МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.10.742–
2018

ОБЪЕМНАЯ ДОЛЯ СЕРОВОДОРОДА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Методика измерений йодометрическим методом

Москва
2018

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.742–2018

ОБЪЕМНАЯ ДОЛЯ СЕРОВОДОРОДА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Методика измерений йодометрическим методом

Москва
2018

Предисловие

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

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

3 СОГЛАСОВАН с Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ Росгидромета 13.03.2018, с Федеральным государственным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун (ФГБУ «НПО «Тайфун») 30.01.2018

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 14.03.2018

5 ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 17.04.2018 № 160

6 Методика измерений АТТЕСТОВАНА ФГУП «ВНИИМС» Свидетельство от 02.10.2017 № 103-187/RA.RU.311787-2016/2017

7 Методика измерений ЗАРЕГИСТРИРОВАНА В Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под № ФР.1.31.2017.27541

8 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 30.03.2018 за номером РД 52.10.742–2018

9 ВЗАМЕН РД 52.10.742–2010 «Объемная концентрация сероводорода в морской воде. Методика измерений йодометрическим методом»

10 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2022 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 5 лет

Главный метролог ФГБУ "ГОИН" А.А.Палей

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности и её составляющих 4
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы 4
5 Метод измерений 7
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Условия выполнения измерений 8
9 Отбор и хранение проб 8
10 Подготовка к выполнению измерений 9
11 Выполнение измерений 14
12 Вычисление результатов измерений 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
Библиография 18

Введение

Сероводород и сернистые соединения, сульфиды и другие восстановленные формы серы не являются типичными и постоянными компонентами морских вод. Источник сероводорода в море, как правило, имеет биохимическое происхождение. В анаэробных условиях обитающие в большом количестве в глубинах моря особые серобактерии разлагают останки животных и растений на ряд простых химических соединений, которые вступают во взаимодействие с солями морской воды. При этом происходит восстановление сульфатов морской воды, и в результате этой реакции образуется свободный сероводород. Сероводород присутствует в морской воде в виде растворенной, слабодиссоциированной сероводородной кислоты H_2S, а также в виде гидросульфидного HS^- и сульфидного S^{2-} ионов.

Обычно в водах сероводород не содержится или же присутствует в незначительных количествах в придонных слоях, главным образом в зимний период, когда затруднены аэрация и ветровое перемешивание водных масс.

При определенных условиях области с достаточно высоким содержанием сероводорода могут временами образовываться даже на небольших глубинах.

Классическим примером морского бассейна с высоким содержанием сероводорода является Черное море, где лишь верхний сравнительно тонкий поверхностный слой свободен от сероводорода.

Сероводород есть не только в Черном море. Значительные его количества обнаружены в Средиземном море, в Индийском океане, в некоторых районах Азовского моря, в глубоководных частях Каспийского и Балтийского морей, а также в других районах, где затруднен вертикальный водообмен.

Поскольку даже временное накопление сероводорода и сернистых соединений в море имеет существенное значение как показатель загрязнения вод и возможности возникновения заморов морской фауны, наблюдения за его появлением совершенно необходимы при изучении гидрохимического режима моря.

Используемый в настоящее время в практике морских исследований метод определения растворенного сероводорода позволяет определить суммарное содержание сернистых соединений [1], выражаемое в соответствии с ГОСТ 8.417-2002 в промилле, ‰.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ОБЪЕМНАЯ ДОЛЯ СЕРОВОДОРОДА В МОРСКОЙ ВОДЕ

Методика измерений йодометрическим методом

Дата введения – 2019-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методику) объемной доли сероводорода в пробах морской воды йодометрическим методом в диапазоне измерений от 2,0 до 16,0 ‰ (от 2,0 до 16,0 $см^3/дм^3$).

