
**Качество воды. Определение
растворенного кислорода.
Электрохимический метод
с применением зонда**

*Water quality — Determination of dissolved oxygen — Electrochemical
probe method*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5814:2012

[https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/528d64f7-9505-48c0-b467-
b69bd7aae2b9/iso-5814-2012](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/528d64f7-9505-48c0-b467-b69bd7aae2b9/iso-5814-2012)

Ответственность за подготовку русской версии несёт GOST R
(Российская Федерация) в соответствии со статьёй 18.1 Устава ISO



Ссылочный номер
ISO 5814:2012(R)

Отказ от ответственности при работе в PDF

Настоящий файл PDF может содержать интегрированные шрифты. В соответствии с условиями лицензирования, принятыми фирмой Adobe, этот файл можно распечатать или смотреть на экране, но его нельзя изменить, пока не будет получена лицензия на установку интегрированных шрифтов в компьютере, на котором ведется редактирование. В случае загрузки настоящего файла заинтересованные стороны принимают на себя ответственность за соблюдение лицензионных условий фирмы Adobe. Центральный секретариат ISO не несет никакой ответственности в этом отношении.

Adobe – торговый знак фирмы Adobe Systems Incorporated.

Подробности, относящиеся к программным продуктам, использованным для создания настоящего файла PDF, можно найти в рубрике General Info файла; параметры создания PDF были оптимизированы для печати. Были приняты во внимание все меры предосторожности с тем, чтобы обеспечить пригодность настоящего файла для использования комитетами-членами ISO. В редких случаях возникновения проблемы, связанной со сказанным выше, просьба проинформировать Центральный секретариат по адресу, приведенному ниже.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 5814:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/528d64f7-9505-48c0-b467-b69bd7aae2b9/iso-5814-2012>



ДОКУМЕНТ ЗАЩИЩЕН АВТОРСКИМ ПРАВОМ

© ISO 2012

Все права сохраняются. Если не указано иное, никакую часть настоящей публикации нельзя копировать или использовать в какой-либо форме или каким-либо электронным или механическим способом, включая фотокопии и микрофильмы, без предварительного письменного согласия ISO, которое должно быть получено после запроса о разрешении, направленного по адресу, приведенному ниже, или в комитет-член ISO в стране запрашивающей стороны.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org

Web www.iso.org

Опубликовано в Швейцарии

Содержание

Страница

Предисловие.....	iv
1 Область применения.....	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Сущность метода.....	1
4 Помехи	2
5 Реактивы.....	2
6 Аппаратура	2
7 Отбор проб и проведение анализа.....	3
7.1 Отбор проб	3
7.2 Техника измерения и меры предосторожности	3
7.3 Калибровка.....	4
7.4 Определение	4
8 Расчет и обработка результатов	5
8.1 Концентрация растворенного кислорода.....	5
8.2 Представление растворенного кислорода через относительное насыщение.....	5
9 Протокол испытания.....	5
Приложение А (информативное) Физико-химические данные для кислорода в воде.....	6
Приложение В (информативное) Данные измерений	12
Библиография	14

ISO 5814:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/528d64f7-9505-48c0-b467-b69bd7aae2b9/iso-5814-2012>

Предисловие

Международная организация по стандартизации (ISO) является всемирной федерацией национальных организаций по стандартизации (комитетов-членов ISO). Разработка международных стандартов обычно осуществляется техническими комитетами ISO. Каждый комитет-член, заинтересованный в деятельности, для которой был создан технический комитет, имеет право быть представленным в этом комитете. Международные правительственные и неправительственные организации, имеющие связи с ISO, также принимают участие в работах. ISO работает в тесном сотрудничестве с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам стандартизации в области электротехники.

Международные стандарты разрабатываются в соответствии с правилами, установленными в Директивах ISO/IEC, Часть 2.

Основная задача технических комитетов состоит в подготовке международных стандартов. Проекты международных стандартов, одобренные техническими комитетами, рассылаются комитетам-членам на голосование. Их опубликование в качестве международных стандартов требует одобрения, по меньшей мере, 75 % комитетов-членов, принимающих участие в голосовании.

Следует иметь в виду, что некоторые элементы данной части ISO 16065 могут быть объектом патентных прав. Организация ISO не должна нести ответственность за идентификацию какого-либо одного или всех патентных прав.

ISO 5814 был подготовлен Техническим комитетом ISO/TC 147, *Качество воды*, Подкомитетом SC 2, *Физические, химические и биохимические методы*.

Настоящее третье издание отменяет и заменяет второе издание (ISO 5814:1990) после технического пересмотра.

