ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФГБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»

В.Ч.Юранец

2019 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МЕТОДИКИ ИЗМЕРЕНИЙ pH ПРОБ ВОД ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (ФР.1.31.2018.30110)

МОСКВА
(Издание 2019 г)

gost.e-ecolog.ru

ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 «Методика измерений pH проб вод потенциометрическим методом», утверждённый 28 февраля 2018 года, введен в действие с 28 июля 2018 года до выхода нового издания. Метод выполнения измерений остался неизменным.

Данный документ регламентирует методику измерений ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (Издание 2018 г.) [1], определяет порядок и правила выполнения работы, подготовлен по результатам поступающих запросов от пользователей методики и носит информационно-разъяснительный характер.

Настоящие методические рекомендации распространяются исключительно ФГБУ «ФЦАО» на бумажном носителе с указанием номера оригинала 05551, шестизначным кодом 190509 и синей печатью разработчика. Официальное предоставление актуальной версии методики в электронно-цифровой форме возможно только на официальном сайте ФГБУ «ФЦАО» gost.e-ecolog.ru формацию, представленную на других сайтах и информационно-справочных системах, разработчик ответственности не несет (ЦНТИ, Техэксперт, Гарант, Кодекс и т.д.).

В соответствии со статьёй 11 Федерального закона от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» аттестация методик измерений является одной из форм государственного регулирования в области обеспечения единства измерений. Средства измерений, стандартные образцы и испытательное оборудование, используемые в работе, должны быть метрологически обеспечены в национальной системе измерений, применяемых в сфере законодательной метрологии; средства должны быть утвержденного типа.

Обращаем внимание на то, что в методике измерений прописана возможность использования средств измерений с характеристиками не хуже указанных в прописи методики. В случае использования лабораторией современного измерительного оборудования (а именно pH-метра) с метрологическими характеристиками лучше, чем указаны в данной методике на основании статьи 5 Федерального закона от 26.06.2008 № 102-ФЗ "Об обеспечении единства измерений" считаем целесообразным проводить измерение pH пробы воды согласно эксплуатационной документации на средство измерений[1], включив в область аккредитации лаборатории в качестве методики исследований инструкцию (руководство) по эксплуатации pH-метра. В качестве погрешности полученного результата в таком случае используются характеристики, представленные в описании типа применяемого средства измерений.

[1] прямое измерение - измерение, при котором искомое значение величины получают непосредственно от средства измерений. Отнесение измерений, выполненных при помощи pH-метра, к прямым зависит от условий применения. Измерения можно отнести к прямым, если изложенная в руководстве по эксплуатации pH-метра методика измерений позволяет выполнить измерения в указанном в описании типа диапазоне измерений с установленными метрологическими характеристиками. Таким образом, если при выполнении измерений требуются дополнительные операции (пробоподготовка, концентрирование, разбавление и т.д.), которые не предусмотрены руководством по эксплуатации и могут привести к изменению метрологических характеристик, необходимо применять аттестованные методики измерений.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (Издание 2018 г.) устанавливает методику количественного химического анализа проб вод (сточных, очищенных сточных, нормативно-очищенных сточных, питьевых, бутилированных, попутных, природных: подземных, поверхностных) для определения величины водородного показателя pH активности ионов водорода от 1,0 до 14,0 вкл. потенциометрическим методом (концентрация ионов гидроксония $[OH_3^+]$ в интервале от 1 до 10^{-14} мг-экв/л, для удобства используется «концентрация ионов водорода H^+»). Величина pH =7 отвечает нейтральному состоянию раствора (дождевая вода, дистиллированная вода, лесные реки Европейской части России), меньшие её значения – кислотному (болотные воды, талые воды, природные воды после кислотных дождей), а более высокие – щелочному (сточные воды, содержащие моющие растворы для шелка, хлопка, содовые озёра).

Методика не предназначена для морских вод ввиду того, что морские воды имеют повышенную соленость, их анализ необходимо проводить с использованием методик, учитывающих этот фактор.

Для определения pH морских вод с соленостью менее 35‰ при использовании в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морских вод и вод морских устьев рек, рекомендуем использовать РД 52.10.735-2018 «Водородный показатель морских вод», вводимую в действие с 01 апреля 2019 года.

На дистиллированную воду, получаемую при помощи установок для очистки воды и применяемую в качестве растворителя, в том числе для приготовления растворов веществ, реактивов, реагентов и препаратов, при проведении испытаний (определений, измерений, анализов), в технологических операциях и процессах распространяются требования действующих стандартов (ГОСТ 6709-72, ГОСТ Р 58144-2018).

Использование методики для определения pH минеральных, газированных вод, вод горячего водоснабжения возможно при условии их документального оформления, технического обоснования, одобрения и согласия заказчика. Данное решение должно быть согласовано с заказчиком и оговорено в договоре, согласно которому осуществляется анализ проб. Принятие заказчиком решения о возможности использования методики вне указанной области применения рекомендуется зафиксировать в письменной форме, например, в договоре, в данном случае возможность ссылки на аккредитацию в протоколе невозможна[2].

В большинстве природных вод концентрация водородных ионов обусловлена лишь отношением концентраций свободной двуокиси углерода и бикарбонат-ионов и карбонатных ионов, pH колеблется от 4,5 до 8,3. На величину pH может оказать влияние повышенное содержание гуминовых веществ, фульвокислот, органических кислот, основных карбонатов и гидроокисей, возни-

[2] Статья 14.60 КоаП. Нарушение юридическим лицом, индивидуальным предпринимателем требований законодательства Российской Федерации об аккредитации в национальной системе аккредитации

кающих вследствие поглощения CO_2 в процессе фотосинтеза, в отдельных случаях – также и повышенное содержание солей, подверженных гидролизу. В сточных водах могут также содержаться сильные кислоты и основания [2].

Методика обеспечивает выполнение требований к точности измерений, установленных для измерений водородного показателя в водах Приказом Минприроды от 07.12.2012 г. № 425 «Об утверждении перечня измерений, относящихся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений и выполняемых при осуществлении деятельности в области охраны окружающей среды, и обязательных метрологических требований к ним, в том числе показателей точности измерений».

