
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 (рН)» (С. 34–47)

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 рН) 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 рН	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/дм³ соответствуют нейтральному состоянию раствора. В кислых растворах $[H^+] > 10^{-7}$ моль/дм³, а в щелочных $[H^+] < 10^{-7}$ моль/дм³.

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 «рН» ($pH = -\lg[H^+]$). В кислых растворах $pH < 7$, а в щелочных $pH > 7$.

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

Значение рН морской воды зависит от ее солевого состава, содержания растворенных газов и органических соединений. Значение рН 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 рН имеют громадное значение для процессов, происходящих в толще морской воды.

Величина рН 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. рН 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 рН, ед. рН	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r , ед. рН	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , ед. рН	Показатель точности (границы погрешности при вероятности $P=0,95$) $\pm\Delta$, ед. рН
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:

- рН-метр любого типа с измерительным и вспомогательным электродами (или с комбинированным электродом), с погрешностью измерения рН, не превышающей $\pm 0,01$ ед. рН;

- 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 см³ – 3 шт., 1000 см³ – 3 шт.;

- колба коническая или плоскодонная термостойкая по ГОСТ 25336–82, вместимостью 2 дм³;

- колба коническая или плоскодонная по ГОСТ 25336–82, вместимостью 1 дм³;

- цилиндры мерные по ГОСТ 1770–74, вместимостью 500 см³;

- стаканы по ГОСТ 25336–82, вместимостью 100 см³ – 6 шт., 400 см³ – 1 шт., 600 см³ – 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;

РД 52.10.735–2010

- сосуды полиэтиленовые для хранения растворов и проб воды, вместимостью 0,5–1,0 дм³ и 50–100 см³;
- 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.

П р и м е ч а н и е – 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 рН 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 гидроксид по ГОСТ 24363–80, х.ч. или натрия гидроксид по ГОСТ 4328–77, х.ч.;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709–72;
- фильтровальная бумага.

П р и м е ч а н и е – 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 рН 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 рН-электрод селективный к ионам водорода. В качестве электрода сравнения применяется хлорсеребряный электрод.

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

На величину рН 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 рН, нужно учитывать поправки на температуру и давление приведенные в приложениях А и Б.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений рН 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 до 106,7 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 рН 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 рН. Если измерение рН нельзя провести немедленно, пробу

отбирают в полиэтиленовый сосуд вместимостью 50-100 см³, 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 рН-метра

10.1.1 Дистиллированная вода, свободная от CO₂

Свободную от CO₂ воду готовят кипячением 1,5 дм³ дистиллированной воды в колбе вместимостью 2 дм³ в течение часа. Перед использованием вода должна остыть в этой же колбе снабженной хлоркальциевой трубкой заполненной гидроксидом калия или натрия. Используют в день приготовления.

10.1.2 Насыщенный раствор хлористого калия

60 г хлористого калия растворяют в 200 см³ дистиллированной воды при 50-60 °С, охлаждают раствор до комнатной температуры и декантируют с осадка. Используют для заполнения вспомогательного (хлорсеребряного) электрода.

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

Буферные растворы, имеющие значения рН 4,01; 6,86; 9,18 готовят в соответствии с инструкцией по применению стандарт-титров на дистиллированной воде свободной от CO₂. Приведенные значения рН

РД 52.10.735–2010

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 рН 4,01

В мерную колбу вместимостью 500 см³ 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 СО₂. При 25 °С этот раствор имеет рН 4,01.

10.1.5 Буферный раствор с рН 6,86

В мерную колбу вместимостью 500 см³ количественно переносят 0,6805 г калия фосфорнокислого однозамещенного и 0,710 г натрия фосфорнокислого, растворяют в свободной от СО₂ дистиллированной воде и доводят объем до метки той же водой. При 25 °С этот раствор имеет рН 6,86.

10.1.6 Буферный раствор с рН 9,18

В мерную колбу вместимостью 500 см³ количественно переносят 1,907 г натрия тетраборнокислого 10-водного, предварительно выдержанного в течение нескольких суток в эксикаторе над бромидом натрия, растворяют в свободной от СО₂ дистиллированной воде и доводят объем до метки той же водой. При 25 °С этот раствор имеет рН 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/дм³

К 500 см³ дистиллированной воды приливают 4,4 см³ концентрированной соляной кислоты и перемешивают. При хранении в закрытой посуде раствор устойчив.

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

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

Градуировку рН-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 рН буферных растворов в соответствии с данными таблицы А.1 (приложение А).

11 Порядок выполнения измерений

11.1 Измерение рН 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 рН-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/дм³.

11.23а 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

$$r = 2,77 \sigma_r, \quad (1)$$

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 Величина $pH_{in situ}$ рассчитывается по формуле

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

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. рН 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 рН.

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 рН приведены в приложении В.

12.2 Результаты измерений рН 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:

РД 52.10.735–2010

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 измерений водородного показателя рН, ед. рН	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r , ед. рН	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях) R , ед. рН
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_k с пределом повторяемости r .

Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным, если выполняется условие

$$r_k \leq r, \quad (6)$$

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

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 рН) в зависимости от температуры

Т а б л и ц а А.1

Температура, °С	Водородный показатель, ед. рН		
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**

Т а б л и ц а Б.1

$\text{pH}_{\text{изм.}}$	В	$\text{pH}_{\text{изм.}}$	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 рН

В.1. Пример 1

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

$$\text{pH}_{\text{in situ}} = 7,95 + 0,0114 (25 - 5) = 8,18.$$

В.2. Пример 2

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

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

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., Гидрометеиздат, 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
http://www.helcom.fi/groups/monas/CombinManual/AnnexesB/en_GB/annex15

Ключевые слова: вода морская, водородный показатель, методика измерений, потенциометрический метод
