ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Су сапасы

рН АНЫҚТАУ

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ рН

ҚР СТ ISO 10523 – 2013

(ISO 10523:2008 Water quality. Determination of pH, IDT)

Ресми басылым

**Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)**

Астана

gost.e-ecolog.ru

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ ҰТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Су сапасы

pH АНЫҚТАУ

ҚР СТ ISO 10523 – 2013

(ISO 10523:2008 Water quality. Determination of pH, IDT)

Ресми басылым

**Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің
Техникалық реттеу және метрология комитеті
(Мемстандарт)**

Астана

АЛҒЫСӨЗ

1 «Мұнай және газ ақпараттық-талдау орталығы» акционерлік қоғамы **ӘЗІРЛЕДІ**

«Мұнай, газ, олардан қайта өңделген өнімдер, мұнай, мұнай-химиялық және газ өнеркәсібіне арналған материалдар, жабдық мен имараттар» № 58 стандарттау жөніндегі техникалық комитеті **ЕНГІЗДІ**

2 Қазақстан Республикасы Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитеті төрағасының 2013 жылғы 18 шілдедегі № 10 бұйрығымен **БЕКІТІЛІП ҚОЛДАНЫСҚА ЕНГІЗІЛДІ**

3 Осы стандарт ISO 10523:2008 ISO 10523:2008 Water quality. Determination of pH (Судың сапасы. pH анықтау) халықаралық стандартымен бірдей.

ISO 10523:2008 халықаралық стандартын Халықаралық стандарттау ұйымының (ISO) ISO/TC 147, «Судың сапасы» техникалық комитеті әзірледі.

Ағылшын тілінен (en) аударылды.

Негізінде осы ұлттық стандарт әзірленген және сілтемелері бар халықаралық стандарттың ресми данасы Нормативтік техникалық құжаттардың бірыңғай мемлекеттік қорында бар.

Стандарттың «Нормативтік сілтемелер» деген бөлімінде және мәтінінде сілтемелік халықаралық стандарттар өзектендірілген.

Сәйкестік дәрежесі – бірдей (IDT)

4 БІРІНШІ ТЕКСЕРУ МЕРЗІМІ **2018 жыл**
ТЕКСЕРУ КЕЗЕҢДІЛІГІ **5 жыл**

5 АЛҒАШ РЕТ ЕНГІЗІЛДІ

Осы стандартқа енгізілетін өзгерістер туралы ақпарат жыл сайын шығарылатын «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» ақпараттық сілтемесіне, ал өзгерістер мен түзетулердің мәтіні ай сайын басып шығарылатын «Ұлттық стандарттар» ақпараттық сілтемесіне жарияланады. Осы стандарт қайта қаралған (ауыстырылған) немесе жойылған жағдайда, тиісті хабарлама ай сайын шығарылатын «Ұлттық стандарттар» ақпараттық сілтемесіне жарияланады

Осы стандарт Индустрия және жаңа технологиялар министрлігінің Техникалық реттеу және метрология комитетінің рұқсатынсыз ресми басылым ретінде толықтай немесе бөлшектеліп басылып шығарыла, көбейтіле және таратыла алмайды

Мазмұны

Кіріспе *IV*
1 Қолданылу саласы 1
2 Нормативтік сілтемелер 1
3 Терминдер мен анықтамалар 2
4 Әдістеменің мәні 2
5 Ықпал ететін факторлар 2
6 Реактивтер және ерітінділер 3
7 Жабдық және көмекші құрылғылар 4
8 Сынамаларды іріктеу 5
9 Сынақ жүргізу 5
9.1 Сынаққа әзірлену 5
9.2 Өлшегіш құралды градустау және күйге келтіру 6
9.3 Сынаманың pH мәнін өлшеу 7
10 Нәтижелерді көрсету 7
11 Сынақ хаттамасы 7
А қосымшасы *(ақпараттық* Бірінші стандартты эталон ерітіндінің pH мәні 8
В қосымшасы *(ақпараттық)* Ағымдағы жүйелерде жедел өлшеу 9
С қосымшасы *(ақпараттық)* Далалық өлшеу (сол орында өлшеу) 11
D қосымшасы *(ақпараттық)* Ион күші төмен судағы pH мәнін өлшеу 12
Е қосымшасы *(ақпараттық)* Техникалық сипаттама 13
Библиография 14

Кіріспе

Судың pH мәнін өлшеу көптеген сынама түрлері үшін өте маңызды. pH мәнінің жоғары мәні де, төмен мәні де тікелей немесе жанама түрде судағы ағзалар үшін уытты деп танылады. pH мәнін өлшеу – су ортасының жемірілу қасиеттерін бағалау кезінде қолданылатын ең басты параметр болып саналады. Өлшеудің тағы бір маңыздылығы – суды өңдеу процесстерін тиімді пайдалану және оларды қадағалау (мысалы, мақталардың жиналуы және хлормен залалсыздандыру), ауыз судағы қорғасынның еруін қадағалау, ағын сулар мен шығарынды шайынды суларды биологиялық өңдеу үшін де қажет.

Осы стандартта жазылған электрометриялық әдіс гальваникалық элемент әлеуетінің әртүрлілігін өлшеуге негізделген, егер электродтардың бірі өлшеу электродтары болып табылса, ал басқасы – салыстыру электроды болса. Өлшеу электродының әлеуеті талданатын ерітіндідегі сутегілер иондарының белсенділік атқарымдары болып табылады [5].

Тәжірибелік маңыздылығын, әмбебаптығын және дәлдігін назарға ала отырып, осы стандартта шыны электродты пайдаланып pH мәнін өлшеу әдісі ғана сипатталады.

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫНЫҢ ҰЛТТЫҚ СТАНДАРТЫ

Су сапасы

pH АНЫҚТАУ

Енгізілген күні 2014.07.01

1 Қолданылу саласы

Осы стандарт жауын суындағы, ауыз судағы, минералды судағы және жүзу бассейні суындағы, жерүсті және жерасты суларындағы, сондай-ақ қалалық және өндірістік ағынды және лас сулардағы pH анықтау әдістемесін температурасы 0 °С-тан 50 °С-қа дейінгі аралықтағы I = 0,3 моль / кг төмен ионды ерітінді қуатымен бірге (меншікті электр өткізу: 2000 мСм/м) азырақ $\gamma_{25\,°C}$) 2 pH-ден 12 pH-ге дейінгі аралықтары) белгілейді.

1 ЕСКЕРТПЕ Осы стандарты пайдаланушы тұлға зертханада жұмыс жүргізудің қауіпсіздік техникасымен және стандарт процедураларымен таныстырылуға тиіс.

Осы стандарт оны қолданумен байланысты қауіпсіздіктің қандай да бір проблемасын қарастыруды көздемейді. Қауіпсіздік және денсаулық сақтау жөніндегі тиісті нұсқаулықтарды белгілеу, сондай-ақ ұлттық реттеуші ережелерге сәйкестікті қамтамасыз ету жауапкершілігі пайдаланушыға жүктеледі.

2 ЕСКЕРТПЕ Осы стандартқа сәйкес жүзеге асатын сынақты, дайындығы бар қызметкер жүзеге асыруға тиіс.

2 Нормативтік сілтемелер

Осы стандартты қолдану үшін мынадай сілтемелік нормативтік құжаттар қажет болады. Күні көрсетілмеген сілтемелер үшін сілтемелік стандарттың соңғы басылымы (оның барлық өзгерістерін қоса алғанда) пайдаланылады.

ISO 3696* Water for analytical laboratory use. Specification and test methods (Зертханалық талдауға арналған су. Техникалық талаптар және сынақ жүргізу әдістемелері).

ISO 4796-2* Laboratory glassware. Bottles. Part 2: Conical neck bottles (Зертханалық шыны ыдыс. Шынықұтылар. 2-бөлім: Конус мойынды шыны ыдыс).

ISO 5667-3* Water quality. Sampling. Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples (Су сапасы. Сынаманы іріктеу. 3-бөлім: Су сынамаларын сақтау және айналысу жөніндегі нұсқау).

ЕСКЕРТПЕ Осы стандартты пайдалану кезінде сілтемелік стандарттар мен жіктеуіштердің қолданысын ағымдағы жылғы жай-күйі бойынша «Стандарттау жөніндегі нормативтік құжаттар» жыл сайын басылып шығарылатын ақпараттық көрсеткіші және ағымдағы жылы жарияланған ай сайын басылып шығарылатын ақпараттық көрсеткіші бойынша тексерген дұрыс. Егер сілтемелік құжат ауыстырылса (өзгертілсе), онда осы стандартты басып шығару кезінде ауыстырылған (өзгертілген) құжатты басшылыққа алу керек. Егер құжат ауыстырылмай жойылса, онда оған сілтеме берілген ереже осы сілтемені қозғамайтын бөлікте қолданылады.

* *ҚР СТ 1.9 сәйкес қолданылады*

3 Терминдер мен анықтамалар

Осы стандарттың мақсаты үшін тиісті анықтамалары бар мынадай терминдер қолданылады, олар:

3.1 pH: Ерітіндідегі сутегі иондары белсенділігінің өлшем бірлігі.

1-ЕСКЕРТПЕ. ISO 80000-9 қолданылды. [1]

2-ЕСКЕРТПЕ. Сутегі иондарының белсенділігіне байланысты реакция қышқылды немесе сілтілі болады.

3.2 pH мәні (pH value): Сутегі иондары молярлық белсенділігінің минус 1-ге көбейтілген ондық логарифмі (a_H),**:**

$$pH = \lg a_h = -\lg(m_h \cdot \gamma_H / m^0), \qquad (1)$$

мұнда

a_H – бұл сутегі иондарының (молярлық тұжырымдама негізінде) салыстырмалы белсенділігі;

γ_H – m_H жағдайында сутегі иондары молярлық белсенділігінің коэффициенті;

m_H - сутегі иондарының молярлық тұжырымдамасы, моль/ кг.