Показатель концентрации ионов водорода pH является важным показателем степени щелочности (кислотности) среды и свидетельствует о содержании веществ, которые эту среду обусловливают. Величина pH является необходимой вспомогательной величиной во многих аналитических расчетах и при выполнении различных измерений. Так, значение pH является обязательным параметром при контроле качества вод, указывая на агрессивность окружающей среды, и в зависимости от типа анализируемой воды к нормативу pH предъявляются различные требования. Например, в соответствии с Постановлением Правительства РФ от 29.07.2013 № 644 «Об утверждении Правил холодного водоснабжение и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации» реакция среды pH сточных вод, допущенных к сбросу в централизованную систему водоотведения, должна находиться в пределах 6,0-9,0 ед pH (для питьевой воды в качестве нормативного документа применяется СанПиН 2.1.4.1074-01; для бутилированной воды водородный показатель нормируется согласно СанПиН 2.1.4.1116-02 и должен быть в пределах от 6,5 до 8,5 ед pH). Определение pH оборотной воды важно для прогнозирования скорости коррозии сталей в водной среде – значение pH оборотной воды рекомендуется поддерживать в интервале 6,5-8,8 ед pH [3].

1 ПРИНЦИП МЕТОДА

Вода, являясь слабым электролитом, в малой степени диссоциирует на ионы H^+ и OH^-. В водных растворах произведение концентрации этих ионов называется ионным произведением воды (Кв, K_W), которое является постоянным и равно 10^{-14} при 25^0С. Для работы на практике используется отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода $pH = -\log_{10}[H^+]$, введенный в использование Соренсеном в 1909 году.

Метод определения величины pH проб воды основан на определении концентрации иона водорода, которую находят по величине электродвижущей силы гальванического элемента, состоящего из двух полуэлементов – электродов (ЭДС равна разности потенциалов этих электродов).

Измерение pH – это перевод значений концентрации ионов водорода в электрическое напряжение, возникающее между измерительным электродом и электродом сравнения.

Потенциометрический (от лат. *Potentia* – сила, мощность) метод исследования основан на зависимости равновесного электродного потенциала Е от термодинамической активности компонентов электрохимической реакции: $aA + bB + ... \leftrightarrow mM + pP + ...$ и описывается уравнением Нернста.

Наиболее общая форма $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b ...}{a_M^m \cdot a_P^p ...}$,

где E_0 – стандартный потенциал, R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, F – постоянная Фарадея, n – число электронов, участвующих в реакции, a, b, ..., m, p ...– стехиометрические коэффициенты при компонентах реакции A, B, ..., M, P [4].

При замене логарифма на десятичный уравнение принимает вид:

$$E = E_0 + \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[\mathrm{Re}d]},$$

где [Ox] – концентрация окисленной формы, моль/л; [Red] – концентрация восстановленной формы, моль/л.

В потенциометрии один из электродов является индикаторным, а другой – электродом сравнения (вспомогательным электродом). Потенциал индикаторного электрода зависит от активности определяемого иона. Потенциал электрода сравнения нечувствителен к изменению активности определяемого иона и имеет постоянное значение. Таким образом, ЭДС гальванического элемента, составленного из индикаторного электрода и электрода сравнения, задается активностью определяемого иона в растворе.

Наиболее широкое практическое применение нашел стеклянный индикаторный электрод, который можно использовать в широком диапазоне pH и в присутствии окислителей.

Стеклянный электрод – это ион-селективный мембранный электрод, состоящий из ион-селективной мембраны (рис.1) на конце тонкостенной стеклянной трубки, наполненной раствором кислоты или соли (электролита), в который для контакта погружен внутренний электрод сравнения (например, хлорсеребряный). Поверхность стекла такого шарика в растворе приобретает потенциал, величина которого зависит от концентрации водородных ионов в растворе [5].

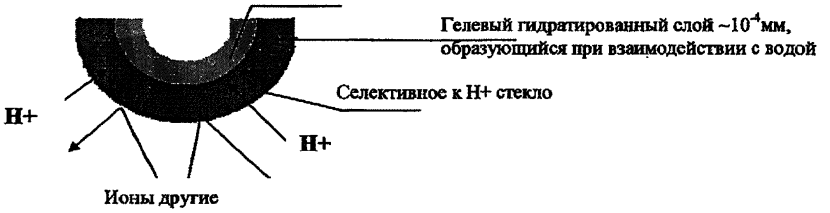


Рис.1.Схематическое изображение стеклянной мембраны [6]

Содержащиеся в стекле ионы натрия обмениваются в растворе с ионами водорода, которые с анионным остатком образуют слабодиссоциированные кремниевые кислоты до установления равновесия. На границе «стекло-раствор» возникает потенциал, величина которого определяется только концентрацией ионов водорода.

Особенностью стеклянного электрода является его потенциал асимметрии, появляющийся в связи с наличием разных потенциалов на внутренней и на внешней поверхности стеклянного электрода. Потенциал асимметрии зависит от состава и толщины стекла электрода и может иметь значение от нескольких милливольт в случае тонкостенных электродов из мягкого стекла до сотых долей вольта у толстостенных электродов из тугоплавкого стекла.

Величина потенциала асимметрии изменяется, поэтому определение pH растворов производят по калибровочному графику «pH - потенциал». В случае если потенциометр для измерения pH градуирован в единицах pH, прибор следует каждый раз регулировать по точному буферному раствору. Для уменьшения потенциала асимметрии стеклянный электрод выдерживают в воде или в 0,1М соляной кислоте.

