МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.735–2018

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ МОРСКИХ ВОД

Методика измерений потенциометрическим 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 52.10.735–2018

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ МОРСКИХ ВОД

Методика измерений потенциометрическим 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 № 103-186/RA.RU.311787-2016/2017

7 Методика измерений ЗАРЕГИСТРИРОВАНА В Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений под № ФР.1.31.2017.27540

8 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» 30.03.2018 за номером РД 52.10.735–2018

9 ВЗАМЕН РД 52.10.735–2010 «Водородный показатель морских вод. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом»

10 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2022 год

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ – 5 лет

Главный метролог ФГБУ "ГОИН"

А.С.Палей

Содержание

1 Область применения 1

2 Нормативные ссылки 1

3 Приписанные характеристики погрешности и её составляющих 3

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

5 Метод измерений 6

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 7

7 Требования к квалификации операторов 7

8 Требования к условиям измерений 7

9 Требования к отбору и хранению проб 8

10 Подготовка к выполнению измерений 8

11 Порядок выполнения измерений 11

12 Вычисление результатов измерений 12

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 13

Приложение А (справочное) Изменение водородного показателя буферных растворов (рабочих эталонов pH) в зависимости от температуры 15

Приложение Б (справочное) Поправки на давление (В) при анализе проб морской воды, отобранных с глубин 1000 м и более [7] 16

Приложение В (справочное) Примеры расчета pH 17

Библиография 18

Введение

Произведение концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной 10^{-14} при температуре 25 °С. Оно остается неизменным и в присутствии веществ, диссоциирующих с образованием водородных и гидроксильных ионов. Концентрации водородных и гидроксильных ионов равные 10^{-7} моль/дм^3 соответствуют нейтральному состоянию раствора. В кислых растворах концентрация водородных ионов $[H^+]>10^{-7}$ моль/дм^3, а в щелочных $[H^+]<10^{-7}$ моль/дм^3.

Для удобства выражения концентрации водородных ионов используют величину, представляющую собой взятый с обратным знаком десятичный логарифм их концентрации. Эта величина называется «водородным показателем» и обозначается «pH» ($pH = - lg[H^+]$). В кислых растворах pH < 7, а в щелочных pH > 7.

Величина pH является одним из важнейших показателей качества вод и характеризует состояние кислотно-основного равновесия воды. От величины pH зависит развитие и жизнедеятельность водной биоты, формы миграции различных элементов, агрессивное действие воды на вмещающие породы, металлы, бетон.

Значение pH морской воды зависит от ее солевого состава, содержания растворенных газов и органических соединений. Значение pH регулируется углекислотно-карбонатной системой, которая является наиболее сильным буфером морских вод и изменяется в открытом море в сравнительно узком диапазоне 7,7 – 8,6. Однако даже небольшие изменения pH имеют громадное значение для процессов, происходящих в толще морской воды. Величина pH морских вод, подверженных интенсивному загрязнению сточными водами, или в зоне смешения с пресными водами, может изменяться в более широких пределах.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ МОРСКИХ ВОД

Методика измерений потенциометрическим методом

Дата введения – 2019-04-01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) водородного показателя в диапазоне измерений от 4,00 до 9,20 ед. pH в пробах морских вод и вод морских устьев рек (далее – пробах воды) потенциометрическим методом.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.135–2004 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 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

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

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

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

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

ГОСТ 4234–77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 12026–76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

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

ГОСТ 24363–80 Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия

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

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

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 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

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 водородного показателя в пробах морских вод и вод морских устьев рек, ед. pH	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, ед. pH	Предел повторяемости r, ед. pH	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, ед. pH	Предел воспроизводимости R, ед. pH	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) ±Δ, ед.pH
От 4,00 до 9,20 включ.	0,02	0,06	0,04	0,11	0,08

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

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

– pH-метр с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом), диапазоном измерений pH от 0 до 14 и пределами допускаемой абсолютной погрешности ± 0,05 ед. pH, например pH-метр-милливольтметр pH-410;

– 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;

– термометр жидкостный с диапазоном измерений от 0 °С до 100 °С с ценой деления 0,2 °С по ГОСТ 28498;

– колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 500 см^3 – 3 шт., 1000 см^3 – 3 шт. по ГОСТ 1770;