1.2 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 нормативные документы:

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин

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 61-75 Реактивы. Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 1027-67 Реактивы. Свинец (II) уксуснокислый 3-водный. Технические условия

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4159-79 Реактивы. Йод. Технические условия

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

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4220-75 Реактивы. Калий двухромовокислый. Технические условия

ГОСТ 4232-74 Реактивы. Калий йодистый. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10163-76 Реактивы. Крахмал растворимый. Технические условия

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

ГОСТ 20015-88 Хлороформ. Технические условия

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

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

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

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

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть1. Общие требования

ГОСТ 29251-92 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть1. 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 55878-2013 Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.

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

РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Примечание - При пользовании настоящим руководящим документом следует проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», опубликованному по состоянию на 1 января текущего года и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году.

Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применимо в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Приписанные характеристики погрешности и её составляющих

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений при доверительной вероятности P=0,95 не превышают значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Диапазон измерений объёмной доли в пробах морской воды ‰ ($см^3/дм^3$)	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, ‰ ($см^3/дм^3$)	Предел повторяемости r, ‰ ($см^3/дм^3$)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, ‰ ($см^3/дм^3$)	Предел воспроизводимости R, ‰ ($см^3/дм^3$)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) ±Δ, ‰ ($см^3/дм^3$)
От 2,0 до 16,0 включ.	$0,01V_x$	$0,03V_x$	$0,03V_x+0,1$	$0,08V_x+0,3$	$0,06V_x+0,2$

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

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

– весы утвержденного типа, поверенные в установленном порядке, с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,02 мг;

– весы неавтоматического действия высокого класса точности и значением поверочного деления e=0,01 г по ГОСТ Р 53228;

– бюретки по ГОСТ 29251, 1-го типа, 2-го класса точности, вместимостью 25 $см^3$, с ценой деления 0,1 $см^3$ – 1 шт., вместимостью 10 $см^3$, с ценой деления 0,05 $см^3$ – 1 шт.;

– дозатор лабораторный по ГОСТ 28311 переменного объема, с наконечниками 1–5 $см^3$ или пипетки по ГОСТ 29227 градуированные,

исполнения 1, 2-го класса точности, вместимостью 1 $см^3$ – 1 шт., 2 $см^3$ – 1шт., 5 $см^3$ – 1 шт.;

– пипетка с одной отметкой по ГОСТ 29169, исполнения 1а, не ниже 2-го класса точности, вместимостью 50 $см^3$ – 1 шт.,10 $см^3$ – 2 шт.;

– колбы мерные по ГОСТ 1770, исполнения 2, не ниже 2-го класса точности, вместимостью 250 $см^3$ – 10–15 шт., 500 $см^3$ – 4 шт., 1000 $см^3$ – 2 шт.; - колбы конические по ГОСТ 25336, вместимостью 250 $см^3$ – 3 шт.;

– колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336, исполнение 1, вместимостью 250– 500 $см^3$;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770, исполнения 1, 2-го класса точности, вместимостью 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 2 шт; - стаканы по ГОСТ 25336, вместимостью 100 $см^3$ – 3 шт., 600 $см^3$ – 1 шт.;

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

– воронка типа В диаметром 7–10 см по ГОСТ 25336;

– воронка Бюхнера 1 или 2 по ГОСТ 9147;

– трубка ТХ–П к эксикатору 2-190 по ГОСТ 25336;

– эксикатор 2-190 по ГОСТ 25336;

– палочка стеклянная;

– трубка резиновая длиной 20–25 см, со стеклянным наконечником длиной 10 см;

– аквадистиллятор;

– шкаф сушильный общелабораторного назначения;

– электроплитка по ГОСТ 14919, с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

– калий йодистый по ГОСТ 4232, х.ч.;

– калий двухромовокислый, стандарт-титр молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 [2] или калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220, х.ч.;

– йод кристаллический по ГОСТ 4159, ч.;

– кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч.;

– кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.;

– натрий углекислый кислый (натрия бикарбонат) по ГОСТ 4201, ч.д.а.;

– крахмал растворимый по ГОСТ 10163, ч.д.а.;

– натрий серноватистокислый, стандарт-титр молярной концентрацией 0,1 моль/ дм^3 [2] или натрий серноватистокислый 5-водный (натрия тиосульфат) по ГОСТ 27068, ч.д.а.;

– хлороформ по ГОСТ 20015, очищенный;

– спирт этиловый по ГОСТ Р 55878;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709;

– бумага индикаторная свинцовая [3] или свинец (II) уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 1027, ч.д.а. и уксусная кислота по ГОСТ 61, х.ч. ледяная;

– фильтры обеззоленные «белая лента» и «синяя лента» [4];

– фильтровальная бумага по ГОСТ 12026 (10.1.1).