Стандартные потенциалы и крутизна электродной функции электродов зависят от температуры, поэтому pH-метры имеют приспособления для коррекции последнего эффекта. Современные измерительные приборы в основном снабжены автоматической температурной компенсацией, осуществляемой с помощью электрической цепи, в которую включена термопара, погруженная в анализируемый раствор. Такая компенсация влияния температур позволяет прокалибровать электрод при одной какой-либо температуре и затем – без дополнительной корректировки – работать с ним при любой температуре [7]. При ручной температурной компенсации требуется ввод значения температуры раствора для корректировки показаний pH в соответствии с температурой. При работе с pH-метром для исключения вероятности ошибки оператора, следует учитывать, позволяет ли использование данного прибора автоматически учитывать разность температур электрода сравнения и анализируемого раствора либо существует необходимость осуществлять температурную компенсацию вручную. Перед проведением температурной компенсации необходимо внимательно ознакомиться с инструкцией по эксплуатации выбранного прибора.

Постоянные времени стеклянных электродов пропорциональны толщине мембраны и лежат в пределах 1-10 с. Время установления потенциала увеличивается с понижением температуры, с уменьшением скорости протекания раствора и при загрязнении электродов. Существуют электроды, которые можно использовать при повышенных температурах [8]. Со стеклянными электродами можно проводить измерения pH даже в присутствии окислителей, восстановителей, каталитических ядов, а также в присутствии ионов тяжёлых металлов.

Электродом сравнения, отражающим эталонное напряжение системы, служит насыщенный хлорсеребряный электрод. В последнее время появились в продаже комбинированные электроды, которые интегрируют цепи измеритель-

ного электрода и электрода сравнения в один корпус и снабжены хлорсеребряными внутренними электродами сравнения.

Хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl) состоит из серебряной (платиновой) проволоки, покрытой хлоридом серебра, и погруженной в раствор хлорида калия – обычно молярной концентрации 3 (3,5) моль/л (во избежание растворения хлористого серебра в концентрированном хлоридном растворе с образованием хлорсеребряных комплексов раствор хлористого калия перед погружением электрода насыщают хлористым серебром).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Методика ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (издание 2018 г) обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

В единицах pH

Диапазон измерений	Границы погрешности при вероятности P=0,95, ±Δ	Среднеквадратическое отклонение повторяемости, σ_r	Среднеквадратическое отклонение воспроизводимости, σ_R
от 1,0 до 14,0 включ.	0,2	0,07	0,1

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства

Универсальный иономер ЭВ-74 в комплекте с автоматическим термокомпенсатором ТКА-4 (ТКА-5) № по Госреестру 4253-74 или pH-метр- утвержденного типа с пределами допускаемой погрешности измерений не хуже ±0,15 ед. pH со стеклянным электродом и электродом сравнения

Весы лабораторные утвержденного типа общего назначения специального или высокого класса точности[3], с максимальной нагрузкой 303 г (не более) по ГОСТ OIML R 76-1-2011 или по ГОСТ Р 53228-2008

Электрод измерительный типа ЭСЛ-43-07, ТУ 25-05.2234 № по Госреестру 2875-14

[3] С классом точности «высокий» (II) по ГОСТ 24104-2001 «Весы лабораторные. Общие технические требования» сопоставляется класс точности «высокий» (II) по ГОСТ Р 53228-2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания» или класс точности «высокий» (II) по ГОСТ OIML R 76-1-2011 «Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

Электрод измерительный типа ЭСЛ-63-07, ТУ 25-05.2234 № по Госреестру 2875-14

Электрод вспомогательный типа ЭВЛ-1М3, ТУ 25-05.2181

Термостатирующее устройство поддерживающее температуру с допуском ±0,2 °С (например, лабораторная баня-термостат ELMI TW-2, используется при отсутствии термокомпенсатора в приборе)

Колбы мерные 2-100 (1000) по ГОСТ 1770-74 (вместимостью 100 и 1000 $см^3$, 2 класс точности) *для приготовления растворов*

Цилиндры мерные вместимостью 50 и 100 $см^3$ по ГОСТ 1770-74, 2 класс точности

Пипетки градуированные вместимостью 5 и 10 $см^3$ по ГОСТ 29227-91, 2 класс точности

Секундомер механический СОПпр-2а-3-000, СОПпр-2б-2-000[4] № по Госреестру 2231-72 или 11519-11 (для отсчета времени по п. 9 использование песочных часов исключено, необходим поверяемый таймер, использование не поверенных таймеров разрешается при приготовлении свежеперегнанной дистиллированной воды, а также для определения времени хранения пробы. При наличии в приборе индикатора стабильности секундомер не нужен)

Термометр стеклянный керосиновый СП-2, № в госреестре 4657-12 (для измерения температуры воды при отборе проб)

Гигрометр психрометрический ВИТ-2, № в госреестре 69566-17 (используется в работе с ареометром АОН-1 для измерения влажности в помещении)

Барометр-анероид контрольный М-67, № в госреестре 3744-73

Возможна замена представленного в методике оборудования для измерения показателей качества окружающей среды при пробоотборе на другое оборудование утвержденного типа, допущенное к применению в РФ. В качестве температуры воздуха окружающей среды и атмосферного давления при отборе пробы воды (не в помещении) считаем возможным (при необходимости) использовать информацию, указанную на официальных сайтах региональных центров по гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды.

При выборе средств измерений условий окружающей среды при работе в лаборатории следует руководствоваться требованиями трудового законодательства, СанПиН и условиями эксплуатации используемого оборудования. Ввиду того, что метрологические и технические характеристики барометра не оказывают влияния на метрологические характеристики измерения pH, а также учитывая, что измерение атмосферного давления в воздухе лаборатории не относится к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, считаем возможным использование любого барометра для контроля давления в помещении.

Плитка нагревательная или нагревательная платформа (используется при необходимости приготовления растворов со значением pH>6, когда дистиллированную воду необходимо прокипятить)

[4] Опечатка «СОПпр-2б-2-000» следует читать «СОСпр-2б-2-000»

Промывалка полиэтиленовая

Мешалка магнитная и палочка для извлечения магнитных элементов (Мешалка магнитная используется для перемешивания пробы воды при измерении и в современных приборах может быть встроена в корпус анализатора, а также для перемешивания приготавливаемых буферных растворов. Перемешивание позволяет ускорить процесс установления равновесия, однако на точность измерений проб воды большого влияния не оказывает)

Стеклянная палочка

Стандарт-титры утвержденных типов для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH, значения pH 1,65; 4,01; 6,86; 9,18; 12,43 (при 25^0C)

Все средства измерений должны быть утвержденных типов, поверены в установленном порядке. Допускается использование других средств измерений утвержденных типов и вспомогательного оборудования, с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных.