– колба коническая или плоскодонная термостойкая вместимостью 2 дм^3 по ГОСТ 25336;

– колба коническая или плоскодонная вместимостью 1 дм^3 по ГОСТ 25336;

- цилиндры мерные 2 класса точности вместимостью 500 $см^3$ по ГОСТ 1770;
- стаканы вместимостью 100 $см^3$ – 6 шт., 400 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 1 шт. по ГОСТ 25336;
- стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ–19/9 по ГОСТ 25336;
- трубка ТХ–П к эксикатору по ГОСТ 25336;
- воронка В- диаметром 7–8 см по ГОСТ 25336;
- эксикатор 2-190 по ГОСТ 25336;
- сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды, вместимостью 0,5–1,0 $дм^3$ и 50–100 $см^3$;
- промывалка;
- 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:

- стандарт-титры для приготовления буферных растворов 2 разряда – рабочих эталонов pH по ГОСТ 8.135;
- калий фталевокислый кислый ч.д.а. по [1];
- -калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, ч.д.а.;
- натрий фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 11773, ч.д.а.;
- натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199, х.ч.;
- натрий бромистый, ч. по [2];
- калий хлористый по ГОСТ 4234, х.ч.;
- кислота соляная по ГОСТ 3118, ч.д.а.;

- калия гидроокись по ГОСТ 24363, х.ч. или натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х.ч.;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- фильтровальная бумага по ГОСТ 12026.

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 определения величины pH проб воды основан на измерении электродвижущей силы (ЭДС) электродной системы (электрохимической ячейки), состоящей из измерительного электрода и электрода сравнения (или комбинированного электрода) и водного раствора. В качестве измерительного электрода используется стеклянный pH-электрод селективный к ионам водорода. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод.

Потенциометрическому определению pH не мешает окраска исследуемой пробы воды, мутность, присутствие окислителей, восстановителей и повышенное содержание солей для значений солености меньше 35 ‰ [3].

На величину pH большое влияние оказывает температура, а на глубинах более 1000 м также и гидростатическое давление.

Поскольку температура и давление *in situ* (в условиях отбора проб воды) отличаются от условий, при которых проводят измерения pH, нужно учитывать поправки на температуру и давление, приведенные в приложениях А и Б.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений pH соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и в правилах [4].

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2 и 4-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 соляной кислотой руки должны быть защищены резиновыми перчатками, глаза – защитными очками.

6.5 Отработанные растворы кислот сливают в канализацию после нейтрализации раствором соды.

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 Требования к условиям 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 Требования к отбору и хранению проб

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

Для измерения pH пробу воды из пробоотборного устройства отбирают непосредственно после отбора проб для определения растворенного кислорода и сероводорода. Пробу наливают в предварительно дважды промытые исследуемой водой пронумерованные стаканчики и сразу же определяют pH. Если измерение pH нельзя провести немедленно, пробу отбирают в полиэтиленовый сосуд вместимостью 50-100 $см^3$, заполняя его до краев, и герметично закрывают. До начала анализа пробы хранят в холодильнике не более 2 ч.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов для градуировки pH-метра

10.1.1 Дистиллированная вода, свободная от CO_2

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.

10.1.2 Насыщенный раствор хлористого калия

60 г хлористого калия растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды при (50-60) °С, охлаждают раствор до комнатной температуры (раздел 8) и декантируют с осадка. Используют для заполнения вспомогательного (хлорсеребряного) электрода.

10.1.3 Буферные растворы из стандарт-титров (рабочие эталоны pH 2-го разряда)

Буферные растворы, имеющие значения pH 4,01; 6,86; 9,18 готовят в соответствии с инструкцией по применению стандарт-титров на дистиллированной воде свободной от CO_2. Приведенные значения pH справедливы при температуре 25 °С. Для других температур они приведены в таблице А.1 (приложение А).

При отсутствии стандарт-титров буферные растворы готовят в соответствии с 10.1.4 - 10.1.6.

10.1.4 Буферный раствор с pH 4,01

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 5,060 г предварительно высушенного при 110 °С до постоянной массы калия фталевокислого, растворяют и доводят объем до метки дистиллированной водой свободной от CO_2. При 25 °С этот раствор имеет pH 4,01.

