МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.737–2010

ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МОРСКИХ ВОДАХ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА

Методика измерений йодометрическим методом

Москва
2010

gost.e-ecolog.ru

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.737–2010

ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МОРСКИХ ВОДАХ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА

Методика измерений йодометрическим методом

Москва

2010

Предисловие

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

2 РАЗРАБОТЧИКИ Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, Е.М. Ульянова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА Росгидромета 01.11.2010 г., ГУ «НПО «Тайфун» 15.10.2010 г.

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ № 18.9 – 2010 выдано 07.06.2010 ГУ «НПО «Тайфун»

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10.737–2010 от 15.11.2010 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Растворенный кислород в присутствии сероводорода» (С. 55–58)

© ФГУ «ГОИН», 2010

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
5 Метод измерений 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 6
7 Требования к квалификации операторов 7
8 Требования к условиям измерений 7
9 Требования к отбору и хранению проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 9
11 Порядок выполнения измерений 14
12 Вычисление результатов измерений 15
13 Контроль качества результатов измерений 16
Библиография 19

Введение

Растворенный в морской воде кислород определяет кислородный режим водных объектов и является одним из важнейших биохимических показателей состояния морской среды. Он обеспечивает существование водных организмов и определяет интенсивность окислительных процессов в морях и океанах. Источниками поступления кислорода в поверхностный слой воды являются абсорбция его из атмосферы и продуцирование в результате фотосинтетической деятельности морских растительных организмов.

Растворенный кислород проникает в глубинные слои исключительно за счет вертикальных циркуляции и течений. В некоторых случаях, например, при нарушении вертикальной циркуляции или наличии большого количества легко окисляющихся органических веществ, концентрация растворенного кислорода может снизиться до нуля. В таких условиях начинают протекать восстановительные процессы с образованием сероводорода, как это, например, имеет место в Черном море на глубинах более 200 м.

В природных условиях нет четкой границы между слоями, содержащими растворенный кислород и слоями, содержащими растворенный сероводород. Восстановительные процессы, продуцирующие образование сероводорода, начинаются, когда растворенный кислород присутствует еще в заметных количествах.

В присутствии сероводорода стандартный йодометрический метод определения кислорода дает значительные погрешности вследствие того, что присутствующий сероводород вступает во взаимодействие с йодом. Для исключения влияние сероводорода в пробу морской воды добавляют хлорную ртуть.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МОРСКИХ ВОДАХ В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА
Методика измерений йодометрическим методом

Дата введения – 2011–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) объемной концентрации растворенного кислорода в пробах морских вод, содержащих сероводород, йодометрическим методом в диапазоне от 0,1 до 4,0 $см^3/дм^3$.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны;

ГОСТ 12.1.007–76 ССБТ. 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 Р 51592–2000 Вода. Общие требования к отбору проб

РМГ 76–2004 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

СП 4607–88 Санитарные правила при работе с ртутью, ее соединениями и приборами с ртутным заполнением

Примечание – Ссылки на остальные стандарты и технические документы приведены в разделе 4.

3 Требования к показателям точности измерений

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерений с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений объемной концентрации кислорода в присутствии сероводорода, V_x, см^3/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, см^3/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, см^3/дм^3	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, см^3/дм^3
От 0,10 до 4,00 включ.	0,02 V_x	0,04 V_x	0,08 V_x

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

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

– весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 200 г и пределом допускаемой погрешности ±10 мг;

– весы лабораторные по ГОСТ 53228–2008, среднего класса точности, с пределом взвешивания 200 г;

– бюретка по ГОСТ 29251–91, 2-го класса точности, вместимостью 10 $см^3$ – 1 шт. и 5 $см^3$ – 1 шт.;

– дозатор лабораторный по ГОСТ 28311–89, переменного объема, с наконечниками 1–5 $см^3$ или пипетки градуированные по ГОСТ 29227–91, 2-го класса точности, вместимостью 1 $см^3$ – 3 шт., 2 $см^3$ – 1шт., 5 $см^3$ – 1 шт.;