3.2. Посуда

Стаканы химические Н-2-50(100) по ГОСТ 25336-82 (из термостойкого стекла вместимостью 50; 100 $см^3$)

Воронки конические В ХС по ГОСТ 25336-82

Конические колбы Кн-2-200 ТХС по ГОСТ 25336-82[5]

Бутыли из полиэтилена и стекла для отбора и хранения проб и растворов с плотно закрывающейся крышкой

Допускается использование лабораторной посуды с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Реактивы и материалы

Калий хлористый по ГОСТ 4234-77

Соляная кислота по ГОСТ 3118-77

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 или вода для лабораторного анализа 2-ой степени чистоты по ГОСТ Р 52501-2005

При приготовлении буферных растворов следует руководствоваться инструкцией по приготовлению растворов.

В случае отмены ГОСТ 6709-72 считаем возможным использование дистиллированной воды, удовлетворяющим показателям, указанным в данном ГОСТ. Отмечаем, что расширение диапазона pH и изменение значения удельной электропроводности дистиллированной воды в ГОСТ Р 58144-2018 «Вода

[5] При реализации методики ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (издание 2018 года) в работе применяются плоскодонные термостойкие колбы по ГОСТ 25336-82 любой вместимости для приготовления свободной от углекислого газа дистиллированной воды (п 8.2); для приготовления насыщенного раствора хлористого калия (п.8.2.6) следует использовать коническую колбу Кн-2-250-34 ТС по ГОСТ 25336-82.

дистиллированная. Технические условия» не приведут к изменению метрологических характеристик стандарт-титров для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов, приготовленных в соответствии с ГОСТ 8.135-2004 «Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения». Таким образом, с 01 июля 2019 г. дистиллированная вода, используемая при приготовлении буферных растворов должна соответствовать требованиям ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия».

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026-76 (используется для удаления остатков воды с электродов перед измерением) ***или***

Фильтры обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678 (используется для удаления остатков воды или загрязнений с электродов перед измерением) ***или***

Ткани хлопчатобумажные бязевой группы по ГОСТ 11680-76 (ГОСТ 29298-2005)

Спирт этиловый технический синтетический по ГОСТ Р 51999-2002 марка А высший сорт или

Спирт этиловый ректификованный первый сорт по ГОСТ 5962-2013

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. (analytical reagent grade) или х.ч.

Допустимо использование буферных растворов производства фирм HANNA, Testo и т.д. для измерений вне сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений (в случае отсутствия в Госреестре).

Допускается использование реактивов аналогичной или более высокой квалификации, изготовленных по другой нормативной документации, в том числе импортных.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-2015.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

Помещение, рабочие столы и поверхности должны содержаться в чистоте. После завершения работ проводится влажная уборка рабочих поверхностей дезинфицирующими средствами, разрешенными к использованию в установ-

ленном порядке. Работник, выполняющий анализ, использует в ходе работы перчатки, халат и закрытую сменную обувь.

4.5 После завершения анализа неиспользованные остатки проб питьевых и природных вод, а также разбавленной водопроводной водой сточной воды выливаются в канализацию.

Процедуры обращения с отходами лаборатории должны быть прописаны в соответствующих внутренних инструкциях с учетом последней редакции Федерального закона "Об отходах производства и потребления" от 24.06.1998 № 89-ФЗ.

Отходы, предназначенные для утилизации, собираются в пластиковые ёмкости, и по мере накопления соответствующий отдел предприятия организует сдачу отходов специализированным предприятиям для утилизации в установленном порядке.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАНТОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой потенциометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации всех средств измерений предусмотренных данной методикой.

При этом к выполнению измерений и обработке их результатов могут допускаться лица, имеющие среднее специальное или высшее образование химического профиля и (или) опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж: владеющие методом анализа, знающие конструкцию, принцип действия и правила эксплуатации используемого оборудования, а также, освоивших метод в процессе тренировки и демонстрирующих удовлетворительные результаты при выполнении процедур контроля точности измерений.

Для аккредитованной лаборатории необходимо соблюдать требования согласно п.19 критериев № 326: «Наличие у работников (работника) лаборатории, непосредственно выполняющих работы по исследованиям (испытаниям) и измерениям в области аккредитации, указанной в заявлении об аккредитации или в реестре аккредитованных лиц:

высшего образования, либо среднего профессионального образования или дополнительного профессионального образования по профилю, соответствующему области аккредитации;

опыта работы по исследованиям (испытаниям), измерениям в области аккредитации, указанной в заявлении об аккредитации или в реестре аккредитованных лиц, не менее трех лет;

допуска к работам по проведению исследований (испытаний) и измерений, связанным с использованием сведений, составляющих государственную тайну (при необходимости).

Допускается привлечение к выполнению работ по исследованиям (испытаниям) и измерениям в области аккредитации, указанной в заявлении об аккредитации или в реестре аккредитованных лиц, за исключением подписания

протоколов исследований (испытаний) и измерений или иных документов о результатах исследований (испытаний) и измерений, лиц, не отвечающих требованиям настоящего пункта критериев аккредитации, при условии выполнения ими работ по исследованиям (испытаниям) и измерениям под контролем лиц, отвечающих требованиям настоящего пункта критериев аккредитации (за исключением лабораторий, проводящих сертификационные испытания средств связи и выполняющих работы по исследованиям (испытаниям) и измерениям оборудования для работы во взрывоопасных средах)».

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводятся в следующих условиях:
температура окружающего воздуха (20±5) °С;
атмосферное давление (84,0-106,7) кПа (630-800 мм рт.ст);
относительная влажность не более 80 % при t=25 °С.