10.1.5 Буферный раствор с pH 6,86

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 0,694 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 0,767 г натрия фосфорнокислого, растворяют в свободной от CO_2 дистиллированной воде и доводят объем до метки той же водой. При 25 °С этот раствор имеет pH 6,86.

10.1.6 Буферный раствор с pH 9,18

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ количественно переносят 1,903 г натрия тетраборнокислого 10-водного, предварительно выдержанного в течение нескольких суток в эксикаторе над бромидом натрия, растворяют в свободной от CO_2 дистиллированной воде и

доводят объем до метки той же водой. При 25 °С этот раствор имеет pH 9,18.

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

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

К 500 см^3 дистиллированной воды приливают 4,4 см^3 концентрированной соляной кислоты и перемешивают. При хранении в закрытой посуде раствор устойчив.

10.2 Подготовка приборов, измерительного и вспомогательного электродов к работе, градуировка

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

Проверку стабильности работы pH-метра (стабильности градуировки) необходимо проводить в начале и в конце каждой серии измерений при температуре пробы воды 25 °С по буферным растворам, указанным в паспорте на прибор. Новая градуировка осуществляется в случае отрицательных результатов проверки, серия проб бракуется и проводятся новые измерения. Если градуировка проводится при иной температуре, нужно учитывать значения pH буферных растворов в соответствии с данными таблицы А.1 (приложение А).

Если в паспорте на прибор не указано иначе, то минимальное количество буферных растворов и их номинальные значения, необходимые для градуировки pH-метра, приведены в 10.1.

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Измерение pH следует проводить при постоянной контролируемой температуре, близкой к температуре градуировки прибора (10.2), для чего пробы оставляют в темном месте, пока температура каждой из них не станет постоянной и равной температуре окружающей среды. Контролем служит проба с минимальной температурой. В склянку с контрольной пробой помещают термометр, по показаниям которого следят за достижением заданной температуры.

Температуру пробы также следует контролировать при выполнении измерений, если pH-метр не снабжен термокомпенсатором.

Электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, удаляют остатки воды, промокая их фильтровальной бумагой, опускают в анализируемую пробу, и через 1–3 мин (после установления постоянного значения) записывают показания прибора. Измерение проводят не менее двух раз, повторное измерение через 1 мин.

При выполнении измерений при температуре, отличающейся от 25 °С (или от иной температуры при которой проводилась градуировка) более чем на ±5 °С, следует проводить ручную компенсацию температуры в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Между измерениями электроды следует оставлять в дистиллированной воде, а при более длительном хранении в растворе соляной кислоты (HCl) молярной концентрацией 0,1 моль/дм^3.

11.2 За величину $pH_{изм}$ принимают показания, считываемые с табло прибора. Результатом измерений является среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, 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*, определяемого по формуле:

$$r = 2{,}77\ \sigma_r, \qquad (1)$$

где σ_r – показатель повторяемости по таблице 1, ед. pH

11.3 Если расхождение превышает предел повторяемости, выясняют причины превышения предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Водородный показатель $pH_{in\ situ}$ анализируемой пробы воды рассчитывается по формуле:

$$pH_{in\ situ} = pH_{изм} + k\ (t_1 - t_2), \qquad (2)$$

где $pH_{изм}$ – среднее арифметическое значение измерения двух результатов измерений pH, полученных в условиях повторяемости, ед.pH;

t_1 – температура анализируемой пробы воды в момент измерения, °C;

t_2 – температура пробы воды *in situ* (в условиях отбора проб воды), °C;

k – температурный коэффициент, равный 0,0114 ед. pH/°C при давлении 1 атм [3], [4].

Формула (2) справедлива для всех значений солености и температуры для глубин не более 1000 м, где влияние гидростатического давления находится в пределах погрешности измерения pH.

На глубинах более 1000 м необходимо вводить поправки Δ_{pH} на гидростатическое давление, и в этих случаях формула (2) принимает вид:

$$pH_{in\ situ} = pH_{изм} + k\ (t_1 - t_2) - \Delta_{pH}, \quad (3)$$

Поправка Δ_{pH} рассчитывается по формуле

$$\Delta_{pH} = B \cdot Z, \quad (4)$$

где B – поправка на давление, определяемая по таблице Б.1 (приложение Б);

Z – глубина отбора пробы, м.

Примеры расчета pH приведены в приложении В.