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативной и технической документации, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Метод основан на окислении сероводорода и его ассоциатов в кислой среде йодом, взятым в избыточном количестве. Количество йода, израсходованного на окисление сероводорода, определяют по разности путем обратного титрования оставшегося йода раствором тиосульфата [5].

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений сероводорода в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и в правилах [6].

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

6.3 Значение массовой концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать значений предельно допустимых концентраций, установленных ГОСТ 12.1.005.

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

6.5 Отработанные растворы кислот и гидроокисей сливают в канализацию после нейтрализации.

7 Требования к квалификации операторов

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

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха, °С .....(22±5);
- атмосферное давление, кПа.....от 84.0 до106,7;
- влажность воздуха, % при 25 °С не более.....80;
- напряжение в сети, В.....(220±10);
- частота переменного тока, Гц.....(50±1).

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб морской воды 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.

Перед отбором пробы морской воды и дальнейшей ее обработкой необходимо убедиться в наличии сероводорода в исследуемой пробе путем качественной реакции на сероводород.

Качественная реакция на сероводород производится сразу после подъема батометра. Для этого в колбу, заполненную на ¾ исследуемой морской водой, между пробкой и горловиной зажимают полоску свинцовой, индикаторной бумаги, смоченной дистиллированной водой. Потемнение бумаги указывает на присутствие свободного сероводорода.

Примечание – При отсутствии свинцовой индикаторной бумаги полоску фильтровальной бумаги «белая лента» смачивают 3 % раствором уксуснокислого свинца (10.1.3) и используют для качественной реакции на сероводород.

При фиксации наличия сероводорода как можно быстрее приступают к отбору пробы морской воды.

Пробы морской воды для определения сероводорода отбирают после взятия проб для определения содержания кислорода. Отбирают

не менее двух рабочих проб и одну контрольную пробу. Для отбора пробы резиновую трубку длиной 20–25 см со стеклянным наконечником длиной 10 см надевают на кран батометра и промывают морской водой. При переливе из другого пробоотборника пользуются сифоном (резиновой трубкой с двумя стеклянными наконечниками), погруженным примерно до половины высоты водного столба пробоотборника.

Для отбора пробы морской воды в предварительно подготовленную в соответствии с 10.4 мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ опускают стеклянный наконечник до дна колбы. По мере заполнения колбы морской водой трубку постепенно поднимают. Колбу заполняют до метки. После заполнения колбу закрывают пробкой. Жидкость в колбе должна сохранить желтый цвет йода; полное обесцвечивание жидкости по заполнении колбы указывает на недостаточное количество йода, взятого для определения. В этом случае проба должна быть взята повторно с большим количеством раствора йода в пробе.

Примечание – Для проб вод Черного моря отобранных с глубин более 1000 м прибавляют 15 или 20 $см^3$ раствора йода в йодистом калии. В этом случае при определении соотношения «*m*» по 10.3 используют соответственно 15 или 20 $см^3$ йодистого калия.

Отбирают не менее двух рабочих проб.

Примечание – При планировании проведения внутрилабораторного контроля, необходимо отобрать дополнительно не менее двух контрольных проб.

Определение сероводорода проводят в течение часа после взятия пробы.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор йодистого калия

Йодистый калий предварительно необходимо очистить от свободного йода, для чего его промывают охлажденным этиловым спиртом на воронке Бюхнера при перемешивании стеклянной палочкой до появления почти бесцветной порции промывного спирта. Промытую соль сушат в темноте между листами фильтровальной бумаги в течение суток и хранят в хорошо закрытых банках из темного стекла. Затем готовят раствор соли путем растворения 40 г йодистого калия в 50 $см^3$ дистиллированной воды в стакане вместимостью 100 $см^3$.