$m°$ - стандартты молярлық тұжырымдама.

1-ЕСКЕРТПЕ. ISO 80000-9[1] қолданылды.

2-ЕСКЕРТПЕ. pH мәні өлшемінің абсолютті сипаттасы болып табылады.

3-ЕСКЕРТПЕ. pH бірінші реттік эталоны (ПЭ) бір ионның белсенділігін өлшеу үшін жарамсыз. Ол белгілі бір материалдар ерітіндісін салыстыру үшін pH бірінші реттік эталонының (ПЭ) нақты мәнінен шығатын кері есептеу жолымен белгіленеді. Аталған жағдайда, электрохимиялық қолдану процедурасы қолданылады, ол сутегі иондары белсенділігінен шығатын платиналық немесе сутегі электродының қатал термодинамикалық тәуелділігіне негізделген және ұяшықтарды өтпесіз пайдалану арқылы аралас токты болдырмайды.

4 Әдістеменің мәні

pH айқындамасы тиісті pH-метрді пайдалана отырып, гальваникалық элементтер әлеуетінің айырмасын өлшеуге негізделген.

Диссоциация тепе-теңдігі нәтижесінде pH мәні температураға тәуелді, сондықтан да pH мәнін өлшеумен бірге, әрқашан сынаманың температурасы анықталады.

5 Ықпал ететін факторлар

pH мәні өзгерген кездегі ауытқу, электродта, әсіресе мембранада, диафрагмада және талданатын ерітіндіде қосымша кернеудің байда болуына, сондай-ақ дұрыс өлшемеудің нәтижесінде пайда болуы мүмкін. Мұндай ауытқулар, егер градустау (күйіне келтіру) бірдей жағдайда (мысалы, температура, ағын сипаты, ион қуаты) жүргізілетін болса, қиындық тудырмайды.

Өлшеу электродының мембранасында шөгіндінің (мысалы, кальций карбонаты, метал гидрототық, май) жиналуы, pH-электродтың сутегілік сипатының құлама тіктігін

едәуір азайтады немесе аниондар мен катиондарға көлденең сезімталдықтың пайда болуын шақырады.

Шөгіндінің (үлдір) жиналуы немесе диафрагмаға немесе оның ішіне тұну (мысалы, күміс хлориді, күміс сульфиді, күміс және ақуыз үлпегі), талданатын ерітіндіде электр түйісуге кедергі жасайды. Диафрагма ақауы талданатын ерітіндіні сұйылту тиімділігін өлшеу жолымен сәйкестендірілуі мүмкін.

Егер электролит пен талданатын ерітінді арасындағы реакция диафрагмаға тұнба тұнуына алып келсе, сынама ерітіндісі мен стандартты электролит арасына ішкі электролитті көпір (мысалы, KCl/KCl + AgCl) немесе инертті электролит бар электролитті көпір (мысалы, кальций нитраты, KNO_3) = 0,1 моль/л) орнатылады.

Төменгі өлшемді электр өткізілетін суда, жоғары диффузиялық кернеу пайда болуы мүмкін. Араласу әсері мен есте қалу әсері (салыстыру электродындағы талданатын ерітіндінің кері диффузиясы) өлшемде ауытқу тудыруы мүмкін, осы ретте pH-электродын (мысалы, жерге қосылған диафрагмаларды немесе күміс хлоридінен ада стандартты электролиттері бар ішкі көпір) пайдалану керек болады.

Төменгі аралық сыйымдылықтағы суда pH мәні (мысалы, ауадан көміртек диоксидінің келіп қосылуы жолымен немесе шыны ыдыстардағы сілтілік заттардың сынамасы жолымен) жеңіл өзгеруі мүмкін. Осындай жағдайда, тиісті материалдарды пайдалануға және тұйық жүйедегі ағынды тексеру жүргізуге ұсыныс жасалады. pH-электродқа тікелей жақыннан газдың бөлінуі, қосымша кедергі тудыруы және pH мәнінің өзгеруіне әкелуі мүмкін.

Қалқыған майда бөлшектердегі pH мәніне өлшеу жүргізу кезінде де ауытқу орын алуы мүмкін. Бұл жағдайда, сынаманың толтырылған тығыздықта және жабық ыдыста тұнуына мүмкіндік беріп, содан кейін таза және мөлдір сұйықтыққа өлшеу жүргізу қажет.

Ауытқу, көмірқышқыл газға бай жер асты немесе минералды сулардағы pH мәнін өлшеген кезде орын алуы мүмкін. Мұндай жағдайда, өлшеу кезінде, жоғары қысымды көмірқышқыл газбен қанығу және газсыздану орын алуы мүмкін, бұл pH шынайы мәнінің өзгеруін тудырады. Fe(II) және (немесе) сульфид құрамды анаэроб судағы pH мәні де, ауамен түйіскенде өзгереді.

Су ерітінділерінің pH мәніне температураның ықпалы 2 мен 7.3 және 9-бөлімдерде қарастырылады.

6 Реактивтер және ерітінділер

Химиялық таза реактивтер ғана қолданылады.

6.1 Тазартылған су, ISO 3696 сәйкес, 2-сорттың электр өткізгіштігі 0,1 мСм/м кем.

6.2 Аралық ерітінділер. Өлшемі қате орнатылған стандарттық аралықтарды pH-метрді градустау үшін пайдалану. Сақтау және тұрақтылық бойынша өндірушінің нұсқаулығын сақтау қажет.

Егер стандарттық аралықтарға қол жетпейтін болса, аралық ерітіндіні дербес дайындау қажет (А қосымшасын қараңыз). Аралық ерітіндіні дербес әзірлеуге ерекше жағдайларда ғана жол беріледі.

Атмосфералық көмір қышқыл газы аралық ерітіндіге және әсіресе pH сілтілік мәндімен аралыққа әсер етеді. Қорғаныс газының көмегімен бос кеңістіктегі газды тазарту, тұрақтылықты жақсартады. Барлық аралық ерітінділер үшін ыдыстарды жиі ашудан және жабудан, шамалы мөлшерді алудан қашу керек. Реактивті ыдысты бірінші ашу уақытын белгілеп қою қажет.

6.3 Салыстырылатын сұйық электродтарды толтыруға арналған электролиттер. Өндіруші ұсыныс еткен электролит ерітіндісін пайдалану қажет болады.

6.4 Калий хлориді ерітіндісі (KCl) = 3 моль/л. Салыстыру электродына арналған электролит ретінде пайдаланылатын KCl ерітіндісін әзірлеу үшін, қатты калий хлоридті суда еріту қажет болады (6.1).

7 Жабдық және көмекші құрылғылар

7.1 Сынама іріктегіш ыдыс тығыз жабылады, түбі тегіс, полиэтиленнен немесе шыныдан жасалған, мысалы, 100 WS ISO 4796-2 сәйкес белгісі бар зертханалық шыны сауыт. Пайдаланылатын тығын түрі шыны сауытқа ауаның енбеуін болдырмауға мүмкіндік беруі қажет.

7.2 Температураны өлшеуге арналған құрылғы, 0,5 °С аспайтын жалпы қателігімен өлшеу жүргізуге мүмкіндік береді. Температуралық бергішті пайдалануға ұсыныс жасалады (7.2.2).

7.2.1 0,5 °С шкалаға бөлінген бағамы бар термометр.

7.2.2 Жеке немесе pH-электродқа тізбектелген температуралық бергіш, мысалы Pt 100, Pt 1000 немесе температуралық бергішті пайдалану мүмкін болмаған жағдайда, теріс температуралық коэффициентті пайдалану.

Құрылғының жұмыс істеуінен орын алған, температураны өлшеу кезіндегі ауытқуды градустық термометрдің көмегімен түзету керек.

7.3 pH-метр, мыналарды күйіне келтіруді қарастырады:

a) pH-электродтың әлеуетті нүктесінен (немесе ығысу кернеуі);

b) сутегі сипатының тіктігі;

c) термокомпенсация;

d) кіру қарсылығы>10^{12} Ом.

Мұның сыртында, дисплейден pH мәні немесе кернеу түріндегі көрсеткішті алу мүмкін болуы үшін, pH-метрді күйіне келтіруге болады.

pH-метрдің шешуші қабілеті 0,01 pH немесе одан артық болуға тиіс.

Осы стандарты қолдану үшін pH-метрді қолмен немесе автоматы түрде ағымдық күйіне келтіру міндетті емес.

ЕСКЕРТПЕ. Реңтабельді pH-метрде жүргізілетін температуралық компенсация, Нернст теңдеуіне негізделеді, яғни, температураға және электродты функцияның теориялық тіктігіне сәйкес келетін температураға тәуелді. Температуралық компенсация талданатын ерітіндінің pH мәніне температуралық тәуелділігіне әсер етпеуге тиіс.

7.4 Шыны электрод және салыстыру электроды. Шыны электродтар тізбегінің әлеуетті нүктесі, pH-электродтың номинал мәнінен ΔpH = 0,5 аспай (өндіруші талап еткен мән) ауытқуға тиіс. Практикалық тіктік мәні тік құлаудың кемі 95 % теориялық мәнін құрауға тиіс.

Салыстырма электроды ретінде, 0,1 мл/күннен 2 мл/күнге дейінгі аяқталу жылдамдығы кезінде элекролидтер ерітіндісі бар электродтар пайдаланылады.

Электролитті ерітіндісі бар салыстыру электродтары үшін, салыстырмалы немесе талданатын ерітіндідегі тиісті қысымды салыстыру бойынша, салыстыру электродындағы электролитті толтыру деңгейін белгілеу жолымен жасалатын, барынша жоғары артық гидростатикалық қысымды қамтамасыз ету қажет.