За результат измерений водородного показателя в диапазоне измерений от 4,10 до 9,20 ед. pH в пробах морских вод и вод морских устьев рек принимают значение $pH_{in\ situ}$, определяемое по формулам (2) или (3).

12.2 Результат измерений водородного показателя в документах представляют в виде:

$$pH \pm \Delta, \quad \text{при } P = 0{,}95; \quad (5)$$

где pH – значение $pH_{in\ situ}$;

$\pm \Delta$ – границы абсолютной погрешности измерений (таблица 1).

Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границ абсолютной погрешности.

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, то 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 быть идентичными при их рассылке в лаборатории (или анализе в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности), 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).

Приложение А

(справочное)

Изменение водородного показателя буферных растворов (рабочих эталонов pH) в зависимости от температуры

Таблица А.1

Температура, °С	Водородный показатель буферных растворов, ед. pH		
5	4,01	6,95	9,39
10	4,00	6,92	9,33
15	4,00	6,90	9,27
20	4,00	6,88	9,22
25	**4,01**	**6,86**	**9,18**
30	4,01	6,84	9,14
35	4,02	6,84	9,10
40	4,03	6,84	9,07

Приложение Б

(справочное)

Поправки на давление (В) при анализе проб морской воды, отобранных с глубин 1000 м и более [7]

Таблица Б.1

$pH_{изм.}$	В	$pH_{изм.}$	В
7,5	$35 \cdot 10^{-6}$	8,0	$22 \cdot 10^{-6}$
7,6	$31 \cdot 10^{-6}$	8,1	$21 \cdot 10^{-6}$
7,7	$28 \cdot 10^{-6}$	8,2	$20 \cdot 10^{-6}$
7,8	$25 \cdot 10^{-6}$	8,3	$20 \cdot 10^{-6}$

Приложение В

(справочное)

Примеры расчета pH

В.1 Пример 1

Проба морской воды имеет pH = 7,95 при t_1 = 25 °С и t_2 = 5 °С на горизонте
80 м.

$pH_{in\ situ}$ = 7,95 + 0,0114 (25 – 5) = 8,18.

В.2 Пример 2

Проба морской воды имеет pH = 7,78 при t_1 = 25 °С и t_2 = 1,86 °С на горизонте 7200 м.

$pH_{in\ situ}$ = 7,78 +0,0114·(25 – 1,86) - $25 \cdot 10^{-6} \cdot 7200$ = 7,86.

Библиография

[1] ТУ 6–09–4433–77 Калий фталевокислый кислый

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

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

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

[5] Standart chemical methods for marine environmental monitoring, Reference methods for marine pollution studies No. 50. – UNEP, 1991

[6] Helcom Combine manual, Part B, Annex B15, 2008

[7] Руководство по химическому анализу морских вод РД 52.10.243-92. – С.46

Ключевые слова: воды морские, водородный показатель, методика измерений, потенциометрический 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

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

ФГУП «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»

СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-186/RA.RU.311787-2016/2017

Методика измерений «Водородный показатель морских вод.
(наименование или краткое описание)
Методика измерений потенциометрическим 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 52.10.735-2017
Водородный показатель морских вод.
Методика измерений потенциометрическим методом»,
утвержденном в 2017 г. и содержащем 24 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
(виды работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений,
исследований методики измерений
наименование или краткое описание исследований: Методика измерений, др. виды работ)

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям в области применения метрологическим характеристикам, приведенным на оборотной стороне настоящего свидетельства

Первый заместитель директора по науке Ф.В. Булыгин

Начальник отдела 103 Б.М. Панкин

«02» октября 2017 г.

М.п. 12082

Результаты метрологической аттестации

1. Значения приписанных характеристик погрешности

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

Диапазон измерений водородного показателя в пробах морских вод и вод морских устьев рек. pH	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, pH	Предел повторяемости при P=0,95 r, pH	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, pH	Предел воспроизводимости при P=0,95 R, pH	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) при P=0,95 $\pm\Delta$, pH
От 4,00 до 9,20 включ.	0,02	0,06	0,04	0,11	0,08

2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 13 методики измерений «Водородный показатель морских вод. Методика измерений потенциометрическим методом».

Начальник отдела 103 — Б.М. Пашаев

Главный научный сотрудник — Ю.Е. Лукашов

Ведущий инженер — Ю.И. Якборовская

gost.e-ecolog.ru