Основные изменения, по сравнению со вторым изданием, следующие:

- a) установлен метод калибровки с помощью насыщенного влагой воздуха;
- b) удален метод калибровки с помощью насыщенной воздухом воды.

Качество воды. Определение растворенного кислорода. Электрохимический метод с применением зонда

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ — Лица, использующие данную часть ISO 34, должны быть знакомы с обычной лабораторной практикой. Настоящая часть ISO 34 не ставит целью решить все проблемы безопасности, связанные с ее использованием. Пользователь данного международного стандарта сам несет ответственность за разработку соответствующей техники безопасности и правил охраны здоровья, а также за обеспечение соответствия условиям всех национальных регламентов.

ВНИМАНИЕ! — Также исключительно важно, чтобы испытания, проводимые в соответствии с настоящим международным стандартом, выполнялись должным образом подготовленным персоналом.

1 Область применения

Настоящий международный стандарт устанавливает электрохимический метод определения растворенного кислорода в воде с помощью электрохимического элемента, который отделен от пробы газопроницаемой мембраной.

В зависимости от типа используемого зонда измерение можно производить либо концентрации кислорода в миллиграммах на литр, либо относительного насыщения (% растворенного кислорода), либо то и другое вместе. Этот метод измеряет содержание кислорода в воде при насыщении от 1 % до 100 %. Однако большинство измерительных приборов позволяют измерить значения выше 100 %, т.е. перенасыщение.

ПРИМЕЧАНИЕ Перенасыщение возможно, если парциальное давление кислорода выше чем в воздухе. Особенно в присутствии активно растущих водорослей, может произойти перенасыщение до 200 % и выше.

Данным методом измеряют содержание кислорода в воде при насыщении выше 100 %, если предприняты меры по предотвращению выделения кислорода в процессе работы и измерения пробы

Данный метод подходит для выполнения измерений в полевых условиях, а также для постоянного мониторинга растворенного кислорода или для выполнения измерений в лаборатории. Этот метод является предпочтительным для работы с интенсивно окрашенной или мутной водой, а также для анализа воды, не пригодной для титрования методом Винклера (Winkler), поскольку содержит вещества, связывающие железо и йод, каждое из которых может помешать определению йодометрическим методом, установленным в ISO 5813^[1].

Данный метод подходит для измерения питьевой, природной, сточной и соленой воды. При применении к соленой воде, например, морской воде, эстуариевой воде, необходимо вносить поправку на соленость.

2 Нормативные ссылки

Следующие ссылочные документы обязательны для применения данного документа. Для датированных ссылок применяется только указанное издание. Для недатированных ссылок применяется самое последнее издание указанного документа (включая все изменения).

ISO 3696, *Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы испытаний*

3 Сущность метода

Погружение измерительного элемента, включающего ячейку, наполненную электролитом, с избирательной мембраной и, как минимум, двумя металлическими электродами, в анализируемую воду.

ПРИМЕЧАНИЕ Мембрана практически непроницаема для воды и растворенного ионного материала, но проницаема для кислорода и некоторых других газов.

Один из электродов изготовлен из благородного металла, например, золота или платины. Кислород восстанавливается на его поверхности в результате электрохимического процесса. Чтобы сделать этот процесс возможным создают подходящий электрохимический потенциал на этом электроде. Для полярографических зондов это достигается приложением внешнего напряжения относительно второго электрода. Гальванические зонды способны создавать потенциал самостоятельно.

Ток, получающийся при восстановлении кислорода, прямо пропорционален скорости переноса кислорода через мембрану и слой электролита, и, следовательно, парциальному давлению кислорода в пробе при данной температуре.

Температура влияет двояким образом. Во-первых, она влияет на газовую проницаемость мембраны. Поэтому первичный сигнал зонда необходимо компенсировать с помощью встроенного температурного датчика. Последние анализаторы способны вводить поправку автоматически. Во-вторых, влияние температуры сказывается на реакциях на электродах.

Чтобы рассчитать относительное насыщение проб в контакте с атмосферой, необходимо включить эффективное давление. Это можно проделать вручную или с помощью датчика давления для автоматической компенсации. Соленость воды тоже может повлиять на результаты.

4 Помехи

Газы и пары, например, хлор, сероводород, амины, аммиак, бром и йод, которые диффундируют через мембрану, могут помешать определению, если присутствуют, т.к. влияют на измеряемый ток.

Другие вещества, присутствующие в пробе, могут помешать измерению тока, препятствуя прохождению через мембрану, засоряя ее или вызывая коррозию электродов. Сюда входят растворители, масла, сульфиды, карбонаты и биопленки.