10.1.2 Раствор йода в йодистом калии молярной концентрацией 0,02 моль/$дм^3$

В раствор йодистого калия, полученный по 10.1.1, добавляют 2,54 г кристаллического йода. После растворения кристаллов йода, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимость 1000$см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки.

Раствор йода хранят в склянке оранжевого стекла или оклеенной черной фотографической бумагой, с хорошо притертой пробкой Применение склянок с резиновыми пробками для хранения раствора йода не допускается.

10.1.3 Раствор уксуснокислого свинца 3 %-ный

Для приготовления раствора в 97 $см^3$ дистиллированной воды добавляют 2–3 капли уксусной кислоты и 3 г уксуснокислого свинца.

10.1.4 Раствор крахмала 0,5 %-ный

Для приготовления раствора крахмала 0,5 г крахмала взбалтывают с 15–20 $см^3$ дистиллированной воды. Суспензию постепенно приливают к 80–85 $см^3$ кипящей дистиллированной воды и кипятят еще 2–3 мин.

После охлаждения консервируют добавлением 2–3 капель хлороформа. Раствор хранят в холодильнике и используют до помутнения.

10.1.5 Раствор калия двухромовокислого молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3

Стандарт-титр калия двухромовокислого молярной концентрацией 0.1 моль/дм^3 растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 см^3. затем пипеткой с одной меткой отбирают 50 см^3 полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора навеску калия двухромовокислого ($K_2Cr_2O_7$) массой 0,4904 г, предварительно высушенную в сушильном шкафу при 105 С в течение 1–2 ч, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 500 см^3, растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора до метки на колбе. Хранят в склянке с притертой пробкой в темном месте не более 6 мес.

10.1.6 Раствор соляной кислоты 1:1

Готовят смешением одного объема концентрированной соляной кислоты с равным объемом дистиллированной воды.

10.1.7 Навески бикарбоната натрия

Навески готовят заблаговременно взвешиванием 0,2 г соли. Навески бикарбоната натрия хранят в конвертиках из кальки.

10.1.8 Раствор натрия серноватистокислого (натрия тиосульфата) молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3

Стандарт-титр натрия серноватистокислого молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3 растворяют в дистиллированной воде

свободной от CO_2 в мерной колбе вместимостью 500 см^3, затем отбирают 50 см^3 полученного раствора, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят объем дистиллированной водой до метки и перемешивают.

При приготовлении раствора навеску натрия серноватистокислого ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) массой 5,0 г переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в дистиллированной воде свободной от CO_2 и доводят объем раствора до метки на колбе.

В качестве консерванта к полученному раствору добавляют 3 см^3 хлороформа. Перед определением поправочного коэффициента раствор выдерживают не менее 5 суток. Хранят в склянке из темного стекла, с плотно притертой пробкой. Поправочный коэффициент к концентрации раствора тиосульфата натрия определяют при приготовлении нового реактива и перед серией определений в соответствии с 10.2.

Примечание – Свободную от CO_2 воду готовят кипячением 1,5 дм^3 дистиллированной воды в колбе вместимостью 2 дм^3 в течение часа. Перед использованием вода должна остыть в этой же колбе снабженной хлоркальциевой трубкой заполненной гидроокисью калия или натрия. Используют в день приготовления

10.1.9 Раствор серной кислоты 1:4

Для его приготовления 100 см^3 концентрированной серной кислоты смешивают с 400 см^3 дистиллированной воды.

10.2 Определение поправочного коэффициента к концентрации раствора натрия серноватистокислого (тиосульфата натрия)

В коническую колбу вместимостью 250 см^3 вносят 80–90 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 раствора калия двухромовокислого молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 (10.1.5), добавляют 1 г сухого

йодистого калия (KI) и 10 см^3 раствора серной кислоты (10.1.9). Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия (10.1.8) до появления слабо-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала (10.1.4) и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют титрование и, если расхождение между объемами титранта не более 0,05 см^3, за результат принимают их среднее значение.

