растворов

5.1.1 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации С (NaOH) = 15 моль/дм³

Растворяют 625 г гидроксида натрия в 800 см³ дистиллированной воды и оставляют раствор для осветления не менее, чем на 48 часов. Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде не более 6 мес.

5.1.2 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации С (NaOH) = 0,1 моль/дм³

Для приготовления 1 дм³ раствора 6,6 см³ раствора гидроксида натрия, приготовленного по 5.1.1, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки прокипяченной дистиллированной водой. Раствор хранят в сосуде с закрытой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Срок хранения – не более 1 мес. с еженедельным определением титра раствора.

В случае применения стандарт-титра (фиксанаала) раствор готовят в соответствии с инструкцией по приготовлению. Раствор хранят в плотно закрытом полиэтиленовом со- суде. Срок хранения – не более 1 мес.

Поправочный коэффициент устанавливают по раствору соляной кислоты молярной концентрации С (HCl) = 0,1 моль/дм³.

5.1.3 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации С (NaOH) = 0,01 моль/дм³

Для приготовления 1 дм³ раствора 100 см³ раствора гидроксида натрия, приготовленного по п. 5.1.2, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки про- кипяченной дистиллированной водой.

Поправочный коэффициент устанавливают по раствору соляной кислоты молярной концентрации С (HCl) = 0,01 моль/дм³.

Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде. Срок хранения – не более 7 сут.

5.1.4 Раствор соляной кислоты молярной концентрации С (HCl) = 0,1 моль/дм³

Раствор готовят из стандарт-титра (фиксанаала) в соответствии с инструкцией по приготовлению. Раствор хранят в плотно закрытом стеклянном сосуде. Срок хранения – не более 6 мес.

5.1.5 Раствор соляной кислоты молярной концентрации С (HCl) = 0,01 моль/дм³

Для приготовления 1 дм³ раствора 100 см³ раствора соляной кислоты, приготовленного по п. 5.1.4, вносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки про- кипяченной дистиллированной водой. Срок хранения – не более 3 мес.

5.1.6 Раствор гидроксида натрия молярной концентрации С (NaOH) = 0,02 моль/дм³

Для приготовления 1 дм³ раствора 200 см³ раствора гидроксида натрия, приготовленного по п.5.1.2, помещают в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят дистиллированной прокипяченной водой до метки. Хранят раствор в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде Срок хранения - не более 7 сут.

5.1.7 Приготовление индикаторов

5.1.7.1 Раствор метилового оранжевого

Для приготовления 1 дм³ раствора 0,5 г метилового оранжевого растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения – не более 6 мес.

5.1.7.2 Раствор фенолфталеина

0,5 г фенолфталеина растворяют в 50 см³ 96% этилового спирта и добавляют 50 см³ дистиллированной воды. В раствор по каплям добавляют раствор гидрооксида натрия, приготовленный по 5.1.6, до появления слабой розовой окраски. Срок хранения – не более 1 года.

5.2 Установление поправочных коэффициентов растворов гидроксида натрия

В коническую колбу вместимостью 250 см³ наливают 70 ± 80 см³ прокипяченной дистиллированной воды, 10 см³ соляной кислоты (V_{HCl}), см³, добавляют 3-5 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, (V_{NaOH}), см³, до бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 10 ± 30 с. Титрование повторяют 1-3 раза. Из полученных результатов берут среднее. Поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия вычисляют по формуле:

$$K = V_{HCl}/V_{NaOH}.$$

Значение поправочного коэффициента должно быть равным (1,00 ± 0,03). Если поправочный коэффициент выходит из указанных пределов, то раствор гидроксида натрия, соответственно, укрепляют или разбавляют. Поправочный коэффициент устанавливают при приготовлении растворов гидроксида натрия, но не реже 1 раза в неделю.

6 Выполнение измерений

6.1 Определение общей кислотности

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают мензуркой или цилиндром 100 см³ исследуемой пробы, добавляют 5 ± 10 капель раствора фенолфталеина и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3, до появления слабо-розовой окраски, не исчезающей в течение 2 ± 3 мин.

Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (8,3 ± 0,1).

Если при добавлении фенолфталеина к исследуемой пробе раствор сразу приобретает розовую окраску, отмечают, что углекислота отсутствует.

При необходимости определение общей кислотности повторяют следующим образом: в коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают 5 ± 10 капель раствора фенолфталеина, почти весь объем титрованного раствора гидроксида натрия, затем 100 см³ исследуемой пробы, после чего дотитровывают по каплям до устойчивого розового окрашивания, либо до pH (8,3 ± 0,1) при потенциометрическом титровании.

6.2 Определение свободной кислотности

В коническую колбу вместимостью 250 см³ помещают мензуркой или цилиндром 100 см³ исследуемой воды, добавляют 3 капли раствора метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3 до перехода окраски в золотисто-розовую.

Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (4,5 ± 0,1).

Если при добавлении раствора метилового оранжевого к исследуемой пробе раствор становится желтым, отмечают, что свободная кислотность отсутствует (значение содержания свободной кислотности равно нулю).

6.3 Определение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами

Оттитрованную по 6.2 пробу воды кипятят в течение 2 мин для удаления свободной двуокиси углерода, быстро охлаждают, добавляют 5 ± 10 капель раствора фенолфта-

леина и титруют раствором гидроксида натрия, приготовленным по 5.1.2 или 5.1.3, до появления устойчивого слабо-розового окрашивания. Конечную точку титрования можно определить потенциометрически, проводя титрование до получения устойчивого значения pH = (8,3 ± 0,1).

7 Вычисление результатов измерений

7.1 Значение общей кислотности, c_{ob} , ммоль/дм³, вычисляют по формуле:

$$c_{ob} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Tob} \cdot 1000}{V},$$

где С – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;
 К – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;
 V_{Tob} – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см³;
 1000 – коэффициент массового пересчета;
 V – объем пробы, взятой для определения, см³.

7.2 Значение свободной кислотности, c_{cs} , ммоль/дм³, вычисляют по формуле:

$$c_{cs} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Tcs} \cdot 1000}{V},$$

где С – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;
 К – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;
 V_{Tcs} – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см³;
 1000 – коэффициент массового пересчета;
 V – объем пробы, взятой для определения, см³.

7.3 Значение кислотности, обусловленной слабыми нелетучими кислотами, c_{chnk} , ммоль/дм³, вычисляют по формуле:

$$c_{chnk} = \frac{C \cdot K \cdot V_{Tchnk} \cdot 1000}{V},$$

где С – молярная концентрация раствора гидроксида натрия, моль/дм³;
 К – поправочный коэффициент раствора гидроксида натрия;
 V_{Tchnk} – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование, см³;
 1000 – коэффициент массового пересчета;
 V – объем пробы, взятой для определения, см³.

7.4 Значение содержания свободной углекислоты, y , мг/дм³, вычисляют по формуле:

$$y = 44 \cdot (C_{ob} - C_{cs} - C_{chnk}),$$

где 44 – коэффициент пересчета.

7.5 При необходимости проверки приемлемости результатов измерения в условиях повторяемости (например, по требованию заказчика или в случае анализа сложных проб) получают два результата измерений содержания свободной углекислоты в пробах природных и питьевых вод по разделу 6 в условиях повторяемости.

Проверяют приемлемость результатов измерений, сравнивая расхождение между ними с пределом повторяемости (τ для $n = 2$, таблица 2). Если полученное значение расхождения не превышает предела повторяемости, то за результат измерений содержания свободной углекислоты в пробе принимают среднее из двух полученных значений. В противном случае процедуру повторяют.

9 Оформление и представление результатов измерений

Результаты измерений содержания свободной углекислоты в анализируемой пробе в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$y \pm U, \text{ мг/дм}^3,$$

где U – расширенная неопределенность, вычисленная по формуле:

$$U = \left[\frac{U(y)}{y} \right] \cdot 0,01 \cdot y,$$

где $\frac{U(y)}{y}$ – значение расширенной неопределенности в относительных единицах из таблицы 1.