5 Реактивы

ISO 5814:2012

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/528d64f7-9505-48c0-b467->

В процессе анализа необходимо использовать реактивы только признанной аналитической чистоты.

5.1 Вода, класса 2, в соответствии с ISO 3696, в некоторых случаях, можно пользоваться имеющейся в продаже водой.

5.2 Сульфит натрия, безводный, Na_2SO_3 или гептагидрат, $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

5.3 Соль кобальта(II), например, гексагидрат хлорида кобальта (II), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.4 Азот, газ, N_2 , чистота 99,995 % по объему или выше.

6 Аппаратура

6.1 Измерительный прибор, включающий компоненты, описанные в 6.1.1 и 6.1.2.

6.1.1 Измерительный зонд, либо гальванического типа (например, свинец/серебро), либо полярографического типа (например, серебро/золото), оснащенный, если требуется, чувствительным к температуре корректирующим устройством.

6.1.2 Счетчик, градуированный на прямое показание концентраций растворенного кислорода, и/или относительное насыщение кислородом.

6.2 Термометр, градуированный с ценой деления, по крайней мере, 0,5 °C.

ПРИМЕЧАНИЕ Обычно температурный датчик интегрирован в прибор (6.1).

6.3 Барометр, градуированный с ценой деления 1 гПа.

ПРИМЕЧАНИЕ Обычно барометр интегрирован в прибор (6.1).

7 Отбор проб и проведение анализа

7.1 Отбор проб

7.1.1 Общие положения

С пробами всегда необходимо обращаться так, чтобы воспрепятствовать переносу кислорода между водой и воздухом.

В принципе, концентрация кислорода должна измеряться непосредственно на месте на анализируемом водном объекте.

Если такое прямое измерение невозможно, можно снимать показания в газонепроницаемом присоединенном проточном устройстве или немедленно после отбора разовой пробы.

Любая процедура отбора разовых проб дает высокую неопределенность измерений.

При наполнении сосуда в процессе пробоотбора необходимо свести к минимуму, как захват кислорода, так и его выделение. Перенос пробы необходимо осуществлять без турбулентности, т.е. поддерживать ламинарный поток.

7.1.2 Отбор проб на глубине (например, поверхностных вод)

Забирают пробу осторожным и медленным погружением в нее пробоотборного сосуда.

7.1.3 Пробоотбор из водопроводного крана

Присоединяют инертную пробоотборную трубку, герметично, к крану и погружают эту трубку до дна пробоотборного сосуда. Следят за тем, чтобы объем воды, перелившейся через край, был, как минимум, втрое больше вместимости пробоотборного сосуда.

7.1.4 Отбор проб с помощью насоса

Необходимо использовать только погружные водовытеснительные насосы. Насосы, работающие по принципу вытеснения воздуха *не подходят*. Заполняют пробоотборный сосуд со дна с помощью пробоотборной трубки и дают воде перелиться через край сосуда. При переносе пробы объемная скорость потока должна контролироваться, чтобы гарантировать практически ламинарное течение. Следят за тем, чтобы объем воды, перелившейся через край, был, как минимум, втрое больше вместимости пробоотборного сосуда.

7.2 Техника измерения и меры предосторожности

Измерительная система должна находиться в рабочем состоянии в соответствии с инструкциями изготовителя. Например:

- проверить отсутствие повреждений на мембране;
- дать достаточное время на поляризацию;
- при необходимости калибровать систему.

При выполнении измерения следят за тем, чтобы проба протекала через мембрану с достаточной скоростью в соответствии с инструкциями изготовителя. Этого можно достичь естественным истечением, движением датчика или перемешиванием, например, на магнитной мешалке. Необходимо предотвратить потерю сигнала за счет потребления кислорода датчиком.

Необходимо позаботиться о том, чтобы не происходило обмена кислородом между газовым резервуаром и пробой. Поэтому необходимо избегать образования, воздушных пузырьков в пробах, измеряемых в сосуде. При измерениях на месте также необходимо следить за отсутствием пузырьков, которые могут повлиять на сигнал.

Для хранения и технического обслуживания зонда необходимо следовать инструкциям изготовителя.

7.3 Калибровка

7.3.1 Общие положения

Процедура калибровки описана в 7.3.2 – 7.3.3, при этом необходимо следовать инструкциям изготовителя.

Калибровку при насыщении воздухом следует проверять ежедневно и после соответствующих изменений условий окружающей среды (т.е. температуры и давления).