Наиболее оптимальные величины параметров микроклимата согласно СанПин 2.2.4.3359-16 "Санитарно-эпидемиологические требования к физическим факторам на рабочих местах": температура воздуха (22-24) °С при относительной влажности 60-40%. Выполнение измерений на приборах проводят в условиях, указанных в руководстве по эксплуатации к ним.

Контроль температуры и влажности необходимо осуществлять перед началом работы в помещении при введенном в работу оборудовании.

Нормальное условие работы большинства приборов производится от сети переменного тока напряжением (220±22) В, частотой (50±1,0) Гц.

При напряжении питания сети, отличным от 220 В, оборудование может комплектоваться дополнительно трансформатором, что позволит всегда обеспечивать необходимые условия выполнения измерений.

Рекомендуем установить перечни контролируемых показателей в лабораторных помещениях в зависимости от проводимых работ, учитывая влияние тех или иных условий на качество результатов измерений (испытаний).

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ 31861-2012 "Вода. Общие требования к отбору проб", ГОСТ Р 56237-2014 «Вода питьевая. Отбор проб на станциях водоподготовки и в трубопроводных распределительных системах» и других нормативных (нормативно-правовых) документов, в соответствии с которыми проводится анализ проб.

7.1. Пробы отбирают в полиэтиленовые бутыли до края, предварительно ополоснутые отбираемой водой, не оставляя пузырьков воздуха (особенно важно при отборе водопроводной или грунтовой воды, так как CO_2 из воздуха образовывает в воде угольную кислоту, что может привести к уменьшению pH). Объем пробы должен быть не менее 100 $см^3$.

При транспортировании проб после отбора ёмкости с пробами упаковывают таким образом, чтобы упаковка не влияла на состав пробы и не приводила к потерям определяемых показателей при транспортировании, а также защищала емкости от возможного внешнего загрязнения и поломки. При этом пробы, подлежащие исследованию на pH (с другими, подлежащими немедленному исследованию согласно требованиям методик измерений), группируют отдельно и отправляют в лабораторию.

7.2. В связи с тем, что на величину pH влияют газы поглощаемые из воздуха (двуокись углерода, аммиак, сероводород), газы, образующиеся в ходе биологических процессов, связанных с жизнедеятельностью планктонных организмов пробу воды анализируют в день отбора проб (не позднее 6 часов с момента отбора пробы в соответствии с ГОСТ 31861-2012. Обращаем Ваше внимание на то, что максимальное время хранения 6 часов – это время между отбором проб и началом анализа в лаборатории). Транспортируют отобранные пробы при температуре ниже температуры отбора проб. Температура транспортирования в холодильнике во время транспортировки (2-5) °С пригодна для транспортирования pH.

7.3. При отборе проб составляют сопроводительный документ, в котором указывают:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

дата, время, место, метод отбора (при необходимости, погодные условия);

тип воды (питьевая ((не)централизованного водоснабжения), сточная, природная и т.д.) (при необходимости указать характеристики отобранных проб и результаты измерения показателя на месте отбора (например, предварительные с использованием индикаторной бумаги);

номер пробы (при необходимости);

должность, фамилия, подпись отбирающего пробу,

температура окружающего воздуха, пробы воды.

Перечисленные параметры являются рекомендательными: оформление акта отбора проб должно соответствовать предъявляемым в нормативно-правовых документах требованиям и прописываться в документах менеджмента качества лаборатории.

Необходимо учитывать, что определение pH относится к измерению изменяющейся во времени и при контакте с атмосферным воздухом величины и не подлежит параллельному отбору.

Примечание пункта 7.3 методики ПНД Ф имеет отношение к измерениям pH в пробах вод, осуществляемым при проведении анализа в соответствии с Постановлением Правительства Российской Федерации от 21.06.2013 г. № 525 г. Москва "Об утверждении Правил осуществления контроля состава и свойств сточных вод", пункт 33[6] которого гласит: «Параллельная и резервная пробы не

[6] Положения правил №525 не содержат императивного запрета на анализ параллельной пробы сточных вод в аккредитованной лаборатории на предмет содержания веществ (показателей), указанных в пункте 33 Правил № 525, но учитывают фактическую невозможность использования полученных результатов по указанным показателями в целях сопоставления с результатами анализа резервной пробы.

могут быть использованы для определения содержания веществ (показателей), которые изменяются при контакте с атмосферным воздухом или в короткие промежутки времени (pH, растворенные газы), а также веществ, не смешивающихся с водой». В случае проведения измерений в других целях проведение параллельного отбора проб возможно.

В связи с этим, для предварительного ознакомления организации-абонента с целью исключения дальнейших претензий к организации, осуществляющей водоотведение, рекомендуем проводить определение pH сточных вод как в испытательной лаборатории, так и на месте отбора проб (с использованием калиброванного перед выездом портативного pH-метра, включенного в Госреестр СИ, руководствуясь инструкцией по пользованию) параллельно с измерением температуры воды, окружающего воздуха и визуального осмотра пробы и места её отбора [9]. После измерений на месте рекомендуем вписать данные измерения в акт отбора проб, ознакомить представителя организации, предупредив возможные разногласия.

Также напоминаем, что в соответствии с пунктом 32 Постановления Правительства РФ от 21.06.2013 № 525 «Об утверждении Правил осуществления контроля состава и свойств сточных вод» ёмкости с пробами должны быть промаркированы организацией, осуществляющей водоотведение.

При измерении pH питьевой воды необходимо руководствоваться требованиями ГОСТ Р 56237-2014, в п.4.1. которого указана необходимость проведения расширенных исследований (см. СанПиН 2.1.4.1074-01), подтверждающих отсутствие статистически достоверных различий между результатами, полученным на месте отбора проб и в лаборатории, для определения pH в испытательной лаборатории (центре). Для этих целей необходимо использование портативных pH-метров.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА (ИЗМЕРЕНИЙ)

8.1. Подготовка иономера (pH-метра) и электродов

8.1.1. Подготовку иономера (pH-метра), а также электродов, проводят в соответствии с руководствами (инструкциями) по эксплуатации.