В противном случае повторяют титрование до получения результатов, отличающихся не более чем на 0,05 см^3.

Поправочный коэффициент K к концентрации тиосульфата натрия определяют по формуле

$$K = V_k / V_t, \quad (1)$$

где V_k –объем раствора калия двухромовокислого, см^3;

V_t – объем раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, см^3.

10.3 Определение соотношения «*m*» между растворами йода в йодистом калии и натрия серноватистокислого (тиосульфата натрия)

Колбу для определения подготавливают в соответствии с 10.4. После заполнения колбы углекислотой пипеткой с одной меткой отмеривают в колбу 10 см^3 раствора йода в йодистом калии (10.1.2) и сразу же, из промывалки, носик которой опущен до дна колбы, заполняют дистиллированной водой до метки. Колбу закрывают и перемешивают раствор перевертыванием колбы.

Содержимое переливают в коническую колбу вместимостью 250 см^3 и титруют раствором тиосульфата натрия (10.1.8) до появления слабо-желтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала (10.1.4) и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Частью титруемого раствора ополаскивают мерную колбу и снова

сливают в титровальную колбу. Вновь посиневший раствор дотитровывают по капле. За результат принимают отсчет по шкале бюретки. Всё определение повторяют дважды. Соотношение «m» между раствором йода в йодистом калии (10.1.2) и тиосульфата натрия (10.1.8) определяют как среднее арифметическое из двух результатов, если расхождение между ними не превышает 0.05 $см^3$.

10.4 Подготовка колб для отбора проб воды

В чистую, сполоснутую дистиллированной водой мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ добавляют 2 $см^3$ раствора соляной кислоты (10.1.6), затем всыпают 0,2 г бикарбоната натрия (10.1.7). При растворении навески колба наполняется углекислотой, выделившейся при разложении бикарбоната натрия соляной кислотой. После заполнения колб углекислотой пипеткой с одной меткой отмеривают в каждую колбу 10 $см^3$ раствора йода в йодистом калии (10.1.2). Колбы закрывают пробками до наполнения их морской водой. Хранят в защищенном от нагревания и солнечного света месте не более двух часов.

11 Выполнение измерений

Мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, подготовленную по 10.4, наполняют пробой морской воды, отобранной в соответствии с разделом 9, содержимое колбы перемешивают, переливают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и титруют раствором тиосульфата натрия (10.1.8) до появления слабо-желтой окраски. Затем добавляют 1 $см^3$ раствора крахмала (10.1.4) и продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

Во избежание визуальных ошибок крахмал следует добавлять при отчетливом желтом цвете титруемой пробы морской воды. В противном случае проба может быть легко перетитрована.

Проводят анализ двух проб морской воды в условиях повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-1 (пункт 3.14).

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Объёмную долю (эквивалентное содержание) сероводорода V_x, ‰ (см^3/дм^3) в пробах морской воды, вычисляют по формуле

$$V_x = \frac{17 \cdot (m - n) \cdot 0{,}02 \cdot K \cdot 1000}{(V - a) \cdot 1{,}5393}, \quad (2)$$

где 17 – эквивалентная масса сероводорода; кг/моль;

m – соотношение, определяемое по 10.3, см^3;

n – объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование пробы, см^3;

0,02 – молярная концентрация тиосульфата натрия, моль/дм^3;

K – поправочный коэффициент к молярной концентрации тиосульфата натрия, определяемый в соответствии с 10.2;

V – объем колбы с анализируемой пробой морской воды, см^3;

a – объем добавленных в колбу реактивов: раствора йода в йодистом калии и соляной кислоты (10.4), см^3;

1,5393 – масса 1 м^3 сероводорода при 0 °С и давлении 1 атм. (состояние идеального газа), кг/м^3

За окончательный результат принимают среднее арифметическое из двух результатов измерений объемной доли (содержания) сероводорода в пробах морской воды, выполненных в условиях повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-1 (пункт 3.14), если абсолютная величина разности между ними не превышает значения предела повторяемости r при P=0,95, приведенного в таблице 1.

