МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
А.А. Соловьянов
"14" марта 1997г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ pH В ВОДАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.

ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля.

Москва 1997г.
(издание 2004 г.)

gost.e-ecolog.ru

Методика рассмотрена и одобрена Главным управлением аналитического контроля и метрологического обеспечения природоохранной деятельности (ГУАК) и Главным метрологом Минприроды РФ.

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ устанавливает методику количественного химического анализа проб вод (природных, сточных, питьевых, подземных и т.д.) для определения величины pH в диапазоне от 1 до 14 потенциометрическим методом.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод определения величины pH проб воды основан на измерении ЭДС электродной системы, состоящей из стеклянного электрода, потенциал которого определяется активностью водородных ионов, и вспомогательного электрода сравнения с известным потенциалом.

2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ СОСТАВЛЯЮЩИХ

Настоящая методика 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	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности P=0,95), ±Δ	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R
от 1 до 14 вкл.	0,2	0,07	0,1

Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

- оценке деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;

- оценке возможности использования результатов анализа при реализации методики в конкретной лаборатории.

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) или pH-метр со стеклянным электродом измерения и электродом сравнения.

Весы лабораторные, 2-го класса точности, ГОСТ 24104.

Электрод измерительный типа ЭСЛ-43-07, ТУ 25-05.2224.

Электрод измерительный типа ЭСЛ-63-07, ТУ 25-05.2234.

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

Секундомер механический.

3.2. Посуда

Колбы мерные 2-100(1000). ГОСТ 1770.

Пипетки мерные 6(7)-2-5, **ГОСТ 29227**[@].

Стаканы химические Н-2-50(100), ГОСТ 25336.

Воронки конические В ХС, ГОСТ 25336.

Конические колбы Кн-2-200 ТХС, ГОСТ 25336

Бутыли из полиэтилена для отбора и хранения проб и растворов.

3.3. Реактивы и материалы

Калий хлористый, ГОСТ 4234.

Стандарт-титр для приготовления буферных растворов, ГОСТ 8.135.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Фильтры обеззоленные "белая лента", ТУ 6-09-1678.

Спирт этиловый ректификованный технический, **ГОСТ 18300[@].**

Ткани хлопчатобумажные бязевой группы, ГОСТ 11680.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАНТОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой потенциометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации иономеров и pH-метров.

 [@] Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.

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 (80±5) %;

напряжение сети (220±10) В;

частота переменного тока (50 ±1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями **ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"**[@].

7.1. Пробы отбирают в полиэтиленовые бутыли, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем пробы должен быть не менее 100 $см^3$.

7.2. Пробу анализируют в день отбора проб, не консервируют.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;
место, время отбора;
номер пробы;
должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

8.1. Подготовка прибора

8.1.1. Подготовку иономера или pH-метра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

 [@] *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

8.1.2. Настройку прибора проводят по буферным растворам, приготовленным по п.8.2.1-8.2.5 (ежедневно прибор проверяют по двум буферным растворам и один раз в неделю по всем буферным растворам). После настройки прибора электроды промывают дистиллированной водой, удаляют избыток влаги фильтровальной бумагой или обтирают тонкой мягкой тканью.

В нерабочее время электроды хранят в дистиллированной воде.

8.2. Приготовление вспомогательных (буферных) растворов

Для приготовления буферных растворов используют дистиллированную воду с удельной электропроводностью не более 2 мкСм/см при 25°С. Для приготовления боратных и фосфатных буферных растворов используют дистиллированную воду, не содержащую CO_2. Удаление CO_2 производят кипячением. При охлаждении дистиллированную воду защищают от атмосферной CO_2. Дистиллированная вода, находящаяся в равновесии с воздухом (pH=5,6-6,0), пригодна для фталатного буферного раствора.

8.2.1. Приготовление буферного раствора с pH=1,68

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

8.2.4. Приготовления 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, доводят до метки дистиллированной водой.

8.2.5. Приготовления буферного раствора с pH=12,45

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

Все буферные растворы хранят в полиэтиленовых бутылях.

8.2.6. Приготовление насыщенного раствора хлористого калия

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

9. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

Анализируемую пробу объемом 30 $см^3$ помещают в химический стакан вместимостью 50 $см^3$.

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. Одновременно в стакан погружают термокомпенсатор.

Отсчет величины pH по шкале прибора проводят, когда показания прибора не будут изменяться более чем на 0,2 единицы pH в течение одной минуты, через минуту измерение повторяют, если значения pH отличаются не более чем на 0,2, то за результат анализа принимают среднее арифметическое значение.

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 2%-ный раствор соляной кислоты и далее тщательно промывают дистиллированной водой.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

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

10.2. За результат анализа $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2:

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

 ** Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ "ЦЭКА" МПР России от 30 мая 2001 г.*

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r \qquad (1)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

в единицах pH

Диапазон измерений	Предел повторяемости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r
от 1 до 14 включительно	0,2

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

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 3.

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

в единицах pH

Диапазон измерений	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R
от 1 до 14 включительно	0,3

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

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.

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;

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

Примечание. 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).

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:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|$$

где $C_{ср}$ – результат анализа pH в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10.1;

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л,$$

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

Примечание. Допустимо характеристику погрешности результатов анализа при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_л = 0,84 \cdot \Delta$, с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

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.

Периодичность оперативного контроля процедуры анализа, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

ПРИЛОЖЕНИЕ
(рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа.

Проба	Наименование компонента	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
			Фактическое	Допускаемое	
1	2	3	4	5	6
		1.			
		2.			
		среднее.			

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР		«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE	
620219, Екатеринбург, ГСП-824, ул. Красноармейская, 4, каб. 224	Факс: (3432) 502-117 Телефон: (3432) 502-295 E-mail: pasov@uniim.ru	Dept. 224, 4, Krasnoarmeyskaya Str., 620219, EKT-824, Ekaterinburg, Russia	Fax: (3432) 502-117 Phone: (3432) 502-295 E-mail: pasov@uniim.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.10.040 / 2004
CERTIFICATE

об аттестации методики выполнения измерений

Методика выполнения измерений *pH в водах потенциометрическим методом,* разработанная *ФГУ «Центр экологического контроля и анализа» МПР России (г. Москва),* аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам *метрологической экспертизы материалов по разработке методики выполнения измерений.*

В результате аттестации установлено, что методика соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1.Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости, воспроизводимости

в единицах pH

Диапазон измерений	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0.95), ±Δ	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R
от 1 до 14 вкл.	0.2	0.07	0.1

2.Диапазон измерений, 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 до 14 вкл.	0.2	0.3

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль процедуры измерений (на основе контроля стабильности результатов контрольных измерений pH буферных растворов, приготовленных согласно ГОСТ 4919.2-77);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры измерений приведен в документе на методику выполнения измерений.

Процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

gost.e-ecolog.ru

02.02.2004 г.

Зам. директора по научной работе И.Е.Добровинский