10 Неопределенность измерений

Настоящая методика выполнения измерений обеспечивает получение результатов с расширенной неопределенностью, значения которой приведены в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, $y, \text{ мг/дм}^3$	Суммарная стандартная неопределенность, $\frac{u_e(y)}{y}, \%$	Расширенная неопределенность, $k = 2$, $\pm \frac{U(y)}{y}, \%$
от 5 до 300 включ.	10	20

11 Контроль качества результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости. Для этого используют приведенные к среднему значению результатов анализа значения расхождений (w') полученных результатов единичных измерений c_1 и c_2 , которые сравнивают с рассчитанными при построении контрольных карт пределами предупреждения и действия

$$\begin{aligned} w' &\leq UCL \\ w' &= |c_1 - c_2| / y \\ y &= 0,5 (c_1 + c_2), \end{aligned}$$

где UCL – пределы действия, $UCL_D = 3,686 \sigma$, или

предупреждения, $UCL_{Pi} = 2,834 \sigma$,

где σ – стандартное отклонение повторяемости результатов для значения y численно равного 1. Значение стандартного отклонения повторяемости приведено в таблице 2.

Таблица 2

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, мг/дм^3	Стандартное отклонение повторяемости, $\sigma, \%$	Предел повторяемости, $g, \% (n = 2)$
от 5 до 300 включ.	9	25

Пример. За три дня получены результаты параллельных определений: 5,2 и 6,3 мг/дм³; 23 и 25 мг/дм³; 34 и 36 мг/дм³.

$$\begin{aligned} \text{Рассчитывают расхождения: } w_1' &= |5,2 - 6,3| / 0,5 \cdot (5,2 + 6,3) = 0,19 \\ w_2' &= |23 - 25| / 0,5 \cdot (23 + 25) = 0,08 \\ w_3' &= |34 - 36| / 0,5 \cdot (34 + 36) = 0,06 \end{aligned}$$

Значения расхождений наносят на контрольную карту.

Для расчета UCL_{Π} и UCL_{Δ} из таблицы 2 берут $\sigma_r = 9\%$.

Расчет $UCL_{\Pi} = 2,834 \cdot 0,09 = 0,26$; $UCL_{\Delta} = 3,686 \cdot 0,09 = 0,33$, где 0,09 – абсолютное значение $\sigma_r = 9\%$ для $y = 1$.

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

Периодичность проведения контроля стабильности результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с документами по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа.

После внедрения МВИ в практику работы лаборатории при необходимости проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, проводят межлабораторные сравнительные испытания с использованием данной методики для оценки стандартного отклонения воспроизводимости. Для расчета стандартного отклонения воспроизводимости используют ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002, пункт 7.4. Проверку приемлемости результатов измерений в условиях воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, пункт 5.3.

12 Требования безопасности

При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007 и ГОСТ 12.4.021.

При работе с электроустановками должны соблюдаться требования по электробезопасности по ГОСТ 12.1.019.

Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

Исполнители должны быть проинструктированы о мерах безопасности при работе с нагревательными приборами. Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.004.

13 Требования к квалификации оператора

Измерения по методике может выполнять лаборант, имеющий навыки работы в химической лаборатории и освоивший данную методику.

14 Условия выполнения измерений

При подготовке к выполнению измерений и при их проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководстве по эксплуатации или паспортах средств измерений и вспомогательных устройств. Измерение объема воды производится при температуре от 15 до 25 °C.

Приложение А
(информационное)

Соотношения форм производных угольной кислоты от pH воды.