Сондай-ақ, қатты электролиті бар қымтақ салыстыру электродтары және салыстыру электродтары (гель-электролит немесе полимеризат электролиті) пайдаланылады.

Электродтарды дайындаушының нұсқауына сәйкес сақтау керек.

Төменгі өлшемді электр өткізгіш сынама үшін электролитінің жоғары әлеуеті бар электродтарды пайдалану қажет. Егер өлшемді электр өткізгіші 30 мСм/м артық болса, салыстыру электродына гель-электролитті немесе полимеризат электролитті пайдалануға болады. Гель-электролит немесе полимеризат электролит, диафрагма ішіндегі ауызсу элекролит әлеуетінің емес, ион аралығы есебінен жүргізілуін қамтамасыз ету қажет.

7.5 Қоспалаушы немесе бұлғауыш, талданатын сынама мен ауа арасындағы ең аз алмасумен жұмыс жасайды.

8 Сынамаларды іріктеу

pH мәнді тікелей сынама іріктелген жерде өлшеу ұсынылады, өйткені, су сынамасында жүзеге асатын химиялық, физикалық немесе биологиялық процестер кезінде жылдам өзгереді. Егер pH мәнді сынама іріктелген жерде өлшеу мүмкін болмаса, су сынамасын сынама іріктегіш ыдысқа алып қояды (7.1). Ыдысты толық толтырады, оны, мысалы, тығыз қиюласатын тығынмен тығындайды, бұл ретте газ көпіршіктері және сынама мен қоршаған орта арасында газ жиналудан, мысалы, диоксид көміртегі бөлінуден қашу керек.

Сақтау және тасымалдау кезінде сынама, ISO 5667-3 бойынша 2 °C - 8° аралығында температура бойынша салқын және қараңғы орында тұруға тиіс.

Сынама өңдегіш ыдысты, ыдыстың түбіне дейін түсірілген икемдік түтік көмегімен, сынаманы ернеуі арқылы құйғанға дейін толтыру ұсынылады.

Зертханада pH мәнін неғұрлым жылдам өлшейді. Өлшеу жүргізу кезінде талданатын сынаманы тасымалдауға және сақтауға арналған факторларының ықтимал әсерін тексереді.

ISO 5667-3 бойынша судың жекелеген түрлері үшін сынама іріктеу әдістемесіне ерекше көңіл аударылады.

Тасымалдау мен сақтау, зертханада pH мәнін өлшеу кезінде белгісіздіктің басты факторы болып табылады. Бір орында өлшеу нәтижесінде, өлшеудің ең аз белгісіздігі болады.

9 Сынақ жүргізу

9.1 Сынаққа әзірлену

pH-электрод жұмысы кезінде өндіруші нұсқаулығын ұстану керек. pH-электродтың дұрыс жұмысын техникалық қызмет көрсету және тестілеу көмегімен қамтамасыз етеді (9.2).

Градустық аралық ерітіндіні әзірлеу керек. Аралықты автоматы сәйкестендіру құрылғысы үшін өндірушінің градустау жөніндегі көрсеткіштерін басшылыққа алу керек.

Аралық ерітіндіні, үлгінің болжамды өлшенетін шамасы екі аралықтың pH мәндері арасында болатындай етіп таңдалады.

Температуралық датчик орнатылмаған pH-электродын пайдаланған кезде, температуралық бергішті талданатын ерітіндіге батырады.

Өлшеу жүргізу үшін, өндірушінің талабы бойынша шынылы және кез келген салыстыру электродын немесе құрастырылған pH-электрод әзірлейді.

Өлшеу құрылғысын қосады. Аралықты автоматты сәйкестендіру құрылғысы үшін градустауға әзірленген аралас ерітіндінің деректерін сақтауды жандандырады.

Аралас ерітінді мен сынама ерітіндісі температурасын өлшейді. Егер мүмкін болса, аралас ерітінділер мен сынамалардың температурасы бірдей болуға тиіс.

Құрылғының температура бергіші болмаған жағдайда, температураны өлшеу үшін реттеледі.

Аралас ерітінділердің pH мәндері нақты өлшеу температурасына байланысты тиісті стандартты эталон ерітіндіден алынады (мысалы, аралас ерітінділер үшін А қосымшасын қараңыз) немесе аралас ерітінділерді автоматты сәйкестендіру пайдаланылады.

9.2 Өлшегіш құралды градустау және күйге келтіру

Өндірушінің нұсқаулығына сәйкес аралас ерітінді pH мәнінің (екі нүктелі градустау) күтілетін ауқымын пайдалана отырып, pH-электродты екі нүктеде градустайды. Құрылғыны алынған деректерді негізге ала отырып қолмен күйіне келтіреді. Автоматты өлшеу құрылғылары үшін әзірленген аралас ерітіндінің pH мәні, өлшеу құрылғысын бағдарламалық қамтамасыз етуде сақталған, аралас ерітіндінің pH мәніне сәйкестігіне көз жеткізу қажет.

pH-электрод пен температура бергішін, әлеуетті нүктені күйге келтіру үшін пайдаланатын, pH 7 мәні бар (әдетте біреу) алғашқы аралас ерітіндіге батырады. Шыны электродқа жақын эталон электролид кемуінен болатын калий хлориді сапалануын болдырмау үшін араластырады. Бұлғағышты ажыратып, өлшеу құрылғысын градустау процедурасын бастайды. Автоматты құрылғы өлшеудің тұрақтылығын тәуелсіз сәйкестендіреді, осы мәнді сақтайды және әлеуетті нүктені күйіне келтіреді.

Қолмен басқарылатын құрылғыны пайдаланған кезде, егер шығарушының нұсқаулығында өзгеше көрсетілмесе, pH 7 мәні кезінде әуелі әлеуетті нүктені күйіне келтіреді.

pH-электрод пен температура бергіші өлшер алдында, өлшеп жатқан уақытта және одан кейін сумен шайылады (6.1).

pH-электродты екінші аралық ерітіндіге батырады және араластырады. Екінші аралас ерітінді үшін бұлғауышты ағытып, өлшеу құрылғысын градустауды бастау керек болады. Автоматты құрылғы өлшеу тұрақтылығын тәуелсіз сәйкестендіреді, осы мәнді сақтайды және тік құламаны жөнге келтіреді. Қолмен басқарылатын құрылғы үшін тік құламаның екінші аралық pH мәніне жеткенге дейінгі күйге келтіреді.

pH-электродын күйіне келтіру нәтижелерін аралық ерітіндіде пайдаланылатын екі жаңа сынамада тексеру қажет болады.

Градустау, бұрын пайдаланылған аралық ерітінді орнына, өзге аралық ерітінді өлшеу арқылы тексерілуге тиіс. Өлшенген мәндер, бақылау нүктесіндегі аралық ерітіндінің тиісті pH мәнінен > 0,03 ауытқымауға тиіс. Болмаса, процедураны қайталайды және, егер қажет болса, pH-электродты ауыстырады.

Градустаудың нәтижесі ретінде өлшенген температурамен бірге, әлеуетті нүктені және тік құламаны жазып қояды.

Егер pH-диапазон үшін pH-электрод туралы немесе аралас ерітінді сапасы туралы ақпарат талап етілсе, pH-электродты екіден асатын (әдетте бес) нүктеде градустайды (көп нүктелі градустау [5]).

9.3 Сынаманың pH мәнін өлшеу

Мүмкін болса, сынаманың pH мәнін өлшеуді градустау жүргізілген жағдайларда жүзеге асырылады. Сынама өңдегіш ыдыстағы pH мәнін анықтаудың артықшылығы бар (7.1).

pH-электрод ерітіндіні ауыстырған кезде, өлшеу ыдысын тазартылған сумен шаяды (6.1), содан кейін, мүмкін болса, келесі ерітіндінің pH-электрод мәнін өлшейді.

Лас судағы құрғақ заттың салмақтық үлесі, былайша болуға тиісті < 5 %.[8]

10 Нәтижелерді көрсету

Әдетте pH мәнді ондық белгіге дейінгі дәлдікпен көрсетеді. Егер белгісіз ерітіндінің құрамы аралас ерітіндінің құрамына ұқсас болса және градустау сапасы мұны дәлелдесе, онда мән ондық белгіге дейінгі дәлдікпен көрсетіледі. Егер pH мәні екі ондық белгіге дейінгі дәлдікпен көрсетілсе және көрсетілген жағдай орындалмаса, онда, сынақ хаттамасында осындай шешімді қабылдаудың себептері көрсетілуге тиіс.

Сондай-ақ, сынақ хаттамасында өлшеген температураны көрсету қажет.

МЫСАЛ pH мәні =9,8
Өлшенген температура θ = 16,4 °C.

11 Сынақ хаттамасы

Хаттамада мыналар жазылуға тиіс:

a) толық сәйкестендіру сынамасы үшін барлық ақпарат;

b) сынама іріктеудің пайдаланылған әдісі (8-бөлімді қараңыз);

c) осы стандартқа сілтеме жасай отырып, пайдаланылған әдісті бірге көрсету;

d) осы стандартта анықталмаған немесе нәтиже(лер)ге әсер етуі мүмкін, кез келген жағдайларды сипаттай отырып, бірлескен қосымша ретінде қаралатын айқындамалардың барлық ерекшеліктері;

e) өлшеу жүргізу шарттары;

f) сынақтан алынған нәтиже(лер) (10-бөлімді қараңыз).

А қосымшасы
(ақпараттық)

Бірінші стандартты эталон ерітіндінің pH мәні

А.1 Бірінші стандартты эталон ерітінді pH мәнінің температуралық маңызы

А.1 кестесі – Бірінші стандартты эталон ерітінді pH мәнінің [2] сәйкес мысалдары.