12.2 Результаты измерений объемной доли (содержания) сероводорода в морской воде в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде:

$$\bar{V}x \pm \Delta,\ ‰\ (см^3/дм^3)\ (P = 0,95), \qquad (3)$$

где Δ – значение границ абсолютной погрешности измерений объемной доли (содержания) сероводорода, приведенное в таблице 1, ‰ ($см^3/дм^3$).

Примечание – В случае, если в результате измерений объемной доли (содержания) сероводорода получено значение окончательного результата ниже границы диапазона измерений, указывают «менее 2,0 ‰ ($см^3/дм^3$)».

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях повторяемости по ГОСТ Р ИСО 5725-1 (пункт 3.14) при P=0,95 не должно превышать значения предела повторяемости *r*, приведенного в таблице 1.

Если абсолютная величина разности превышает значение предела повторяемости *r* – выполняют титрование контрольной пробы. Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным, если абсолютная величина разности между результатами измерений объёмной доли (содержания) сероводорода в рабочей и контрольной пробах морской воды не превышает значения предела повторяемости *r* при P=0,95, приведенного в таблице 1. При превышении значения предела повторяемости – результаты анализа бракуют, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

13.2 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях воспроизводимости по ГОСТ Р ИСО 5725-1 (пункт 3.18) при P=0,95 не должно превышать значения предела воспроизводимости *R*, приведенного в таблице 1.

При превышении предела воспроизводимости, необходимо выяснить, обусловлено ли расхождение в результатах различием в испытуемых пробах: пробы должны оставаться идентичными во время транспортирования и на протяжении любых интервалов времени, которые могут предшествовать периоду фактического выполнения измерений. Для проверки прецизионности в условиях повторяемости каждая из лабораторий должна следовать процедурам, изложенным по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункт 5.2.2).

13.3 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (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 по ГОСТ Р ИСО 5725-6 (пункты 5.3.3-5.3.4).

Библиография

[1] Методы гидрохимических исследований океана. – М.: Наука, 1978, – С.153-163

[2] ТУ 6–09–2540–87 Стандарт-титры для титриметрии

[3] ТУ 6-09-5593-98 Бумага индикаторная свинцовая

[4] ТУ 6-09-1678-86 Фильтры обеззольные. Технические условия

[5] Chemical methods for use in marine environmental monitoring/IOC, Manuals and guides, № 12. – UNESCO, 1983

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

Ключевые слова: вода морская, объемная концентрация, сероводород, методика измерений, йодометрический метод

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

ВНИИМС

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ФГУП «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-187/RA.RU.311787-2016/2017

Методика измерений «Объемная доля сероводорода в морской воде.
наименование измеряемой величины
Методика измерений йодометрическим 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: «РД 52.10.742-2017
Объёмная доля сероводорода в морской воде.
Методика измерений йодометрическим методом»,
утвержденном в 2017 г. и содержащем 25 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 ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов 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

«02» октября 2017 г.

№ 12066

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.

Диапазон измерений объёмной доли сероводорода в пробах морских вод ‰	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, ‰	Предел повторяемости при P=0,95 r, ‰	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, ‰	Предел воспроизводимости при P=0,95 R, ‰	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) при P=0,95 $\pm\Delta$, ‰
От 2,0 до 16,0 включ.	$0,01V_x$	$0,03V_x$	$0,03V_x+0,1$	$0,08V_x+0,3$	$0,06V_x+0,2$

2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 13 методики измерений «Объемная доля сероводорода в морской воде. Методика измерений йодометрическим методом».

Начальник отдела 103 Б.М. Пашаев

Главный научный сотрудник Ю.Е. Лукашов

Ведущий инженер Ю.И. Яжборовская

gost.e-ecolog.ru