7.3.2 Проверка нуля

По необходимости проверяют и, если возможно, регулируют установку нуля прибора, погружая зонд в 1 л воды, в которую добавлен эквивалент 1 г или больше сульфита натрия (5.2) и примерно 1 мг соли кобальта (II) (5.3), чтобы освободить воду от кислорода. Этот раствор используется после соответствующего времени на обратную реакцию.

Современные зонды обычно достигают стабильного отклика в течение 10 – 15 мин. В то же время, различные зонды могут иметь различные скорости отклика, поэтому следует соблюдать инструкции изготовителя.

ПРИМЕЧАНИЕ Кобальт(II) используется в качестве катализатора для восстановления кислорода сульфитом. Проверка и установка нуля, если возможно, можно также выполнять в атмосфере чистого азота.

7.3.3 Калибровка при насыщении

Выполняют калибровку в применяемом контейнере согласно инструкциям изготовителя. Простая и эффективная калибровка возможна в воздухе, насыщенном водяным паром.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Существуют небольшие различия между токами датчиков в воде и в воздухе. За счет геометрии датчиков, в воде существует так называемый неподвижный диффузионный слой, который подавляет сигнал приблизительно на ~2 %. Поэтому целью калибровки является значение 102 % в воздухе, насыщенном водяными парами (см. инструкции изготовителя). Это соразмерно 100 % насыщению водой.

Заменяют электролит и/или мембрану, когда прибор перестает поддаваться калибровке или когда отклик становится нестабильным или медленным (см. инструкции изготовителя).

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Значения можно проверять титрованием по Винклеру (см. ISO 5813^[1]).

7.3.4 Проверка линейности

Проверка линейности (осуществляемая в лаборатории посредством испытания по Винклеру) необходима только в том случае, если возникают проблемы с прибором. В этом случае необходимо обратиться к инструкциям изготовителя.

7.4 Определение

Выполняют определение на подлежащей анализу воде в соответствии с инструкциями изготовителя.

Обеспечивают достаточное перемешивание воды (см. 7.2).

Полностью погружают датчик измерительного зонда в пробу, обеспечивая обширный контакт мембраны и температурного датчика с водой.

Проверяют влияющие параметры, т.е. температуру, атмосферное давление и соленость пробы.

ПРИМЕЧАНИЕ Большинство приборов корректируют температурное поведение зонда и учитывают атмосферное давление для вычисления окончательного показания. При использовании приборов без этих автоматических функций пользователю необходимо учитывать влияние температуры и давления самостоятельно. Для информации, как растворимость кислорода зависит от температуры, давления и солености и для корреляции между проводимостью и соленостью см. Приложение А.

8 Расчет и обработка результатов

8.1 Концентрация растворенного кислорода

Концентрацию растворенного кислорода выражают в миллиграммах кислорода на литр, и сообщают результат с точностью до первого знака после запятой.

ПРИМЕР 1 $\rho_{O_2} = 1,5 \text{ мг/л}$.

ПРИМЕР 2 $\rho_{O_2} = 18,1 \text{ мг/л}$.

8.2 Представление растворенного кислорода через относительное насыщение

Большинство приборов обладают функцией автоматического вычисления. Если требуется, вычисляют относительное насыщение растворенного кислорода в воде, выраженное в процентах, w_{O_2} , по формуле

$$w_{O_2} = \frac{\rho_{O_2}}{\rho_{O_2,s}} \times 100 \quad (1)$$

где

ρ_{O_2} реальная концентрация, выраженная в миллиграммах на литр, мг/л, растворенного кислорода, найденного в пробе воды при атмосферном давлении, p , в гектопаскалях, гПа, при температуре воды, θ , в градусах Цельсия, °C;

$\rho_{O_2,s}$ теоретическая концентрация, выраженная в миллиграммах на литр, мг/л, растворенного кислорода, этой пробы воды при атмосферном давлении, p , в гектопаскалях, гПа, при температуре воды, θ , если проба была насыщена влажным воздухом (растворимость см. в Приложении А).

Результат сообщают с точностью до целого числа. Указывают температуру воды θ и атмосферное давление p при измерении, и соленость S пробы, если последняя учитывается.

ПРИМЕР 1

$$w_{O_2} = 3 \% \quad p = 1\,115 \text{ гПа}; \theta = 19,5 \text{ °C}; S = 35$$

ПРИМЕР 2

$$w_{O_2} = 104 \% \quad p = 1\,005 \text{ гПа}; \theta = 22,1 \text{ °C}; S = 3$$

9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать, по крайней мере, следующую информацию:

- использованный метод испытания, наряду со ссылкой на данный международный стандарт (ISO 5814:2012);
- идентичность пробы воды;
- условия измерения:
 - температура воды при заборе пробы и при осуществлении измерения,
 - атмосферное давление при заборе пробы и при осуществлении измерения,
 - соленость воды;
- результат в соответствии с Разделом 8;
- все обстоятельства, которые могли повлиять на результат.