Температура, ° С	B Байытылған битартрат калий	C Бифталат калий 0,05 моль/ кг	D Фосфат 0,025 моль/ кг	F Бура 0,01моль/ кг	I Карбонат натрий/бикарбонат натрий 0,025 моль/ кг
0 ± 0.5	-[a)]	4,000	6,984	9,464	10,317
5 ± 0.5	-[a)]	3,998	6,951	9,395	10,245
10 ± 0.5	-[a)]	3,997	6,923	9,332	10,179
15 ± 0.5	-[a)]	3,998	6,900	9,276	10,118
20 ± 0.5	-[a)]	4,000	6,881	9,225	10,062
25 ± 0.5	3,557	4,005	6,865	9,180	10,012
30 ± 0.5	3,552	4,011	6,853	9,139	9,966
35 ± 0.5	3,549	4,018	6,844	9,102	9,926
37 ± 0.5	3,548	4,022	6,841	9,088	9,910
40 ± 0.5	3,547	4,027	6,838	9,068	9,889
50 ± 0.5	3,549	4,050	6,833	9,011	9,828
а) 25 ° С төмен пайдаланылуы мүмкін емес * Натрий, калий фосфаты					

А.2 Өлшеудің және стандартты эталон ерітіндінің [pH(S)] кеңейтілген белгісіздігі

Бірінші аралас ерітіндіге (DIN 19266[3]) мақұлдау берілген екіншілік, техникалық және толықтыру ретінде, пайдалануға дайын аралас ерітінділер болады. А.2 кестесінде аралас ерітінділер үшін белгісіздіктер тізбеленген.

А.2 кестесі - Өлшеудің және стандарты эталон ерітіндінің [pH(S)] кеңейтілген белгісіздігі [7]

Аралас типі	Кеңейтілген белгісіздік $k^a = 2$
Бірінші	0,003-тен 0,006 дейін
Екінші (біріншідегі сияқты құрам)	0,003-тен 0,006 дейін
Пайдалануға жарамды аралас ерітінділер, техникалық аралас ерітінділер (құрамы біріншіден ерекшеленетін, қолдауға келетін)	≤ 0,01
[a] Қамту коэффициенті	

В қосымшасы
(ақпараттық)

Ағымдағы жүйелерде жедел өлшеу

В.1 Тікелей градустау және күйіне келтіру

Процестен алынатын өлшеу тізбегін осы стандарттың 9.2 сәйкес күйіне келтіреді.

В.2 Жанама градустау және өлшеу тізбегін күйіне келтіру

Осы стандартты, егер pH анықтау қажет болса немесе елеулі күшті талап етсе, өлшеу тізбегін ортадан алып тастау мүмкін болмас пайдалануға болады. Бұл жағдайда екінші pH-метрді және екінші pH-электродты пайдалану қажет. Тиісінше, аталған әдістің белгісіздігі тікелей күйіне келтірумен салыстырғанда жоғары.

Өлшеу процесінің қызметін көрсету мен құжаттау үшін осы стандарттың 9.2 сәйкес пайдалану кезінде күйіне келтірілген жабдықты пайдаланады.

Өлшеу жүргізу үшін өлшеу сериясын өткізу орны маңындағы өндірістік су сынамасын алады. pH-электрод жұмысы сәтінде анықталған мәнді жазып қояды.

Сынаманы іріктеу кезінде және өлшеу сериясын өткізу процесінде алынған нақты мәндерімен өлшенген pH мәнді салыстырады және pH-электродтың әлеуетті нүктесін немесе ығысу кернеуін (pH-метрге қатысты өндіруші ақпараты) қолмен орнату жолымен мәндерді теңестіреді.

Өйткені бұл бір нүктелі градустау болғандықтан, тізбек өлшеу процесінің нақты тік құламасын анықтау мүмкін емес. Өлшеуді, тік құлаудың өзгерісін есепке ала отырып, pH мәнді шектеулі ауқымда ғана жүргізуге болады.

В.3 Өлшеу

Көптеген жағдайларда үздіксіз өлшеу мобильдік ортада (әдетте тұрақсыздықта) жүргізілетіндіктен, жабдыққа қатысты қосымша өлшеу жүргізу қажеттігі туындауы мүмкін. Егер өлшеу жоғары қысым жағдайында және (немесе) тұрақсыз ортада жүргізілсе, шекаралас қабаттарда және диффузиялық процестерде өзгеріс болуы ықтимал. Өлшеу барынша жуық жағдайда жүргізілуге тиіс. Өлшенген pH мәні, орнатылған мәнде орын алып отырған өлшеу жүргізу жағдайына қатысты ақпараттармен міндетті түрде сүйемелденуге тиіс.

Әсіресе, меншікті электр өткізгіштігі < 10 мСм/м су үшін, ағын жылдамдығы белгілі және бақылауға болатын өлшеу камерасын пайдалану керек. Бұдан басқа, мұндай жабдық ластау бөлшектерінің жиналуын барынша азайтады және жеңіл тазартылады.

Өлшеу нәтижелері пайдаланушыға қажетті ретпен жиналады.

Салыстыру электродында, араласу әсерінің ықпалын төмендету үшін және электролит әлеуетті нүктесінің симметриялы орналасуы кезінде өлшеу нақтылығын жақсарту үшін, егер меншікті электр өткізгіштік> 30 мСм/м болса, гелді-электролит пайдаланылуы мүмкін.

Гел-электролиттері немесе полимеризаттар үшін диафрагмада иондар алмасу, электролиттер ажырату есебінен емес, тартылған иондар диффузиясы нәтижесінде орын алуға тиіс. Қосымша интерферирлеуші әлеует, құрамы әртүрлі орта арасында ион алмасу кезінде пайда болуы мүмкін (мысалы, меншіктік электр өткізгіштігі 5 мСм/м аспайтын

суды және аралас ерітіндіні үздіксіз өлшеу). Бұл жағдайда, өлшеу құралдарын жанама күйге келтіру пайдалы болып табылады.

Элекролиттің тұрақты жоғары шоғырын қамтамасыз ету үшін, тұзды ерітіндіні салыстырғыш элекролит пайдаланылуы мүмкін.

Белгісіздік әсерін бағалау үшін, берілген мән диапазонын немесе орташа мәнді бақылау картасынан алынған мән пайдаланылуы мүмкін.

С қосымшасы
(ақпараттық)

Далалық өлшеу (сол орында өлшеу)

С.1 Градустау және күйіне келтіру

pH-электроды мен pH-метрді осы стандарттың 9.2 сәйкес градустайды және күйіне келтіреді.

С.2 Өлшеу

Су сынамасына өлшеу жүргізу алдында, деионалғын немесе тазартылған сумен pH электродты тазарту қажет(6.1).

Егер мүмкін болса, өлшеуге арналған судағы электродқа орналастыру қажет. Судың күшті шығынынан сақтану керек, алайда тұрақты суды өлшеген уақытта электродтарды жылжыту керек. Жоғарыда жазылған жағдайларды орындау мүмкін болмаған жағдайда, ыдыс түбіне дейін түсірілген икемді түтіктің көмегімен, су арнайы сынама өңдеушіден асып төгілгенге дейін толтырылатын, өлшегіш ыдысқа орналастырады. pH-электродты батыру керек. Өлшеу жүргізу жағдайында, су бетіндегі pH-электродты тікелей мүмкін болатын тереңдікке дейін батырады.

Өлшеу жүргізу кезінде pH-электродты суға батырар алдында араластыру қажеттілігі туындауы мүмкін. Осы ретте, сынамадан газ бөлінуді немесе ауадан абсорбция бөлінуді шақыруы мүмкін күштің араласуынан қашу керек.

Көсеткіштерді белгіленгеннен кейін араластыруды тоқтату және pH үлгіні өлшеу нәтижесін тоқтату керек. Дрейфті автоматты бақылай отырып, өлшеу құрылғысын пайдалану кезінде, дисплей мәнінің тұрақтауын күту керек. Егер қажет болса, сынамның өзге ұқсас бөлігімен өлшеуді қайталау. Меншікті электр өткізгіштігі жоғары сынама үшін, өлшедің нәтижесі кемі 0,1 pH құрауға тиіс.

Өлшегеннен кейін pH-электродты тазартылған сумен жуып шаяды. Өңделген және сапасы құбырдағы судан төмен емес ағынды суды пайдалану қажет. Шыны мембрана мен диафрагманы тұнбадан тазалау үшін өндірушінің электродты тазарту жөніндегі нұсқаулығын ұстану қажет.

Төменгі меншіктік электр өткізгішті сынама үшін, жоғары әлеуетті электролитті пайдаланады (7.4).

D қосымшасы
(ақпараттық)

Ион күші төмен судағы pH мәнін өлшеу

D.1 Градустау және күйге келтіру

pH - электродты және pH-метрді осы стандарттың 9.2 сәйкес градустайды және күйге келтіреді. Егер төменгі аралас ыдыспен стандартты ерітінді көмегімен градустауды тексеру талап етілсе, C немесе D аралас ерітіндіні араластырады. (A.1 кестесін қараңыз).

D.2 Өлшеу

Ион күші төмен суда және араласуы төмен ыдыста pH мәнін өлшеу (меншіктік электр өткізгіштігі 5 мС/м аспайтын), арнайы өлшеу ережесін талап етеді.

Ион құрамы төмен сынамада (10^{-3} моль/л төмен) ион құрамы KCl (1 моль/л) қосу жолымен 0,01 (10^{-2}) моль/л дейін көтеріледі.

pH мәнді өлшеу үшін арнайы pH-электродтар қажет. Салыстыру электродында электролиттің жоғары әлеуетін қамтамасыз ете отырып, диафрагмалы (мысалы, сүзгіш диафрагма) салыстырғыш электродты пайдалану қажет.

Өлшеу ерітіндісінің қарсылығын және осылайша, таралу ауданы әсерін барынша азайту үшін, өлшегіш электрод пен салыстырғыш электрод арасындағы қашықтық шамалы болуға тиіс.

