МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.736–2010

ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МОРСКИХ ВОДАХ

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 52.10.736–2010

ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МОРСКИХ ВОДАХ

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 № 18.6 – 2010 выдано 07.06.2010 ГУ «НПО «Тайфун»

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.10.736–2010 от 15.11.2010 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Растворенный кислород» (С. 47–54)

© ФГУ «ГОИН», 2010

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требование к показателям точности змерений 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 6
8 Требования к условиям измерений 7
9 Требования к отбору и хранению проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 8
11 Проверка пробы на наличие сероводорода или окислителей 13
12 Порядок выполнения измерений 14
13 Вычисление результатов измерений 15
14 Контроль качества результатов измерений 17
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.

В зоне интенсивного фотосинтеза (в фотическом слое) часто наблюдается значительное пересыщение морской воды кислородом (выше 120-125 %). С увеличением глубины его концентрация падает вследствие ослабления фотосинтеза и потребления на окисление органических веществ и дыхание водных организмов, а на некоторых глубинах в верхнем слое его образование и расход примерно одинаковы. Поэтому эти глубины называют слоями компенсации, которые перемещаются по вертикали в зависимости от физико-химических, гидробиологических условий и подводной освещенности; например, зимой они лежат ближе к поверхности.

В целом с увеличением глубины дефицит кислорода увеличивается. 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 прибрежных морских водах значительный дефицит кислорода часто связан с их загрязнением органическими веществами (нефтепродуктами, детергентами и др.).

Насыщение воды кислородом, соответствующее равновесной концентрации, принимается равным 100 %. Зависимость значения равновесной объёмной концентрации растворенного кислорода от температуры и солености морских вод приведена в «Океанографических таблицах» [1].

В океанографии растворенный в морской воде кислород определяют обычно по одной из модификаций йодометрического метода (объемного метода Винклера [2] – [4]).

РД 52.10.736–2010

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

ОБЪЕМНАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В МОРСКИХ ВОДАХ
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 йодометрическим методом в диапазоне от 0,1 до 12 $см^3/дм^3$.

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

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

3 Требование 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 растворенного кислорода, 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 2,00 включ.	0,03 V_x	0,06 V_x	0,12 V_x
Св. 2,00 до 12,0 включ.	0,01 V_x	0,02 V_x	0,04 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 25 $см^3$ – 1 шт., 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 $см^3$ – 2 шт., 2 $см^3$ – 1 шт., 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., 50 $см^3$ – 3 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 по ТУ 10–09–203–86, с узким горлом, 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., 500 $см^3$ – 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;

– сосуды полиэтиленовые и стеклянные для хранения растворов и проб воды, вместимостью 0,1–1,0 $дм^3$;

– 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 25–11–834–86;

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

– 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.;

– сульфаминовая кислота по ТУ 6–09–2437–79, ч.;

– калий фтористый 2-водный (фторид калия) по ГОСТ 20848–75, 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 натрия серноватистокислого (тиосульфата натрия).

Мешающее влияние при йодометрическом определении растворенного кислорода оказывает присутствие сероводорода и окислителей (солей железа (III), нитритов).

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 [5].

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 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна 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.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются 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 необходимо убедиться в отсутствии сероводорода или окислителей в соответствии с разделом 11.

Проба для определения кислорода должна быть первой, взятой из батометра. 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 склянки для фиксации кислорода вместимостью 100–125 $см^3$ (кислородной склянки). 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 из пробоотборника отбирают не менее двух рабочих проб. Если предполагаемое содержание растворенного кислорода менее 2 $см^3/дм^3$ отбирают не менее трех аликвот пробы (три кислородные склянки из одного батометра).

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

Сразу же после заполнения фиксируют растворенный кислород, для чего в склянку 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 стеклянной притертой пробкой, избегая попадания пузырьков воздуха, и энергично перемешивают образовавшийся осадок 15–20-кратным переворачиванием.

Кислородные склянки с зафиксированными пробами переносят в темное место для отстаивания. В таком состоянии их можно хранить максимум сутки при температуре не более 10 °С, а при более высокой температуре не более 4 ч.

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. 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 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 следующие растворы:

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

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 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 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 навеску 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.

При приготовлении раствора из соли навеску 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 суток. 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 или 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.

10.1.6 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.

10.1.7 Раствор серной кислоты 1:4

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

10.1.8 Раствор фторида калия 40 %-ный

Для приготовления раствора в стакане растворяют 40 г фторида калия в 60 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой посуде.

10.1.9 Раствор сульфаминовой кислоты

Для приготовления раствора в стакане растворяют 4 г сульфаминовой кислоты в 10 см^3 дистиллированной воды. Хранят в холодильнике.

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 двухромовокислого 0,02 моль/дм^3, добавляют 1 г сухого йодистого калия (KI) и 10 см^3 раствора серной кислоты. 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 объём кислородной склянки, ее тщательно моют, высушивают (снаружи и изнутри) и взвешивают вместе с пробкой с точностью до 0,01 г.