– пипетка с одной отметкой по ГОСТ 29169–91, не ниже 2-го класса точности, вместимостью 10 $см^3$ – 2 шт.;

– колбы мерные по ГОСТ 1770–74, не ниже 2-го класса точности, вместимостью 500 $см^3$ – 3 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.;

– колба коническая термостойкая по ГОСТ 25336–82, вместимостью 2 $дм^3$;

– колбы конические по ГОСТ 25336–82, вместимостью 250 $см^3$ – 3 шт.;

– склянки с узким горлом по ТУ 10–09–203–86, вместимостью 100–125 $см^3$ с притертыми пробками (кислородные склянки);

– колба с тубусом (Бунзена) по ГОСТ 25336–82, вместимостью 250–500 $см^3$;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74, вместимостью 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 1 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.;

– стаканы по ГОСТ 25336–82, вместимостью 100 $см^3$ – 2 шт., 600 $см^3$ – 3 шт., 1000 $см^3$ – 1 шт.;

– стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336–82, типа СВ–19/9;

– стакан фарфоровый по ГОСТ 9147–80, вместимостью 600 $см^3$;

– воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82, диаметром 7–10 см;

– воронка Бюхнера № 1 или № 2 по ГОСТ 9147–80;

– трубка хлоркальциевая по ГОСТ 25336–82, типа ТХ–П;

– эксикатор по ГОСТ 25336–82, исполнения 2, с диаметром корпуса 190 мм;

– палочки стеклянные;

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

– аквадистиллятор ДЭ–4–2 по ТУ–16–10721–79;

– шкаф сушильный общелабораторного назначения;

– мешалка магнитная по ТУ 25–11–834;

– электроплитка по ГОСТ 14919–83, с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, имеющих аналогичные или лучшие метрологические характеристики.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

– марганец (II) хлористый 4-водный по ГОСТ 612–75, ч.д.а. или марганец (II) сернокислый 5-водный по ГОСТ 435–77, ч.д.а.;

– калий йодистый по ГОСТ 4232–74, х.ч. или натрий йодистый 2-водный по ГОСТ 8422–76, х.ч.;

– калия гидроокись по ГОСТ 24363–80, х.ч. или натрия гидроокись по ГОСТ 4328–77, х.ч.;

– калий двухромовокислый, стандарт-титр по ТУ 2642–001–07500602–97, с молярной концентрацией количества вещества эквивалента 0,1 моль/дм^3 или калий двухромовокислый (дихромат калия) по ГОСТ 4220–75, х.ч.;

– ртуть(II) хлористая (ртуть хлорная) по ТУ 2624–009–48438881–2003, ч.д.а.;

– натрий хлористый по ГОСТ 4233–77, х.ч.;

– кислота серная по ГОСТ 4204–77, х.ч.;

– крахмал растворимый по ГОСТ 10163–76,ч.д.а.;

– натрий серноватистокислый, стандарт-титр по ТУ 2642–001–07500602–97, с молярной концентрацией количества вещества эквивалента 0,1 моль/ дм^3 или натрий серноватистокислый 5-водный (натрия тиосульфат) по ГОСТ 27068–86, ч.д.а.;

– хлороформ по ГОСТ 20015–88, очищенный;

– спирт этиловый по ГОСТ 18300–87;

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– бумага индикаторная свинцовая по ТУ 6–09–5593–98 или свинец (II) уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 1027–67, ч.д.а. и уксусная кислота по ГОСТ 61–75, х. ч. ледяная;

– фильтры обеззоленные по ТУ 6–09–1678–86, «белая лента» и «синяя лента».

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

5 Метод измерений

Йодометрический метод основан на окислении кислородом двухвалентного марганца до нерастворимой в воде бурой гидроокиси четырехвалентного марганца, которая, взаимодействуя в кислой среде с

ионами йода, окисляет их до свободного йода, количественно определяемого титрованным раствором серноватистокислого натрия.