Салыстырғыш электродтың электролиті өлшеу электродына жанаспауға тиіс. Бұл үшін, жаңа талданатын ерітіндіні тұрақты ағынмен өлшеу ыдысына өткізу және салыстырғыш электродты ағын бағытымен өлшегіш электродқа орналастыру қажет.

Ион құрамы төмен сынамада pH-метрдің әсер аралығы едәуір ұзынырақ болуы мүмкін, сондықтан да ауамен әсерленуді жоққа тән ету қажет.

Көмір қышқыл газы сияқты pH мәніне әсер ететін газдар сынамада бөлінуі және еруі мүмкін, сондықтан да ауамен әсерленуді барынша төмен ету қажет.

Е қосымшасы
(ақпараттық)

Техникалық сипаттама

Е.1 кестесінде келтірілген статистикалық деректер 2006 жылғы наурызда өткізілген зертхана аралық сынақтың көмегімен алынды.

Үлгі	Матрица	Сәйкес келмейтін ауытқудан кейінгі зертхана саны	Сәйкес келмейтін ауытқудан кейінгі аналитикалық талдау нәтижелерінің саны	Шығарындылар саны	Жалпы салыстыру (шығарындысыз)	Стандартты ауытқудың қайталанғыштығы	Қайталанғыш вариация коэффициенті	Ұдайы өндіруден ауытқу стандарты	Жаңғыртылу вариациясының коэффициенті	pH [a] ауқымы
		n_L	n	n_{AP} %	$\dot{x}$	s_r	CV(r) %	s_R	CV(R) %	
1	Ауыз су	15	45	16,7	7,97	0,030	0,37	0,076	0,95	7,86-дан 8,12 дейін
2	Ауыз су	17	51	5,6	6,40	0,011	0,18	0,032	0,50	6,35-тен 6,46 дейін
3	Өзен суы	17	51	5,6	7,61	0,038	0,50	0,138	1,8	7,32-ден 7,83 дейін
4	Өзен суы	18	54	0,0	6,36	0,019	0,29	0,053	0,83	6,28-ден 6,44

										дейін
5	Ағынды су	17	51	5,6	7,92	0,029	0,37	0,085	1,1	7,78-ден 8,09 дейін
6	Ағынды су	18	54	0,0	5,45	0,043	0,78	0,181	3,3	5,06-дан 5,75 дейін
[a]Шығарындысыз, ең төменгі диапазоннан ең жоғары зертханалық орташа мәнге дейін.										

Е.1 кестесі – Техникалық сипаттама

Библиография

[1] **ISO 80000-9,**Quantities and units— Part 9: Physical chemistry and molecular physics (Шама және бірліктер – 9-бөлім: Физикалық химия және молекулярлық физика)

[2] **ISO/IEC NP Guide 98-3,** Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement**(GUM:1995) (**Өлшеу белгісіздігі - 3-бөлім: Өлшеу белгісіздігін білдіру жөніндегі нұсқау)

[3] DIN 19266, *pH*-Messung— Referenzpufferlosungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen[pH-measurement —Reference buffer solutions for the calibration of pH-measuring equipment] (pH өлшеу – pH өлшеу үшін жабықты мөлшерлеуге арналған стандартты аралық ерітінді)

[4] ELLISON, S.L.R., ROSSLEIN, M., WILLIAMS, A., editors.Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd edition. EURACHEM, London, 2000. 120 p. *(CITAC guide,* No. 4.) (Аналитикалық өлшеудегі белгісіздікті сандық өлшеу, 2-басылым)

[5] BUCK, R.O., RONDININI, S., COVINGTON, A.K., BAUCKE, F.G.K., BRETT, C.M.A, CAMOES, M.F., MILTON, M.J.T., MUSSINI, T., NAUMANN, R., PRATT, K.W., SPITZER, P., WILSON, G.S. The measurement of pH: Definition, standards and procedures (IUPAC Recommendations 2002) (pH өлшеу. Анықтама, стандарттар және процедуралар (IUPAC 2002 ұсынымдары)).

[6] **Galster,** ***H.*** pH measurement: Fundamentals, methods, applications, instrumentation.**VCH, Weinheim,** ***1992 (***H – pH өлшеу. Негізгі принциптер, қолдану әдісі жабдық***)**.

[7] SPITZER, P. Traceable measurements of pH.Accredit. Qual. Assur. 2001 (pH қадағалап өлшеу)

[8] NAUMANN, R., ALEXANDER-WEBER, C., EBERHARDT, R., GIERA, J., SPITZER, P. Traceability of pH measurements by glass electrode cells: Performance characteristic of pH electrodes by multi-point calibration. Anal. Bioanal. Chem. 2002 (Шынылы электродтар ұяшығының көмегімен pH қадағалап өлшеу. Көп нүктелі pH-электродтың жұмыстық сипаттамасы)

[9] MEINRATH, G., SPITZER, P. Uncertainties in determination of pH.Mikrochim. Acta, 2000 (pH анықтау кезіндегі белгісіздіктер).

[10] DEGNER, R. Measurement uncertainty in the pH measurement procedure. Anal. Bioanal. Chem., 2002 (pH өлшеу процедурасындағы өлшеу белгісіздігі).

[11] LAWA:AQS-Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Landerarbeitsgemeinschaft Wasser fur die Qualitatssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen [AQS instruction card on the framework recommendations of the Lander working group on water for quality assurance in water, waste water and sludge investigations]. Erich Schmidt for Landerarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Berlin, 2004 (Лаува AQS –Судың, ағынды судың және ағынды су тұнбасының сапасын зерттеуді қамтамасыз ету жөніндегі елдер тобы жұмысшылары үшін негіздемелік ұсыныстар жөніндегі AQS техникалық нұсқаулығы).

[12] MAGNUSSON, B., NAYKKI, T., HOVIND, H., KRYSELL, M.Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, 2nd edition. Nordtest, Espoo, 2004 (Экологиялық зертханада өлшеудің белгісіздік есебі жөніндегі нұсқау. Екінші басылым).

ӘОЖ 628.1.033.001.4 **МСЖ 13.060.50**

Түйін сөздер: су сапасы, су, минералды су, ауызсу, сутегі ионы, тазартылған су.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

СТ РК ISO 10523-2013
(ISO 10523:2008 Water quality. Determination of pH, IDT)

Издание официальное

Комитет технического регулирования и метрологии
Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан
(Госстандарт)

Астана

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН Акционерным обществом «Информационно-аналитический центр нефти и газа»

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации № 58 «Нефть, газ, продукты их переработки, материалы, оборудование и сооружения для нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан от 22 июля 2013 года № 387-од

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 10523:2008 Water quality. Determination of pH (Качество воды. Определение pH).

Международный стандарт ISO 10523:2008 разработан Техническим комитетом ISO/TK 147, «Качество воды», Международной организации по стандартизации (ISO)

Перевод с английского языка (en)

Официальный экземпляр международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий национальный стандарт и на который имеются ссылки, находится в Едином государственном фонде нормативных технических документов.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2018 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений и поправок – в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета технического регулирования и метрологии Министерства индустрии и новых технологий Республики Казахстан

Содержание

Введение	IV
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	2
4 Сущность метода	2
5 Влияющие факторы	2
6 Реактивы и растворы	3
7 Оборудование и вспомогательные устройства	4
8 Отбор проб	5
9 Проведение испытания	6
9.1 Подготовка к испытанию	6
9.2 Градуировка и настройка измерительного оборудования	6
9.3 Измерение значения pH проб	7
10 Выражение результатов	7
11 Протокол испытаний	7
Приложение А (информационное) Значение pH первичных стандартных эталонных растворов	9
Приложение В (информационное) Оперативные измерения в проточных системах	10
Приложение С (информационное) Полевые измерения (измерено на месте)	12
Приложение D (информационное) Измерения знамения pH в воде с низкой ионной силой	13
Приложение Е (информационное) Технические характеристики	14
Библиография	15

Введение

Измерение значений pH воды очень важно для многих типов проб. Как высокое, так и низкое значение pH прямо или косвенно является токсичным для водных организмов. Измерение значений pH - самый главный параметр, используемый при оценке коррозионных свойств водной среды. Измерение также важно для эффективного управления процессами обработки воды и контроля за ними (например, образование хлопьев и дезинфекция хлором), контроля за растворимостью свинца в питьевой воде, биологической обработкой сточных вод и сбросов сточных вод.

Электрометрический метод, описанный в настоящем стандарте, основан на измерении разности потенциалов гальванического элемента, если один из электродов является измерительным электродом, а другой - электродом сравнения. Потенциал измерительного электрода является функцией активности ионов водорода в анализируемом растворе [5].

Принимая во внимание практическую важность, универсальность и точность, в настоящем стандарте описываются только метод измерения значения pH с использованием стеклянного электрода.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Качество воды

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH

Дата введения 2014.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения pH в дождевой, питьевой и минеральной воде, воде для плавательных бассейнов, поверхностных и подземных водах, а также городских и промышленных сточных и грязных водах в диапазоне от 2 pH до 12 pH с ионной силой раствора ниже I = 0,3 моль / кг (удельная электрическая проводимость: $\gamma_{25\,°C}$ менее 2000 мСм/м) в температурном диапазоне от 0 °С до 50 °С.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Лица, использующие данный стандарт, должны быть ознакомлены с техникой безопасности и стандартными процедурами ведения работ в лаборатории.

Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрения каких-либо проблем безопасности, связанных с его применением. Ответственность за установление соответствующих инструкций по безопасности и охране здоровья, а также обеспечение соответствия национальным регулирующим условиям несет пользователь.

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Испытания, осуществляемые в соответствии с настоящим стандартом, должны проводиться подготовленным персоналом.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы. Для недатированных ссылок используют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO 3696:1987* Water for analytical laboratory use. Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний).