Затем наполняют склянку 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 Проверка пробы на наличие сероводорода или окислителей

11.1 Для проверки пробы на наличие сероводорода в колбу, заполненную на 3/4 исследуемой водой, между пробкой и горловиной зажимают полоску свинцовой индикаторной бумаги, смоченную дистиллированной водой. Потемнение бумаги указывает на присутствие сероводорода. При обнаружении в пробе сероводорода измерение проводят по методике регламентирующей определение объемной концентрации растворенного кислорода в присутствии сероводорода.

Примечание – При отсутствии свинцовой индикаторной бумаги полоску фильтровальной бумаги «белая лента» смачивают 3 % раствором уксуснокислого свинца приготовленного по 10.1.6.

Для проверки пробы на наличие окислителей мерным цилиндром отбирают 50 см^3 пробы, добавляют 0,5 см^3 раствора серной кислоты (1:4), 0,5 г иодида калия или натрия и 2–3 капли раствора крахмала. Появление

голубой окраски свидетельствует о наличии в воде окислителей (железа (III), нитритов).

11.3Для устранения мешающего влияния солей железа (III) при выполнении измерений в пробу перед добавлением раствора кислоты следует внести 1 $см^3$ раствора фторида калия.

11.4При концентрации в пробе нитритов более 0,05 $мг/дм^3$, при выполнении измерений перед добавлением раствора кислоты следует внести 1 $см^3$ раствора сульфаминовой кислоты.

12 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 $см^3$ серной кислоты, не касаясь и не взмучивая осадка. При обнаружении в анализируемой воде окислителей перед добавлением кислоты предварительно проводят операции по 11.3 или 11.4 Вытеснение из склянки части прозрачной жидкости не имеет значения для анализа.

Содержимое склянки перемешивают до полного растворения осадка. В таком виде пробу можно хранить в темном месте не более 1 ч.

Отбирают 50 $см^3$ раствора (пипетку предварительно ополаскивают этим раствором), переносят его в колбу для титрования и титруют раствором тиосульфата натрия из бюретки вместимостью 10 $см^3$ или 25 $см^3$ 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, отбирая аликвоту пробы.

Если предполагается, что концентрация кислорода менее 2 $см^3/дм^3$ рекомендуется титровать весь объем кислородной склянки. В этом случае титрование ведут из бюретки вместимостью 5 $см^3$.

13 Вычисление результатов измерений

13.1 Объемную концентрацию V_x растворённого кислорода находят по формуле

$$V_x = \frac{0{,}112 \cdot 10^3 \cdot V_t \cdot V \cdot K}{V_1 (V - 2)}, \qquad (2)$$

где V_x – объемная концентрация растворенного кислорода в анализируемой пробе воды, см^3/дм^3;

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

V_t – объём раствора натрия серноватистокислого (тиосульфата натрия), затраченный на титрование пробы, см^3;

V – объём пробы (объём кислородной склянки по 10.3), см^3;

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

V_1 – объем аликвоты пробы взятой для анализа, см^3;

$(V-2)$ – объём кислородной склянки за вычетом 2 см^3, добавленных при фиксации кислорода, см^3.

13.2 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 повторное титрование пробы. При повторном расхождении результаты анализа бракуются, а в лаборатории проводится выяснение причин, приводящих к неудовлетворительным результатам.

Если провести повторное определение невозможно, то результаты бракуются.

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

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

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.

Примечание – В случае, если результат измерений объемной концентрации растворенного кислорода ниже границы диапазона измерений, в результате измерений указывают «менее 0,10 $см^3/дм^3$».

13.4 Степень насыщения растворенным кислородом пробы воды X, %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{100 \cdot \bar{V}_x}{C_н}, \qquad (5)$$

где $\bar{V}x$ – найденная средняя концентрация растворенного кислорода, $см^3/дм^3$;

$C_н$ – равновесная концентрация кислорода с учетом реальной температуры воды *in situ* (в условиях отбора) и солености пробы найденная по таблицам [1], $см^3/дм^3$.

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

$$1\ мг/дм^3 = 1{,}429\ см^3/дм^3. \qquad (6)$$

14 Контроль качества результатов измерений

14.1 Общие положения

14.1.1 Контроль качества результатов измерений предусматривает:

оперативный контроль 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 измерений объемной концентрации растворенного 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 2,00 включ.	0,08 V_x	0,17 V_x
Св. 2,00 до 12,0 включ.	0,03 V_x	0,06 V_x

14.1.2 Периодичность оперативного контроля 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.

14.2 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

$$r_к = |V_{x1} - V_{x2}| \leq r, \qquad (7)$$

где V_{x1}, V_{x2} – результаты измерения 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 (7) процедуру измерения повторяют, используя вторую контрольную пробу. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их в соответствии с РМГ 76.

Библиография

[1] Океанографические таблицы. – Л.:Гидрометеоиздат, 1975

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

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

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

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

Ключевые слова: вода морская, объёмная концентрация, растворенный кислород, методика измерений, йодометрический метод

Лист регистрации изменений

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

Отпечатано ОАО ФОП Заказ 16 Тираж 180 экз.

gost.e-ecolog.ru