Перед проведением измерений следует открыть заливочное отверстие, закрытое пробкой или съемным кольцом на поверхности проточного вспомогательного электрода сравнения (в зависимости от конструкции электрода). После завершения цикла измерений отверстие проточного вспомогательного электрода сравнения следует закрыть.

Сосуд проточного вспомогательного электрода сравнения должен периодически пополняться электролитом – раствором хлористого калия в зависимости от конструкции электрода).

До и после градуировки или проверки иономера (pH-метра) электроды промывают дистиллированной водой, удаляют избыток влаги фильтровальной бумагой или обтирают тонкой мягкой тканью.

8.1.2. Градуировку иономера (pH-метра) проводят по буферным растворам согласно инструкции к прибору.

Перед каждой серией измерений проводят проверку работы иономера (pH-метра) по буферным растворам (приготавливаемым в соответствии с инструкцией производителя) с целью контроля стабильности градуировки (перед измерениями иономер (pH-метр) проверяют по двум буферным растворам и один раз в неделю по всем (минимум трём) буферным растворам), охватывающим диапазон pH анализируемых растворов, который указан в области аккредитации испытательной лаборатории. Например, если указан диапазон (4-10) ед.pH, то достаточно проводить градуировку по буферным растворам 9,18, 6,86 и 4,01, проверку осуществлять по 6,86 и одному из 9,18 или 4,01. Рекомендуется проводить градуировку (калибровку) и анализ проб вод при близких температурах (±2^{0}C). Обращаем внимание на то, что при работе с разными моделями pH-метров предъявляются разные требования к значениям температуры анализируемого раствора, так например, в инструкции иономера лабораторного И-160МИ указано, что температура анализируемого раствора не должна отличаться от температуры градуировочных растворов более чем на 1,5 °C; pH-метр pH-150M описывает возможность настройки pH-метра для работы в растворах, температура которых отличается более чем на 5 °C, и т.д.

В современных приборах встроен микропроцессор, благодаря которому значения pH стандартных буферных растворов запоминаются, и рассчитывается уравнение градуировочной характеристики в координатах «потенциал – pH» методом наименьших квадратов.

За норматив контроля при настройке прибора по буферным растворам используется норматив точности, указанный в эксплуатационной документации на средство измерения.

Измерение pH каждого буферного раствора повторяют три раза, каждый раз вынимая электроды из раствора и вновь погружая их в буферный раствор. Результаты измерений для каждого буферного раствора не должны изменяться более чем на 0,05 единиц pH от номинального значения.

В нерабочее время электроды хранят в дистиллированной воде, либо согласно условиям хранения, прописанным в инструкции по его эксплуатации (водопроводная вода, 0,1 Н раствор хлорида калия и т.д.).

8.2. Приготовление вспомогательных (буферных) растворов

При измерении pH и градуровке pH-метров и иономеров используются буферные растворы – это растворы специального состава, содержащие смесь слабой кислоты и её соли (или слабого основания и его соли) и обладающие способностью сохранять pH при разбавлении, добавлении небольшого количества сильных кислот и оснований. Как правило, буферные растворы представляют собой смеси растворов слабых кислот, слабых оснований и их солей.

Буферные растворы, используемые в качестве рабочих эталонов pH, готовят в соответствии с ГОСТ 8.135 или инструкцией изготовителя стандарт-титров буферных растворов (не относится к уже готовым буферным раство-

рам). При приготовлении буферных растворов следует руководствоваться инструкцией по приготовлению растворов, а в случае её отсутствия использовать воду дистиллированную, соответствующую требованиям действующих ГОСТ.

Как правило, для определения pH применяют 5 основных модификаций стандарт-титров с характеристиками, указанными в таблице ГОСТ 8.135 «ГСИ. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов - рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения», в соответствии с требованиями стандарта и технических условий на стандарт-титры (3,56; 4,01; 6,86; 9,18; 12,45 при температуре 25^{0}C). Рабочие эталоны буферных растворов готовят из стандарт-титров, изготавливаемых с навесками соответствующих химических веществ, упакованных в герметичную тару.

В отсутствии стандарт-титров допускается приготовление буферных растворов из химических реактивов квалификацией не ниже ч.д.а. в соответствии с методикой ГОСТ 8.135 (приложение А).

Рабочие эталоны pH готовят растворением содержимого стандарт-титров в свежеперегнанной дистиллированной воде (дистиллированная вода, перегнанная на перегонной установке и используемая в день приготовления). Для приготовления растворов со значением pH > 6 дистиллированную воду необходимо прокипятить в течение 30 минут для удаления растворенной углекислоты, быстро охладить и плотно закрыть флакон. Использовать дистиллированнную воду, освобожденную от CO_2 следует в день приготовления. При подготовке стеклянной посуды не допускается использовать синтетические моющие средства.

В процессе приготовления буферного раствора из стандарт-титров исполнитель может допустить ошибку, вследствие чего погрешность pH раствора будет превышать нормируемую, об этом необходимо помнить при выполнении измерений и сравнивать показания прибора для установленного значения pH, фиксируя значения ЭДС в милливольтах. Так, при температуре 25^{0}C теоретическое значение крутизны водородной характеристики измерительного электрода составляет 59,16 мВ/pH.

В продаже так же имеются уже расфасованные по ампулам модификации стандарт-титров со значениями pH 1,68; 7,01; 12,45 (например, к PH-метрам OHAUS и Hanna). Приготовление из них рабочих эталонов проводится согласно с инструкцией изготовителя.

Рабочие эталоны pH хранят в плотно закрытой стеклянной или пластмассовой (полиэтиленовой) посуде в затемненном месте при температуре не выше 25 °C. Срок хранения рабочих эталонов не более 1 месяца с момента приготовления, за исключением насыщенных растворов гидротартрата калия и гидрооксида кальция, которые готовят непосредственно перед измерением pH и которые хранению не подлежат.

Буферные растворы должны быть использованы только один раз. Не следует выливать обратно во флакон использованный раствор.