ISO 4796-2:2000* Laboratory glassware. Bottles. Part 2: Conical neck bottles (Посуда лабораторная стеклянная. Стеклянные сосуды. Часть 2: Стеклянные сосуды с конической горловиной).

ISO 5667-3:2012* Water quality. Sampling. Part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples (Качество воды. Отбор проб. Часть 3: Руководство по хранению и обращению с пробами воды).

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

**применяется в соответствии с СТ РК 1.9*

3 Термины и определения

Для целей настоящего стандарта применяются следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 pH: Единица измерения активности ионов водорода в растворе.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Применен в ISO 80000-9 [1]

ПРИМЕЧАНИЕ 2 В зависимости от активности ионов водорода реакция может быть кислотной или щелочной.

3.2 Значение pH (pH value): Десятичный логарифм молярной активности ионов водорода (a_H), умноженный на минус 1**:**

$$pH = \lg a_h = -\lg(m_h \cdot \gamma_H / m^0), \quad (1)$$

где

a_H - это относительная (на основе молярной концентрации) активность ионов водорода;

γ_H – коэффициент молярной активности ионов водорода при m_H.

m_H - молярная концентрация ионов водорода, моль/ кг.

m° - стандартная молярная концентрация.

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Применен в ISO 80000-9 [1]

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Значение pH является абсолютной характеристикой меры

ПРИМЕЧАНИЕ 3 pH первичного эталона (ПЭ) не применим для измерения активности одного иона. Оно устанавливается путем обратного расчета из точного значения pH первичного эталона (ПЭ), определенного для растворов материалов сравнения. В данном случае применяется процедура электрохимического измерения, которая основана на строгой термодинамической зависимости потенциала платинового или водородного электрода от активности ионов водорода и исключает ток диффузии, посредством использования ячеек без перехода.

4 Сущность метода

Определение pH основано на измерении разности потенциалов гальванического элемента с использованием соответствующего pH-метра.

В результате равновесия диссоциации значение pH пробы также зависит от температуры, поэтому вместе с измерением значения pH всегда определяют температуру пробы.

5 Влияющие факторы

Отклонения при измерениях значения pH могут быть вызваны возникновением дополнительных напряжений в электроде, особенно в мембране, диафрагме и анализируемом растворе, а так же в результате неправильных измерений. Эти отклонения не критичны, если градуировка (настройка) и измерения проводятся в одинаковых условиях (например, температура, характеристики потока, ионная сила).

Образование осадка (пленки) на мембране измерительного электрода (например, карбоната кальция, гидроокиси металлов, масла, жира) вызывает видимое уменьшение

крутизны водородной характеристики pH-электрода, увеличение времени реагирования или возникновение поперечной чувствительности к анионам и катионам.

Образование осадка (пленки) или осаждение на диафрагме или внутри нее (например, хлорида серебра, сульфида серебра и белковых хлопьев) препятствует электрическому контакту с анализируемым раствором. Дефекты в диафрагме могут быть идентифицированы путем измерения эффекта разбавлений анализируемых растворов.

Если реакции между электролитом и анализируемым раствором приводят к осаждению осадков на диафрагму, между раствором пробы и стандартным электролитом устанавливают внутренний электролитический мост (например, KCl/KCl + AgCl) или электролитический мост с инертными электролитами (например, нитрат калия, с (KNO_3) = 0,1 моль/л).

В воде с низкой удельной электрической проводимостью, может появиться высокое диффузионное напряжение. Эффект перемешивания и эффект запоминания (обратная диффузия анализируемого раствора в электроде сравнения) может вызвать отклонения в измерениях, в этом случае следует использовать pH-электроды (например, с заземленными диафрагмами или с внутренним мостом с раствором стандартных электролитов, свободных от хлорида серебра).

В воде с низкой буферной емкостью, значение pH может легко изменяться (например, путем поступления из воздуха диоксида углерода, или его выделения из пробы, или абсорбции щелочных веществ из стеклянных сосудов). В этих случаях рекомендуется использовать соответствующие материалы и проводить измерения потока в замкнутой системе. Выделение газов в непосредственной близости от pH-электродов может вызвать дополнительные помехи и привести к изменению значения pH.

При проведении измерения значения pH в суспензиях также могут произойти отклонения. В этом случае необходимо дать возможность пробе отстояться в полностью заполненном и закрытом сосуде и затем произвести измерения в чистой и прозрачной жидкости.

Отклонения могут произойти при измерении значения pH подземных или минеральных вод богатых углекислым газом. В этих случаях во время измерения может произойти насыщение углекислым газом под высоким давлением и дегазация, что вызовет изменение действительного значения pH. Значение pH в анаэробной воде, содержащей Fe(II) и (или) сульфиды, также изменяется при контакте с воздухом.

Влияние температуры на значение pH водных растворов рассматривается в 7.2 и 7.3 и Разделе 9.

6 Реактивы и растворы

Применяют только химически чистые реактивы.

6.1 Дистиллированная вода, согласно ISO 3696, сорт 2 удельная электрическая проводимость менее 0,1 мСм/м.

6.2 Буферные растворы. Использовать стандартные буферные растворы с установленной погрешностью измерений для градуировки pH-метров. Необходимо соблюдать инструкции производителя по хранению и стабильности.

Если стандартные буферные растворы недоступны, необходимо приготовить их самостоятельно (примеры значений pH первичных стандартных эталонных растворов указаны в Приложении А). Самостоятельное приготовление буферных растворов допускается в исключительных случаях.

Атмосферный углекислый газ влияет на буферные растворы и особенно на буферные растворы с щелочным значением pH. Очищение газа в свободном пространстве над жидкостью с помощью защитного газа улучшает стабильность. Для всех буферных растворов необходимо избегать частого открытия и закрытия сосудов и извлечения небольших объемов. Необходимо отмечать время первого вскрытия на сосудах с реактивом.

6.3 Электролиты для заполненных жидкостью электродов сравнения. Необходимо использовать растворы электролитов, рекомендованные производителем.

6.4 Раствор хлорида калия, с (KCl) равный 3 моль/л. Для приготовления раствора KCl, используемого в качестве электролита для электродов сравнения, твердый хлорид калия следует растворить в воде (6.1).

7 Оборудование и вспомогательные устройства

7.1 Пробоотборная емкость, плотно закрывающаяся, с плоским дном, изготовленная из полиэтилена или стекла, например лабораторная колба, с обозначением 100 WS по ISO 4796-2. Тип используемой пробки должен позволять исключение попадания воздуха в колбу.

7.2 Устройство для измерения температуры, позволяющее проводить измерения с общей погрешностью, не превышающей 0,5 °C. Рекомендуется использование температурного датчика (7.2.2).

7.2.1 Термометр с ценой деления шкалы 0,5 °C.

7.2.2 Температурный датчик, отдельный или встроенный в pH-электрод, например Pt 100, Pt 1000 или использование отрицательного температурного коэффициента в случае невозможности использования температурного датчика.

Отклонения при измерении температуры, вызванные работой устройства, необходимо корректировать с помощью градуированного термометра.

7.3 pH-метр, предусматривающий возможность настройки:

a) изопотенциальной точки pH- электрода (или напряжение смещения);

b) крутизны водородной характеристики;

c) термокомпенсации;

d) входного сопротивления более 10^{12} Ом.

Кроме того, возможно настроить pH-метр так, чтобы на дисплее можно было получить показания в виде значения pH или напряжения.

Разрешающая способность pH-метра должна составлять 0,01 pH или более.

Для применения настоящего стандарта не является обязательным наличие ручной или автоматической текущей настройки pH-метра.

ПРИМЕЧАНИЕ Температурная компенсация, проводимая на рентабельных pH – метрах, основывается на уравнении Нернста, т.е. зависит от температуры и соответствующей теоретической крутизны электродной функции. Температурная компенсация не должна влиять на температурную зависимость значения pH анализируемого раствора.

7.4 Стеклянный электрод и электрод сравнения. Изопотенциальная точка цепи стеклянных электродов не должна отклоняться более чем на ΔpH равной 0,5 (значение, заявленное производителем) от номинального значения pH-электрода. Значение

практической крутизны должно составлять не менее 95 % теоретического значения крутизны.

В качестве электродов сравнения используют электроды с растворами электролитов при скорости истечения от 0,1 мл/день до 2 мл/день.

Для электродов сравнения с раствором электролита необходимо обеспечивать более высокое избыточное гидростатическое давление, создаваемое путем установления уровня заполнения электролита в электроде сравнения, по сравнению с соответствующим давлением в буферном или анализируемом растворе.

Также возможно использование герметизированных электродов сравнения и электродов сравнения с твердым электролитом (гель-электролит или полимеризат электролита).

Электроды хранят в соответствии с указаниями производителя.

Для проб с низкой удельной электрической проводимостью необходимо использовать электроды с высоким потенциалом электролита. Если удельная электрическая проводимость более 30 мСм/м, можно также использовать в электродах сравнения гель-электролит или полимеризат электролита. В целом для гелей-электролитов или полимеризатов необходимо обеспечивать, чтобы обмен внутри диафрагмы происходил за счет диффузии ионов, а не потенциала электролита.

7.5 Смеситель или мешалка, работающие с минимальным обменом газа между анализируемой пробой и воздухом.

8 Отбор проб

Рекомендуется измерять значение pH непосредственно на месте отбора проб, так как значение pH может быстро изменяться в результате химических, физических или биологически процессов, протекающих в пробе воды.

Если невозможно измерить значение pH непосредственно на месте отбора проб, пробу воды отбирают в пробоотборную емкость (7.1). Емкость наполняется полностью, ее закупоривают, например, притертой пробкой, избегая образования газовых пузырей и газообмена между пробой и окружающей средой, например выделения диоксида углерода.

При хранении и транспортировании, пробы должны находиться в прохладном и темном месте при температуре от 2 °С до 8 °С по ISO 5667-3.

