МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.10.735–2010

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ МОРСКИХ ВОД

Методика измерений потенциометрическим 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 52.10.735–2010

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ МОРСКИХ ВОД

Методика измерений потенциометрическим 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 № 18.4 – 2010 выдано 07.06.2010 ГУ «НПО «Тайфун»

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52. 735–2010 от 15.11.2010 г.

7 ВЗАМЕН РД 52.10.243-92 «Руководство по химическому анализу морских вод» в части раздела «Водородный показатель (pH)» (С. 34–47)

© 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 5

7 Требования к квалификации операторов 6

8 Требования к условиям измерений 6

9 Требования к отбору и хранению проб 6

10 Подготовка к выполнению измерений 7

11 Порядок выполнения измерений 9

12 Вычисление результатов измерений 10

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 11

Приложение А (справочное) Изменение водородного показателя буферных растворов (рабочих эталонов pH) в зависимости от температуры 14

Приложение Б (справочное) Поправки на давление (В) при анализе проб морской воды отобранных с глубин 1000 м и более 15

Приложение В (справочное) Примеры расчета pH 16

Библиография 17

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 $[H^+] > 10^{-7}$ моль/дм^3, а в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/дм^3.

Для удобства выражения концентрации водородных ионов в воде 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 – 2011–07–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) водородного показателя в диапазоне от 4,1 до 9,2 ед. pH в пробах морских вод и вод морских устьев рек потенциометрическим методом.

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 Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

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

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

РМГ 61–2003 ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

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

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, характеристики погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений водородного показателя pH, ед. pH	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, ед. pH	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, ед. pH	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0,95) $\pm\Delta$, ед. pH
От 4,10 до 9,20 включ.	0,02	0,04	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 любого типа с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом), с погрешностью измерения pH, не превышающей ± 0,01 ед. pH;

– 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;

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

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

– колба коническая или плоскодонная по ГОСТ 25336–82, вместимостью 1 $дм^3$;

– цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74, вместимостью 500 $см^3$;

– стаканы по ГОСТ 25336–82, вместимостью 100 $см^3$ – 6 шт., 400 $см^3$ – 1 шт., 600 $см^3$ – 1 шт.;

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

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

– воронка лабораторная по ГОСТ 25336–82, диаметром 7–8 см;

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

– сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды, вместимостью 0,5–1,0 дм^3 и 50–100 см^3;

– промывалка;

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

– шкаф сушильный общелабораторного назначения;

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

– термометр с ценой деления 0,2 °С.

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:

– стандарт-титры по ГОСТ 8.135–2004 для приготовления буферных растворов 2 разряда – рабочих эталонов pH или калий фталевокислый по ТУ 6–09–4433–77, ч.д.а., калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198–75, ч.д.а., натрий фосфорнокислый двузамещенный по ГОСТ 11773–76, ч.д.а., натрий тетраборнокислый 10-водный по ГОСТ 4199–76, х.ч., натрий бромистый по ТУ 6–09–5331–87, ч.;

– калий хлористый по ГОСТ 4234–77, х.ч.;

– кислота соляная по ГОСТ 3118–77, ч.д.а.;

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

– вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;

– фильтровальная бумага.

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

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 селективныи к ионам водорода. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод.

Потенциометрическому определению pH не мешает окраска исследуемой воды, мутность, присутствие окислителей, восстановителей и повышенное содержание солей для значений солености меньше 35 ‰ [1].

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) 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 правилах [2].

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 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 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 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 17.1.3.08, ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

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 и декантируют с осадка. Используют для заполнения вспомогательного (хлорсеребрянного) электрода.

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

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 5,1055 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 0,6805 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 0,710 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 1,907 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 их градуировку осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации приборов и паспортами на электроды.

Градуировку pH-метра необходимо проводить в начале и в конце каждой серии измерений при температуре пробы 25 °С. Если градуировка проводится при иной температуре, нужно учитывать значения pH буферных растворов в соответствии с данными таблицы А.1 (приложение А).

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Измерение pH следует проводить при постоянной контролируемой температуре близкой к температуре градуировки прибора (по 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) концентрацией 0,1 моль/дм^3.

11.2За величину $pH_{изм}$ принимают показания, считываемые с табло прибора. Результатом измерений является среднее арифметическое двух результатов параллельных измерений, если расхождение между ними не превышает предела повторяемости r, определяемого по формуле

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

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

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

12 Вычисление результатов измерений

12.1Величина $pH_{in\ situ}$ рассчитывается по формуле

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

где $pH_{изм}$ – среднее арифметическое значение измерения pH при температуре в момент измерения;

t_1 – температура исследуемой пробы в момент измерения;

t_2 – температура воды *in situ*;

k – температурный коэффициент, который равен 0,0114 ед. pH при давлении 1 атм. [3], [4].

Формула (2) справедлива для всех диапазонов 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 D_{pH} на гидростатическое давление и в этих случаях формула (2) принимает вид

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

Поправка D_{pH} рассчитывается по формуле

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

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

Z – глубина отбора пробы, м

Примеры расчета pH приведены в приложении В.

12.2 Результаты измерений pH в документах представляют в виде

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

где pH – значение $pH_{in\ situ}$,

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

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

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 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.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измерений водородного показателя pH, ед. pH	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) *r*, ед. pH	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) *R*, ед. pH
От 4,10 до 9,20 включ.	0,06	0,11

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 для результатов параллельных измерений (с использованием рабочих проб)

Сравнивают абсолютное расхождение между двумя результатами измерений $r_к$ с пределом повторяемости r.

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$r_к \leq r, \qquad (6)$$

где r – предел повторяемости в соответствии с таблицей 2, ед..pH.

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

Приложение А

(справочное)

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

Таблица А.1

Температура, °С	Водородный показатель, 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

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) - 25·10^{-6}·7200 = 7,86.

Библиография

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

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

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

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

gost.e-ecolog.ru

Ключевые слова: вода морская, 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

Отпечатано ОАО ФОП Заказ 15 Тираж 180 экз.

gost.e-ecolog.ru