8.2.1. Приготовление буферного раствора с pH=1,65

Содержимое одной ампулы стандарт-титра гидрооксалата калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

8.2.2. Приготовление буферного раствора с pH=4,01

Содержимое одной ампулы стандарт-титра фталевокислого калия количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

8.2.3. Приготовление буферного раствора с pH=6,86

Содержимое одной ампулы стандарт-титра смеси калия фосфорнокислого однозамещенного и натрия фосфорнокислого двузамещенного количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки дистиллированной водой.

8.2.4. Приготовление буферного раствора с pH=9,18

Содержимое одной ампулы стандарт-титра тетраборнокислого натрия переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки дистиллированной водой.

8.2.5. Приготовление буферного раствора с pH=12,43

Содержимое одной ампулы стандарт-титра гидроксида кальция, насыщенного при температуре 25 °С, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, затем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

8.2.6. Приготовление насыщенного раствора хлористого калия (для заполнения вспомогательного электрода)

35 г хлористого калия помещают в коническую колбу с притертой пробкой и добавляют 100 $см^3$ дистиллированной воды.

Срок хранения в закрытой стеклянной ёмкости не ограничен.

8.2.7. Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,1 моль/$дм^3$

Раствор готовят соответствующим разбавлением концентрированной соляной кислоты. 9 $см^3$ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,17 г/$см^3$ (8,5 $см^3$ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,19 г/$см^3$) медленно вливают в колбу вместимостью 1000 $см^3$ наполовину заполненную

дистиллированной водой, и медленно доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Возможно использование стандарт-титров соляной кислоты.

Срок хранения – не более 6 месяцев.

Описание процедуры измерения приведенное в пункте 9 ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (издание 2018 года) заключается в последовательном измерении pH анализируемой пробы с интервалом в одну минуту и расчете среднего арифметического значения. Ход измерений в методиках 2004 и 2018 года издания идентичен.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

Измерения pH на приборе проводят согласно инструкции к прибору. Для удобства использования прибором, а также для единообразной эксплуатации всеми сотрудниками лаборатории, допущенными к проведению анализа, для каждого имеющего в лаборатории прибора необходимо составлять краткую инструкцию по эксплуатации средства измерений и размещать ее на рабочем месте.

В случае использования ЭВ-74:

Анализируемую пробу объемом около 30 $см^3$ [7] помещают в химический стакан вместимостью 50 $см^3$. Объём пробы должен полностью покрывать чувствительные элементы электродов и оставлять достаточный зазор для магнитной мешалки.

Электроды промывают дистиллированной водой, обмывают исследуемой водой, погружают в стакан с анализируемой пробой. При этом шарик стеклянного измерительного электрода необходимо полностью погрузить в раствор, а солевой контакт вспомогательного электрода должен быть погружен на глубину 5-6 мм. Электроды не должны касаться стенок химического стакана. Одновременно в стакан погружают термокомпенсатор.

Точность измерения pH зависит от различных факторов, и температура измеряемого образца воды оказывает влияние на потенциал электрода (уравнение Нернста). При подготовке пробы необходимо либо измерять температуру образца, либо поддерживать температуру постоянной при известном значении. Рекомендуется проводить градуировку и измерение pH проб вод при близких температурах, для чего рекомендуется после доставки пробы в лабораторию оставить их в тёмном месте для того, чтобы температура проб стала равной температуре окружающей среды в лаборатории. В случае отсутствия в pH-метре термокомпенсатора пробу воды необходимо термостатировать при 25^{0}C для контроля температуры пробы.

[7] При осуществлении процедуры измерения pH в пробе воды отсутствует необходимость в измерении точного объема анализируемой пробы каким-либо мерным устройством: важно лишь выполнять условие погружения электродов.

Стандартные потенциалы и крутизна электродной функции электродов зависят от температуры, поэтому pH-метры в настоящее время зачастую имеют приспособления для коррекции последнего эффекта. Современные измерительные приборы в основном снабжены автоматической температурной компенсацией, осуществляемой с помощью электрической цепи, в которую включена термопара, погруженная в анализируемый раствор. Такая компенсация влияния температур позволяет прокалибровать электрод при одной какой-либо температуре и затем – без дополнительной корректировки – работать с ним при любой температуре.

При ручной температурной компенсации требуется ввод значения температуры раствора для корректировки показаний pH в соответствии с температурой, а значит необходимо использование термостатирующего технического средства, позволяющего контролировать температуру исследуемых образцов.

При работе с pH-метром для исключения вероятности ошибки оператора, следует учитывать, позволяет ли использование данного прибора автоматически учитывать разность температур электрода сравнения и анализируемого раствора либо существует необходимость осуществлять температурную компенсацию вручную. Перед проведением температурной компенсации необходимо внимательно ознакомиться с инструкцией по эксплуатации выбранного прибора.

Отсчет величины pH по шкале прибора проводят, когда показания прибора не будут изменяться более чем на 0,2 ед.pH[8] в течение одной минуты[9], через минуту измерение повторяют, если значения pH отличаются не более чем на 0,2 ед.pH, то за результат анализа принимают среднее арифметическое значение. Если желаемая точность не достигается, то необходимо определить причину расхождения.[10]

После измерений электроды ополаскивают дистиллированной водой и протирают фильтровальной бумагой или мягкой тканью.

Если возникает необходимость обезжирить электрод, то его протирают мягкой тканью, смоченной этиловым спиртом и затем несколько раз ополаскивают дистиллированной водой и протирают мягкой тканью.

При необходимости электрод регенерируют погружением на 2 часа в 0,1 М раствор соляной кислоты и далее тщательно промывают дистиллированной водой.

---

[8] Погрешность измерения не должна превышать столько ед. pH, сколько прописано в инструкции на прибор.

[9] Время установления стабильного значения определяется в соответствии с инструкцией прибора.