Рекомендуется заполнять пробоотборную емкость до переливания пробы через край с помощью гибкой трубки, опущенной до дна емкости.

В лаборатории значение pH измеряют как можно быстрее. При проведении измерения проверяют возможное влияние факторов транспортирования и хранения назначения pH анализируемых проб.

Особое внимание обращают на методику отбора проб для определенных видов воды по ISO 5667-3.

Транспортирование и хранение являются главными факторами неопределенности при измерении значения pH в лаборатории. Результаты измерений на месте имеют меньшую неопределенность измерения.

9 Проведение испытания

9.1 Подготовка к испытанию

Во время работы pH-электрода следуют указаниям производителя. Правильную работу pH-электрода обеспечивают с помощью технического обслуживания и тестирования (9.2).

Необходимо приготовить градуированные буферные растворы. Для устройств с автоматической идентификацией буферных растворов необходимо руководствоваться указаниями по градуировке производителя.

Буферные растворы выбирают так, чтобы предполагаемое измеряемое значение образца находилось между значениями pH двух буферных растворов.

При использовании pH-электрода без встроенного температурного датчика, температурный датчик погружают в анализируемый раствор.

Для измерений готовят стеклянный и любой электрод сравнения или комбинированный pH-электрод по требованиям производителя.

Включают измерительное устройство. Для устройств с автоматической идентификацией буферных растворов активируют сохраненные данные буферных растворов, приготовленных для градуировки.

Измеряют температуру буферных растворов и растворов проб. Если возможно, буферные растворы и пробы должны иметь одинаковую температуру.

При отсутствии температурного датчика устройство настраивают для измерения температуры.

Значения pH буферных растворов берут из соответствующих стандартных эталонных растворов в зависимости от реальной температуры измерения (например, для буферных растворов, см. Приложение А) или используют автоматическую идентификацию буферных растворов.

9.2 Градуировка и настройка измерительного оборудования

Градуируют pH-электрод в двух точках, используя буферные растворы ожидаемого диапазона значений pH (двухточечная градуировка) согласно инструкциям производителя. Устройства настраивают вручную, основываясь на полученных данных. Для автоматических измерительных устройств необходимо удостовериться, что значения pH приготовленных буферных растворов соответствуют значениям pH буферных растворов, сохраненным в программном обеспечении измерительного устройства.

Погружают pH-электрод и температурный датчик в первый буферный раствор со значением pH 7 (обычно один), который используют для настройки потенциальной точки. Буферный раствор перемешивают, чтобы избежать обогащения хлорида калия, вызываемого утечкой эталонного электролита вблизи стеклянного электрода. Выключают мешалку и начинают процедуру градуировки измерительного устройства. Автоматические устройства независимо идентифицируют стабильность измерения, сохраняют это значение и настраивают потенциальную точку.

При использовании устройств с ручной настройкой сначала настраивают потенциальную точку при значении pH 7, если в инструкциях производителя не указано иное.

pH-электрод и температурный датчик ополаскивают водой (6.1) перед измерениями, во время измерений и после.

Погружают pH-электрод во второй буферный раствор и перемешивают. Следует выключать мешалку и начинать процедуру градуировки измерительного устройства для

второго буферного раствора. Автоматические устройства независимо идентифицируют стабильность измерения, сохраняют это значение и настраивают крутизну. Для устройств с ручной настройкой настраивают крутизну так, чтобы достигалось значение pH второго буферного раствора.

Следует проверить результат настройки pH-электрода на двух новых пробах используемых буферных растворов.

Градуировка должна быть проверена измерением иного буферного раствора вместо ранее использованных буферных растворов. Измеренные значения не должны отклоняться более 0,03 от соответствующих значений pH буферных растворов в контрольных точках. Иначе повторяют процедуру и, если необходимо, заменяют pH-электрод.

Как результат градуировки записывают потенциальную точку и крутизну pH-электрода вместе с измеренной температурой.

Если требуется информация о режиме pH-электрода для широкого pH-диапазона или о качестве буферных растворов, градуируют pH-электрод более чем в двух точках (обычно в пяти) (многоточечная градуировка [5]).

9.3 Измерение значения pH проб

Если возможно, измерение значения pH пробы проводят в тех же условиях, в которых проводили градуировку. Предпочтительно определять значение pH в пробоотборной емкости (7.1).

При смене растворов pH-электрод и измерительный сосуд ополаскивают дистиллированной водой (6.1) и затем допускается измерение значения pH следующего раствора.

При необходимости повторяют процедуру с другими пробами.

Особенности проведения оперативных измерений в проточных системах, измерений на месте, измерений значения pH воды с низкой ионной силой и воды, находящейся под высоким давлением (морская вода, поверхностная вода и промышленная вода), приведены в Приложениях B, C и D.

Массовая доля сухого вещества в грязной воде должна составлять менее 5 %.[8]

10 Выражение результатов

Обычно значение pH выражают с точностью до одного десятичного знака. Если состав неизвестного раствора аналогичен составу буферных растворов и качество градуировки это подтверждает, значение выражается с точностью до двух десятичных знаков. Если выражают значение pH с точностью до двух десятичных знаков, но указанные условия не выполняются, то в протоколе испытаний должны быть указаны причины принятия этого решения.

Также в протоколе испытаний следует указать измеренную температуру.

ПРИМЕР Значение pH =9,8
Измеренная температура θ = 16,4 °C.

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) всю информацию, которая требуется для полной идентификации пробы;

b) использованный метод отбора проб (см. Раздел 8);

c) использованный метод испытаний вместе со ссылкой на настоящий стандарт;

d) все особенности определения, не установленные в настоящем стандарте или рассматривающиеся как дополнительные вместе с описанием любых обстоятельств, которые могли повлиять на результат(ы);

e) условия проведения измерений;

f) полученный результат(ы) испытаний (см. Раздел 10).

Приложение А
(информационное)

Значения pH первичных стандартных эталонных растворов

А.1 Температурная зависимость значений pH первичных стандартных эталонных растворов

Таблица А.1 – Примеры значений pH первичных стандартных эталонных растворов в соответствии с [2].

Температура, ° С	B Насыщенный битартрат калия	C Бифталат калия 0,05 моль/ кг	D Фосфат* 0,025 моль/ кг	F Бура 0,01 моль/ кг	I Карбонат натрия/бикарбонат натрия 0,025 моль/ кг
0 ± 0,5	-[a)]	4,000	6,984	9,464	10,317
5 ± 0,5	-[a)]	3,998	6,951	9,395	10,245
10 ± 0,5	-[a)]	3,997	6,923	9,332	10,179
15 ± 0,5	-[a)]	3,998	6,900	9,276	10,118
20 ± 0,5	-[a)]	4,000	6,881	9,225	10,062
25 ± 0,5	3,557	4,005	6,865	9,180	10,012
30 ± 0,5	3,552	4,011	6,853	9,139	9,966
35 ± 0,5	3,549	4,018	6,844	9,102	9,926
37 ± 0,5	3,548	4,022	6,841	9,088	9,910
40 ± 0,5	3,547	4,027	6,838	9,068	9,889
50 ± 0,5	3,549	4,050	6,833	9,011	9,828
[a)]Не может использоваться ниже 25 ° С * Фосфаты солей калия, натрия					

А.2 Расширенные неопределенности измерения u [pH(S)] стандартных эталонных растворов

В дополнение к получившим одобрение первичным буферным растворам (DIN 19266[3]) существуют вторичные, технические и готовые к использованию буферные растворы. В Таблице А.2 перечислены неопределенности для буферных растворов.

Таблица А.2- Расширенные неопределенности измерения *u* [pH(S)] стандартного эталонного раствора [7]

Тип буферного раствора	расширенная неопределенность $k^a = 2$
Первичный	от 0,003 до 0,006
Вторичный (тот же состав, что и в первичном)	от 0,003 до 0,006
буферные растворы, готовые к использованию, технические буферные растворы (подходящие для применения, составы которых отличаются от первичных)	≤ 0,01
[a] Коэффициент охвата	

Приложение В
(информационное)

Оперативные измерения в текучих системах

В.1 Прямая градуировка и настройка

Измерительные цепи, которые могут быть изъяты из процесса, настраивают в соответствии с 9.2 настоящего стандарта

В.2 Косвенная градуировка и настройка измерительных цепей

Настоящий метод можно использовать, если невозможно убрать измерительные цепи из среды, в которой должно быть определено pH или это требует больших усилий. В этом случае необходимо использовать второй pH-метр и второй pH-электрод. Соответственно, неопределенность данного метода выше по сравнению с прямой настройкой.

Для демонстрации и документирования функциональности процесса измерения используют оборудование, настроенное во время эксплуатации в соответствии с 9.2 настоящего стандарта.

Для проведения измерения берут пробу производственной воды, если возможно, рядом с местом проведения серии измерений. Записывают значение, определенное в момент работы pH-электрода. Измеряют значение pH пробы, используя настроенный pH-метр.

Сравнивают измеренное значение pH с достоверным значением, полученным во время отбора проб и в процессе проведения серии измерений, и уравновешивают значения путем ручной установки потенциальной точки pH-электрода или напряжения смещения (информацию производителя, касающуюся pH-метра).

Так как это одноточечная градуировка, то не может быть определена практическая крутизна процесса измерения цепей. Измерения можно проводить только в ограниченном диапазоне значений pH, принимая во внимание изменения крутизны.

В.3 Измерение

Так как в большинстве случаев непрерывные измерения проводят в мобильной (обычно текучей) среде, возможно возникновение необходимости провести дополнительные измерения, касающиеся оборудования. Если измерения проводятся под высоким давлением и (или) в текучей среде, возможны изменения в пограничных слоях и диффузионных процессах, сопровождающиеся изменениями потенциала. Измерения должны проводиться в наиболее приближенных условиях. Измеренное значение pH должно обязательно сопровождаться информацией, касающейся условий проведения измерения, в которых установленное значение существует.