Приложение А (информативное)

Физико-химические данные для кислорода в воде

А.1 Соленость и проводимость

Используют значения Таблицы А.1 если используемый измеритель проводимости не измеряет соленость. Используют кондуктометр для измерения проводимости при стандартной температуре (20 °С), затем используют данные Таблицы А.1 для оценки солености с точностью до целого числа.

Если кондуктометр способен отображать проводимость только при другой контрольной температуре, необходимо вычислить проводимость при 20 °С с помощью поправочного коэффициента (см. ISO 7888^[2]).

Таблица А.1 была рассчитана вплоть до проводимости 5,4 См/м по *Международным океанографическим таблицам* (см. Ссылку [7]).

Таблица А.1 — Корреляция проводимость-соленость

Проводимость См/м ^b	Значение солености ^a	Проводимость См/м ^b	Значение солености ^a	Проводимость См/м ^b	Значение солености ^a
0,5	3	2,0	13	3,5	25
0,6	4	2,1	14	3,6	25
0,7	4	2,2	15	3,7	26
0,8	5	2,3	15	3,8	27
0,9	6	2,4	16	3,9	28
1,0	6	2,5	17	4,0	29
1,1	7	2,6	18	4,2	30
1,2	8	2,7	18	4,4	32
1,3	8	2,8	19	4,6	33
1,4	9	2,9	20	4,8	35
1,5	10	3,0	21	5,0	37
1,6	10	3,1	22	5,2	38
1,7	11	3,2	22	5,4	40
1,8	12	3,3	23	—	—
1,9	13	3,4	24	—	—

^a Соленость определена по проводимости при 20 °С.
^b 1 См/м = 10 мкСм/см.

А.2 Атмосферное давление и высота над уровнем моря

Таблица А.2 используется для оценки атмосферного давления на определенных высотах над уровнем моря. Соответствие основано на допущении, что на уровне моря атмосферное давление равно 1 013 гПа. Взяв значение атмосферного давления в зависимости от высоты над уровнем моря из Таблицы А.2 или более точное в местной метеорологической службе, вводят это значение в прибор.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Значения, указанные в Таблице А.2 являются приближениями, выведенными по международной атмосферной формуле, и могут отличаться от других данных, полученным из других допустимых уравнений.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Поправки на атмосферное давление необходимы только, если прибор не выполняет эти операции автоматически.

Таблица А.1 — Атмосферное давление на высоте (пример)

Высота м	Атмосферное давление гПа	Высота м	Атмосферное давление гПа
0	1 013	1 800	815
150	995	1 950	800
300	979	2 100	785
450	960	2 250	771
600	943	2 400	756
750	926	2 550	742
900	910	2 700	728
1 050	893	2 850	715
1 200	877	3 000	701
1 350	861	3 150	688
1 500	846	3 300	675
1 650	830	—	—

А.3 Растворимость кислорода в воде

Таблица А.2 — Растворимость кислорода в воде в равновесии с насыщенным влагой воздухом при атмосферном давлении (1 013 гПа) (по солёности см. Таблицу А.1)

Температура °С	Солёность				
	0	9	18	27	36
	Растворимость кислорода мг/л				
0	14,62	13,73	12,89	12,11	11,37
1,0	14,22	13,36	12,55	11,79	11,08
2,0	13,83	13,00	12,22	11,49	10,80
3,0	13,46	12,66	11,91	11,20	10,54
4,0	13,11	12,34	11,61	10,93	10,28
5,0	12,77	12,03	11,33	10,66	10,04
6,0	12,45	11,73	11,05	10,41	9,81
7,0	12,14	11,44	10,79	10,17	9,58
8,0	11,84	11,17	10,54	9,94	9,37
9,0	11,56	10,91	10,29	9,71	9,16
10,0	11,29	10,66	10,06	9,50	8,97
11,0	11,03	10,42	9,84	9,29	8,78
12,0	10,78	10,19	9,63	9,09	8,59
13,0	10,54	9,96	9,42	8,90	8,42
14,0	10,31	9,75	9,22	8,72	8,25
15,0	10,08	9,54	9,03	8,55	8,09
16,0	9,87	9,35	8,85	8,38	7,93