[10] Возможные источники ошибок: температурный эффект (если электрод прокалиброван при одной температуре, а измерения проводятся при другой температуре, то погрешность измерений зависит от примененного способа температурной компенсации. Для наиболее точных измерений анализируемый и буферный растворы должны быть одной температуры); недостаточное перемешивание; загрязнение электрода, мембраны; влияние посторонних веществ (щелочная ошибка, взаимодействие фторид-ионов со стеклянной мембраной); недостаточное время установления постоянного потенциала на электроде (при очень высоких и низких значениях pH реакция будет медленной и иногда требует нескольких минут)

При измерении pH в газированной воде по запросу заказчика и при условии документального оформления можно делать ее дегазацию, т.е. удаление из воды свободной углекислоты, путем ее аэрации и создание тем самым условий, при которых растворимость газа в воде становится близкой к нулю и, как следствие, наблюдается повышение pH.

Парциальное давление диоксида углерода в атмосферном воздухе близко к нулю (0,03-0,04%), поэтому создаются благоприятные условия для диффузии удаляемого газа из воды в пропускаемый через нее воздух. Вода аэрируется в дегазаторах согласно их инструкции.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

10.1. За результат измерений принимают значение pH, которое определяют по шкале прибора.

10.2. За результат анализа $X_{ср}$, ед. pH, принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений (измерений) X_1 и X_2:

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le r \qquad (1),$$

где r – предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2, (ед. pH)

Таблица 2 Значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0,95

в единицах pH

Диапазон измерений	Предел повторяемости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R
от 1,0 до 14,0 вкл.	0,2	0,3

При невыполнении условия (1) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

10.3. Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 2.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и МИ 2881-2004.

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Результат анализа $X_{ср}$ в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X_{ср} \pm \Delta$, P=0,95,

где Δ – показатель точности методики, ед. pH.

Значение Δ приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X_{ср} \pm \Delta_л$, P=0,95, при условии $\Delta_л < \Delta$, где

$X_{ср}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики, ед. pH;

$\pm \Delta_л$ – значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в конкретной лаборатории, и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа, ед. pH.

Примечание (носит рекомендательный характер). При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;

– способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Периодичность проведения контроля качества результатов измерений устанавливают индивидуально для каждой лаборатории в соответствии с документами по внутрилабораторному контролю качества результатов анализа и в зависимости от количества анализируемых проб.

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

Образцами для контроля являются буферные растворы, приготовленные по п.п.8.2.1 – 8.2.5.

Подготовленные образцы анализируют в точном соответствии с настоящей методикой. Оперативный контроль процедуры анализа проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = | X_{ср} - C |,$$

где $X_{ср}$ – результат определения pH образца для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений (ед. pH), расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10.1;

С – аттестованное значение образца для контроля, ед. pH.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

где $\pm \Delta_л$ – характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля, ед. pH.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (2).$$

При невыполнении условия (2) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (2) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

Контроль стабильности результатов измерений

Контроль стабильности результатов измерений, полученных при реализации методики в конкретной лаборатории, проводят в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и/или РМГ 76-2014.

Порядок организации оперативного контроля процедуры измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют в документах лаборатории.

Внутрилабораторный контроль КХА проводят в соответствии с установленным в лаборатории порядком. Лаборатория выбирает наиболее приемлемые алгоритмы и методы и оформляет их в документах СМК. Внутрилабораторный контроль должен выполняться обязательно с установленной периодичностью вне зависимости от значений показателя в рабочих пробах. Лаборатория с учетом своей специфики должна документально оформлять формы и алгоритмы проведения внутреннего контроля в виде Руководства по качеству или отдельной инструкции. В лаборатории должно быть назначено лицо, ответственное за проведение внутреннего контроля качества результатов анализа. Целесообразно охватывать контролем диапазон определяемых концентраций полностью.

Приложение (рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа

Дата и время получения пробы аналитиком	Дата и время выполнения измерения	Шифр пробы	pH, X_1 X_2	$\lvert X_1-X_2\rvert \le$ норматива точности	Заключение («+» удовл «-» неудовл)	Результат, $X_{ср}$	Подпись исполнителя	Примечание (температура пробы)

Форма записи процедуры контроля стабильности градуировочной характеристики для pH-метра

Дата и время выполнения измерения	pH стандартного раствора (аттестованное значение), $X_{ст}$	Результат измерения, Хизм	$\lvert X_1-X_2\rvert \le$ норматив точности	Заключение («+» удовл; «-» неудовл)	Результат, $X_{ср}$	Подпись исполнителя	Примечание

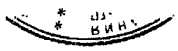
Список использованной литературы

1. ФР.1.31.2018.30110 ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (Издание 2018 г.) Методика измерений pH проб вод потенциометрическим методом
2. СЭВ. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1 - Методы химического анализа вод. Том 1 - Основные методы. Издание 4, Москва, 1987
3. Луканина Т. Л., Михайлова И. С., Радин М. А. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии: учеб. пособие. СПб.: СПбГТУРП, 2014
4. Агасян П.К Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрический метод). Москва,1986
5. Горбачев С.В. Практикум по физической химии. М.: Высш. шк.,. 1974
6. pH determination and measurement. Colin J.P.McKean, Brent W.Huggins British Columbia. Water Management Branch. Province of British Columbia, Water Management Branch, 1989
7. Мидгли Д. Потенциометрический анализ воды. М.: Мир, 1980
8. Низэ В. Э. Справочник по средствам автоматики. Под редакцией В.Э.Низэ и И. В.Антика. Москва: Энергоатомиздат, 1983
9. Постановление Правительства Российской Федерации от 21 июня 2013 г. № 525 г. Москва"Об утверждении Правил осуществления контроля состава и свойств сточных вод"
10. ГОСТ 26449.1.85. Установки дистилляционные опреснительные стационарные. Методы химического анализа соленых вод.
11. ГОСТ 8.134-98 "Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала pH водных растворов"

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методические рекомендации рассмотрены и одобрены федеральным государственным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФГБУ «ФЦАО»).

Заместитель директора  А.Б.Сучков



Разработчик:
© ФГБУ «ФЦАО»
Адрес: 117105, г.Москва, Варшавское шоссе, 39А
тел./факс: (495) 229-50-38, 943-2-944
e-mail: gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.