Особенно для воды с удельной электрической проводимостью менее 10 мСм/м целесообразно использовать измерительную камеру, в которой скорость потока является заданной и может контролироваться. Кроме того, такое оборудование позволяет минимизировать накопление частиц, загрязнение и легко очищается.

Результаты измерений собираются в порядке необходимом пользователю.

В электродах сравнения возможно использование геля-электролита или полимеризата, если удельная электрическая проводимость более 30 мСм/м, для

уменьшения влияния эффектов перемешивания или потока, и для улучшения точности измерения при симметричном расположении точек потенциала электролита.

Обмен ионов в диафрагме для гелей-электролитов или полимеризатов должен происходить в результате диффузии вовлеченных ионов, а не за счет разряда электролита. Дополнительно интерферирующие потенциалы могут образовываться во время ионного обмена между средами с различными составами (например, непрерывное измерение воды с удельной электрической проводимостью менее 5 мСм/м и буферным раствором). В этих случаях, использование косвенной настройки измерительных устройств является предпочтительным.

Для обеспечения постоянной высокой концентрации электролита возможно использование электродов сравнения с солевыми резервуарами.

Для оценки влияния на неопределенность возможно использование значений, полученных из контрольных карт для заданного значения, диапазона значений или средних значений.

Приложение С
(информационное)

Полевые измерения (измерения на месте)

С.1 Градуировка и настройка

Градуируют и настраивают pH-электроды и pH-метры в соответствии с 9.2 настоящего стандарта.

С.2 Измерение

Перед проведением измерений пробы воды необходимо очистить pH электрод деионизированной или дистиллированной водой (6.1).

Если возможно, необходимо поместить электроды в воду, предназначенную для измерения. Необходимо избегать сильные потоки воды, но вовремя измерений в стоячей воде передвигать электроды. В случае невозможности выполнения вышеизложенных условий представительную пробу перемещают в измерительный сосуд, наполняемый до переливания из пробоотборника для воды с помощью гибкой трубки, опущенной до дна емкости. Необходимо погрузить pH-электрод. В случае проведения измерений непосредственно на поверхности воды pH-электрод погружают как можно глубже.

При проведении измерения может возникнуть необходимость перемешивать воду перед погружением pH-электрода. При этом избегают сильного перемешивания, которое может вызвать выделение газов из пробы или их абсорбцию из воздуха.

После установления показаний необходимо прекратить перемешивание и считать результаты измерения pH образца. При использовании измерительных устройств с автоматическим контролем дрейфа, необходимо ждать стабилизации значения на дисплее. Если необходимо, повторить измерение с другими идентичными частями пробы. Для проб с высокой удельной электрической проводимостью воспроизводимость измерения должна составлять не менее 0,1 pH.

После измерений промывают pH-электроды дистиллированной водой. При измерении значения pH проб, отработанных и сточных вод необходимо использовать воду, качеством не хуже водопроводной воды. Для удаления осадков на стеклянной мембране или диафрагме необходимо следовать инструкции производителя по очистке электрода.

Для проб с низкой удельной электрической проводимостью используют электроды с высоким потенциалом электролита (7.4).

Приложение D
(информационное)

Измерение значения pH в воде с низкой ионной силой

D.1 Градуировка и настройка

Градуируют и настраивают pH - электроды и pH-метры в соответствии с 9.2 настоящего стандарта. Если градуировка требует проверки с помощью стандартного раствора с низкой буферной емкостью, разбавляют буферные растворы C или D (см. Таблица A.1).

D.2 Измерение

Измерения значения pH в воде с низкой ионной силой (удельная электрическая проводимость менее 5 мС/м) и низкой буферной емкостью требуют специальных условий измерения.

В пробах с низким содержанием ионов (менее 10^{-3} моль/л) содержание ионов может быть повышено до 0,01 (10^{-2}) моль/л путем добавления KCl (1 моль/л).

Для измерения значения pH необходимы специальные pH-электроды. Необходимо использовать электроды сравнения с диафрагмами (например, фильтрующие диафрагмы), обеспечивая повышенный потенциал электролита в электроде сравнения.

Расстояние между измерительным электродом и электродом сравнения должно быть небольшим, чтобы минимизировать сопротивление измерительного раствора и, таким образом, влияние полей рассеивания.

Электролит из электрода сравнения не должен касаться измерительного электрода. Для этого необходимо пропустить свежий анализируемый раствор через измерительный сосуд постоянным потоком и разместить электрод сравнения за измерительным электродом в направлении потока.

В пробах с низким содержанием ионов интервал отклика pH-метра может быть значительно длиннее, поэтому следуют указаниям производителя.

Газы, влияющие на значение pH, такие как углекислый газ, могут выделяться или растворяться в пробе, поэтому необходимо свести к минимуму контакт с воздухом.

Приложение Е
(информационное)

Технические характеристики

Статистические данные, приведенные в Таблице Е.1, были получены с помощью межлабораторного испытания, проведенного в марте 2006 г.

Таблица Е.1 – Технические характеристики

Образец	Матрица	Количество лабораторий после отклонения несоответствующих	Количество аналитических результатов после отклонения несоответствующих	Количество выбросов	Общее сравнение (без выбросов)	Стандартное отклонение повторяемости	Коэффициент вариации повторяемости	Стандартное отклонение воспроизводимости	Коэффициент вариации воспроизводимости	Диапазон pH [a]
		n_L	n	n_{AP} %	$\dot{x}$	s_r	CV(r) %	s_R	CV(R) %	
1	Питьевая вода	15	45	16,7	7,97	0,030	0,37	0,076	0,95	от 7,86 до 8,12
2	Питьевая вода	17	51	5,6	6,40	0,011	0,18	0,032	0,50	от 6,35 до 6,46
3	Речная вода	17	51	5,6	7,61	0,038	0,50	0,138	1,8	от 7,32 до 7,83
4	Речная вода	18	54	0,0	6,36	0,019	0,29	0,053	0,83	от 6,28 до 6,44
5	Сточная вода	17	51	5,6	7,92	0,029	0,37	0,085	1,1	от 7,78 до 8,09
6	Сточная вода	18	54	0,0	5,45	0,043	0,78	0,181	3,3	от 5,06 до 5,75

[a] Диапазон от самого нижнего до самого высокого лабораторного среднего значения, без выбросов.

Библиография

[1] **ISO 80000-9,** Quantities and units — Part 9: Physical chemistry and molecular physics (Величины и единицы - Часть 9: Физическая химия и молекулярная физика)

[2] **ISO/IEC NP Guide 98-3,** Uncertainty of measurement — Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement **(GUM:1995) (** Неопределенность измерения - Часть 3: Руководство по выражению неопределенности измерений)

[3] DIN 19266, *pH*-Messung — Referenzpufferlosungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen [pH-measurement — Reference buffer solutions for the calibration of pH-measuring equipment] (Измерение pH - Стандартные буферные растворы для калибровки оборудования для измерения pH)

[4] ELLISON, S.L.R., ROSSLEIN, M., WILLIAMS, A., editors. Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd edition. EURACHEM, London, 2000. 120 p. *(CITAC guide,* No. 4.) (Количественное измерение неопределенности в аналитическом измерении, 2-е издание)

[5] BUCK, R.O., RONDININI, S., COVINGTON, A.K., BAUCKE, F.G.K., BRETT, C.M.A, CAMOES, M.F., MILTON, M.J.T., MUSSINI, T., NAUMANN, R., PRATT, K.W., SPITZER, P., WILSON, G.S. The measurement of pH: Definition, standards and procedures (IUPAC Recommendations 2002) (Измерение pH . Определение, стандарты и процедуры (Рекомендации IUPAC 2002)).

[6] **GALSTER, *H.*** pH measurement: Fundamentals, methods, applications, instrumentation. **VCH, Weinheim, *1992 (***H - Измерения pH. Основные принципы, метод применения, оборудование*)*.

[7] SPITZER, P. Traceable measurements of pH. Accredit. Qual. Assur. 2001 (Прослеживаемые измерения pH)

[8] NAUMANN, R., ALEXANDER-WEBER, C., EBERHARDT, R., GIERA, J., SPITZER, P. Traceability of pH measurements by glass electrode cells: Performance characteristic of pH electrodes by multi-point calibration. Anal. Bioanal. Chem. 2002 (Прослеживаемость pH-измерений с помощью ячеек стеклянных электродов. Рабочие характеристики pH-электродов многоточечной калибровкой)

[9] MEINRATH, G., SPITZER, P. Uncertainties in determination of pH. Mikrochim. Acta, 2000 (Неопределенности при определении pH).

[10] DEGNER, R. Measurement uncertainty in the pH measurement procedure. Anal. Bioanal. Chem., 2002 (Неопределенность измерения в процедуре измерения pH).

[11] LAWA: AQS-Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Landerarbeitsgemeinschaft Wasser fur die Qualitatssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen [AQS instruction card on the framework recommendations of the Lander working group on water for quality assurance in water, waste water and sludge investigations]. Erich Schmidt for Landerarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Berlin, 2004 (Лаува AQS - Техническая инструкция AQS по рамочным рекомендациям для рабочих групп стран по обеспечению исследований качества воды. сточных вод и осадка сточных вод).

[12] MAGNUSSON, B., NAYKKI, T., HOVIND, H., KRYSELL, M. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, 2nd edition. Nordtest, Espoo, 2004 (Руководство по расчету неопределенности измерения в экологических лабораториях. Второе издание).

УДК 628.1.033.001.4 **МКС 13.060.50**

Ключевые слова: качество воды, вода, минеральная вода, питьевая вода, ионы водорода, дистиллированная вода.

Басуға _____ ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы, Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 79 33 24

gost.e-ecolog.ru