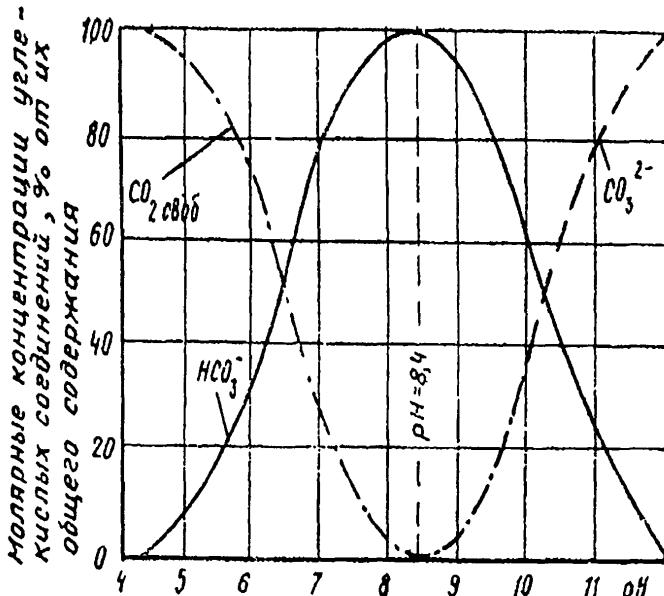
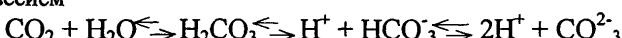


Рис. 22. Соотношения CO_3^{2-} , HCO_3^- и CO_3^{2-} в зависимости от pH воды

Рисунок 1А
 Соотношения форм производных угольной кислоты от pH воды.

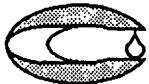
В зависимости от pH воды углекислота встречается в ней в свободном состоянии в виде углекислого газа CO_2 , в виде бикарбонат-ионов HCO_3^- и карбонат-ионов CO_3^{2-} . При pH < 4,0 бикарбонат-ионы в воде отсутствуют и вся углекислота находится в виде углекислого газа. При pH 8,4 в воде содержатся почти одни ионы HCO_3^- и при pH выше 10,5-только ионы CO_3^{2-} .

Находящиеся в воде ионы HCO_3^- , CO_3^{2-} и углекислый газ связаны углекислотным равновесием



Часть свободной углекислоты, находящаяся в равновесии с бикарбонатами, называется равновесной. Она как бы связана с бикарбонатами и поэтому не вступает в химические реакции. Избыточная свободная (или иначе агрессивная) углекислота в отличие от равновесной является очень активной и реакционно-способной.

В водах открытых водоемов вследствие низкого содержания углекислоты в воздухе наличие агрессивной углекислоты маловероятно. В подземных водах содержание агрессивной углекислоты иногда бывает довольно значительным.



Центр Исследования и Контроля Воды
аккредитован в Системе аккредитации аналитических лабораторий (центров)
Госстандара России, № Госреестра РОСС RU.0001.510045
Метрологическая служба аккредитована на право аттестации методик выполнения измерений и
проведения метрологической экспертизы документов, в том числе применяемых в сферах распро-
странения государственного метрологического контроля и надзора,
№ Госреестра 01.00031-2002

195009, Санкт-Петербург, ул. Комсомола, 9
Факс (812) 542-72-38

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 070094
о метрологической аттестации
методики выполнения измерений содержания свободной углекислоты
в пробах питьевых и природных вод

ЦВ 1.01.17-2004

Методика выполнения измерений содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод,

разработанная Центром исследования и контроля воды,

регламентированная в документе:

«Качество воды. Методика выполнения измерений содержания свободной углекислоты в пробах питьевых и природных вод. Титриметрический метод. ЦВ 1.01.17-2004»
аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментального исследования МВИ и метрологической экспертизы материалов по ее разработке.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Диапазон измерений содержания свободной углекислоты, y , мг/дм ³	Суммарная стандартная неопределенность, $\frac{u_c(y)}{y}$, %	Расширенная неопределенность, вычисленная с применением коэффициента охвата $k = 2$, $\pm \frac{U(y)}{y}$, %
от 5 до 300 включ.	10	20

Дата выдачи свидетельства 22 октября 2004 года

Директор

Н.П. Ушаков