При определении растворенного кислорода в присутствии сероводорода для исключения влияние сероводорода на результат определения в исследуемую пробу морской воды в избыточном количестве по отношению к растворенному в воде сероводороду добавляется хлорная ртуть.

В результате образуется сульфидно-хлорная двойная соль ртути $HgCl_2 \cdot 2HgS$, которая не вступает во взаимодействие с йодом и присутствие которой не влияет на результаты определения [1], [2].

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений растворенного кислорода в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и в правилах [3].

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 1, 2 и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с 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.

6.6 Работы с соединениями ртути проводятся в соответствии с СП 4607. Все работы с реактивами ртути ведутся в перчатках. Пипетка, применяемая для дозирования раствора хлорной ртути, обязательно должна быть подписана и снабжена грушей, не применяемой для других

реактивов. В стационарной лаборатории хлорная ртуть и ее растворы должны храниться в сейфе; в судовой лаборатории в особом ящике лабораторного стола, предназначенном для хранения высокотоксичных веществ и имеющем замок. Оставлять препараты хлорной ртути после работы на столах или в незапертом ящике категорически воспрещается. На склянках с хлорной ртутью и с ее растворами должна быть особая этикетка с четкой надписью «Яд».

Растворы, содержащие соли ртути, перед сливом в канализацию следует разбавить в соотношении 1:1000.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с 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 (22±5) °С;
- атмосферное давление от 84,0 до106,7 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С;
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

9 Требования к отбору и хранению проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

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

Качественную реакцию на сероводород проводят сразу после подъема батометра. Для этого в колбу, заполненную на 3/4 исследуемой 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 кусочек фильтровальной бумаги «белая лента» смачивают 3 % раствором уксуснокислого свинца по 10.1.7 и используют для качественной реакции на сероводород.

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

Для отбора пробы один конец резиновой трубки длиной 20–25 см со стеклянным наконечником длиной 10 см надевают на кран батометра, стеклянный наконечник опускают на дно кислородной склянки, вместимостью 100–125 $см^3$. При переливе из другого пробоотборника пользуются сифоном (резиновой трубкой с двумя стеклянными наконечниками), погруженным примерно до половины высоты водного столба пробоотборника. Кислородную склянку и трубку (сифон) предварительно ополаскивают отбираемой водой. Воду наливают с умеренной скоростью во избежание образования воздушных пузырьков и один объем склянки переливают через ее горло после заполнения. Склянка должна быть заполнена до краев и не иметь пузырьков воздуха на стенках.

Для определения кислорода в присутствии сероводорода из пробоотборника отбирают не менее двух рабочих проб.

Примечание – При планировании проведения операций по внутрилабораторному контролю, необходимо отобрать дополнительно не менее двух контрольных проб.

Сразу же после заполнения склянки прибавляют 1 $см^3$ раствора хлорной ртути, опуская пипетку до половины высоты склянки.

После прибавления раствора хлорной ртути склянку закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха, и энергично переворачивают 10–15 раз для перемешивания раствора соли ртути с водой.

После перемешивания склянку осторожно открывают и тотчас же вносят последовательно 1 $см^3$ хлористого (или сернокислого) марганца и 1 $см^3$ щелочного раствора йодистого калия (или натрия). Пипетки с вводимыми реактивами необходимо опускать до половины высоты склянки. После введения реактивов склянку тщательно закрывают пробкой, избегая попадания пузырьков воздуха, и перемешивают образовавшийся осадок 15–20-кратным переворачиванием. Затем склянки с зафиксированными пробами переносят в темное место для отстаивания. В таком состоянии их можно хранить не более 3 ч при температуре 10 °С, а при более высокой температуре необходимо провести измерения сразу после того как отстоявшийся осадок будет занимать менее половины высоты кислородной склянки.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор хлористого (сернокислого) марганца

Для приготовления раствора хлористого (сернокислого) марганца 250 г хлористого марганца 4-водного (или 300 г сернокислого марганца 5-водного) растворяют в 300–350 $см^3$ дистиллированной воды, фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ через фильтр «белая лента» и

доливают дистиллированной водой до метки на колбе. Раствор устойчив, его хранят в плотно закрытой склянке.

10.1.2 Щелочной раствор йодистого калия (натрия)

Для приготовления щелочного раствора йодистого калия (или натрия) иодиды предварительно необходимо очистить от свободного йода, для чего их промывают охлажденным этиловым спиртом на фильтровальной воронке 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 следующие растворы:

а) водный раствор йодистого калия (натрия) готовят растворением 350 г йодистого калия (KI) или 392 г йодистого натрия (NaI $2H_2O$) в 300–400 $см^3$ дистиллированной воды. При наличии мути раствор фильтруют;

б) водный раствор гидроокиси натрия или калия готовят растворением 350 г NaOH (490 г KOH) в 360 $см^3$ дистиллированной воды. Растворять гидроокиси следует в фарфоровом стакане (или кружке) глазированном внутри, добавляя порциями воду при активном перемешивании.

Полученные растворы иодида и гидроокиси смешивают в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем дистиллированной водой до метки. Полученный раствор хранят в темной склянке с резиновой пробкой.

10.1.3 Раствор крахмала, 0,5 %-ный

Для приготовления раствора 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 появления мути.

10.1.4 Раствор калия двухромовокислого с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 количества вещества эквивалента

При использовании стандарт-титра калия двухромовокислого его 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.

Для приготовления раствора из навески 0,4904 г калия двухромовокислого ($K_2Cr_2O_7$), предварительно высушенного 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.

10.1.5 Раствор натрия серноватистокислого (натрия тиосульфата) с молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3 количества вещества эквивалента

При использовании стандарт-титра натрия серноватистокислого его 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.

Для приготовления раствора из навески 5,0 г натрия серноватистокислого ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) 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 сут. Хранят в склянке из темного стекла, с плотно притертой пробкой. При приготовлении больших количеств реактива его хранят в бутыли из темного стекла с поглотительной трубкой заполненной гидроокисью калия или натрия.

Поправочный коэффициент к концентрации раствора тиосульфата натрия определяют еженедельно при непрерывной работе и перед серией определений.

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.

10.1.6 Раствор серной кислоты 1:4

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

10.1.7 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.

10.1.8 Раствор хлорной ртути

Для приготовления раствора растворяют 0,25 г хлорной ртути и 20 г хлористого натрия в 100 см^3 дистиллированной воды.

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

В колбу для титрования вносят 80–90 см^3 дистиллированной воды, 10 см^3 раствора калия двухромовокислогос молярной концентрацией 0,02 моль/дм^3, добавляют 1 г сухого йодистого калия (KI) и 10 см^3 раствора серной кислоты 1:4. Раствор перемешивают, выдерживают 5 мин в темном месте и титруют раствором тиосульфата натрия до появления слабо-жёлтой окраски. Затем добавляют 1 см^3 раствора крахмала 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

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

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

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

10.3 Измерение точной вместимости кислородных склянок

Чтобы измерить объем кислородной склянки, ее тщательно моют, высушивают (снаружи и изнутри) и взвешивают вместе с пробкой с точностью до 0,01 г.

Затем наполняют ее дистиллированной водой до краев и закрывают стеклянной пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха. Обтирают склянку досуха и снова взвешивают с точностью до 0,01 г.

Массу воды в объеме склянки находят по разности двух измеренных масс. Для перевода на объем найденную массу следует разделить при температуре воды 15 °С на 0,998, при 20 °С на 0,997 и при 25 °С на 0,996.

11 Порядок выполнения измерений

Титрование проб с зафиксированным кислородом можно начинать только после того, как отстоявшийся осадок будет занимать менее половины высоты кислородной склянки. Склянку открывают, вводят пипеткой 2 $см^3$ раствора серной кислоты 1:4, не касаясь и не взмучивая осадка. Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости не имеет значения для анализа.

Содержимое склянки перемешивают до полного растворения осадка.

Раствор из склянки количественно (с помощью небольшого количества дистиллированной воды) переносят в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки вместимостью 10 $см^3$ или 5 $см^3$ до тех пор, пока он не станет светло-желтым. Затем прибавляют 1 $см^3$ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения синей окраски. Повторяют определение со второй рабочей пробой.

12 Вычисление результатов измерений

12.1 Объемную концентрацию Vx, см^3/дм^3, растворённого в воде кислорода находят по формуле

$$Vx = \frac{Vt \cdot K \cdot 0.112 \cdot 10^3}{(V-3)}, \qquad (2)$$

где Vt – объём раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование пробы, см^3;

(V – 3) – объём кислородной склянки за вычетом 3 см^3, добавленных при отборе пробы, см^3;

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

$0{,}112 \cdot 10^3$ – коэффициент, учитывающий молярный объем газа, занимаемый им при 0°С и давлении 1 атм. (состояние идеального газа).

Примечание – Разница между молярным объемом кислорода при стандартных условиях (состояние идеального газа) и объемом, занимаемым в условиях эксперимента составляет не более 0,1 % [4], в связи с чем данной погрешностью можно пренебречь.

12.2 За результат $\overline{V}_x$ принимают среднее арифметическое из двух параллельных измерений объемной концентрации растворенного кислорода, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r, который вычисляют по формуле

$$r = 2{,}77\,\sigma_r, \qquad (3)$$

где σ_r – показатель повторяемости по таблице 1, см^3/дм^3.

Если расхождение превышает предел повторяемости, выполняют титрование раствора контрольной пробы. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

Если провести повторное определение невозможно, результаты также бракуются.

12.3 Результаты измерений объемной концентрации растворенного кислорода в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$\overline{V}_X \pm \Delta,\ см^3/дм^3 \quad (P = 0,95), \qquad (4)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной объемной концентрации растворенного кислорода по таблице 1.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

12.4 При необходимости представления результатов в единицах массы растворенного кислорода используют следующее соотношение

$$1 мг/дм^3 = 1,429\ см^3/дм^3. \qquad (5)$$

13 Контроль качества результатов измерений

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений предусматривает:

оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерения объемной концентрации кислорода, V_x, см^3/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, см^3/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R, см^3/дм^3
От 0,10 до 4,00 включ.	0,06 V_x	0,11 V_x

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории (или другом документе системы качества, регламентирующем процедуры внутрилабораторного контроля) с учетом требований РМГ 76.

13.2 Контроль повторяемости

Контроль повторяемости проводят используя рабочие и контрольные пробы.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если результат контрольной процедуры $r_к$, см^3/дм^3, удовлетворяет условию

$$r_к = |V_{x1} - V_{x2}| \le r, \qquad (6)$$

где V_{x1}, V_{x2} – результаты измерений объёмной концентрации растворенного кислорода в рабочей и контрольной пробах, см^3/дм^3;

r – предел повторяемости в соответствии с таблицей 2, см^3/дм^3.

При невыполнении условия (6) процедуру измерения повторяют, используя вторую контрольную пробу. При повторном невыполнении условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

Библиография

[1] Методы гидрохимических исследований океана. – М.: Наука, 1978

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

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

[4] Oxygen solubility in seawater: Better fitting equations. Limnol. Oceanogr., 37(6), 1992, 1307–1312

Ключевые слова: вода морская, объемная концентрация, растворенный кислород в присутствии сероводорода, методика измерений, йодометрический метод

Лист регистрации изменений

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

Отпечатано ОАО ФОП Заказ 17 Тираж 180 экз.

gost.e-ecolog.ru