ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

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



_____ В.В. Новиков

29 марта 2016 г.

МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ПРИМЕНЕНИЮ МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ pH В ВОДАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (ФР.1.31.2007.03794)

МОСКВА
(Издание 2016 г)

gost.e-ecolog.ru

Данный документ регламентирует методику измерений ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (Издание 2004 г.) [1], определяет порядок и правила выполнения работы, подготовлен по результатам поступающих запросов от пользователей методики и носит информационно-разъяснительный характер.

Предназначено для работы в лаборатории:

БЮДЖЕТНОЕ

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (Издание 2004 г.) устанавливает методику количественного химического анализа проб вод для определения величины водородного показателя pH от 0 до 14 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).

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, возникающих 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 7 декабря 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», так как предельно допустимая погрешность измерений не превышает 20%.

Методику измерений ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 можно использовать для анализа разных типов вод: природных, сточных, подземных, попутных (пластовых, попутнодобываемых), питьевых, бутилированных; для морских вод она не предназначена ввиду того, что морские воды имеют повышенную соленость, их анализ необходимо проводить с использованием методик, учитывающих этот фактор.

Использование методики для определения pH минеральных, газированных вод, вод горячего водоснабжения возможно при условии их документального оформления, технического обоснования, одобрения и согласия заказчика согласно п 5.4.1 ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 "Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий": «Лаборатория должна регистрировать полученные результаты, процедуру, использованную для оценки пригодности (внутрилабораторный контроль), и решение о том, подходит ли метод для целевого использования. Данное решение должно быть согласовано с заказчиком и зафиксировано в договоре, согласно которому осуществляется анализ проб».

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.

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 (то же и для питьевой воды, в качестве нормативного документа применяется СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества»); в соответствии с ГОСТ 6709 «Вода дистиллированная. Технические условия» pH дистиллированной воды должен находиться в пределах 5,4-6,6 ед. pH; для бутилированной воды водородный показатель нормируется согласно СанПиН 2.1.4.1116-02 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды, расфасованной в емкости. Контроль качества" и должен быть равным 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 E от термодинамической активности компонентов электрохимической реакции: aA + bB + ... ↔ mM + pP +... и описывается уравнением Нернста.

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

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:

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

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].

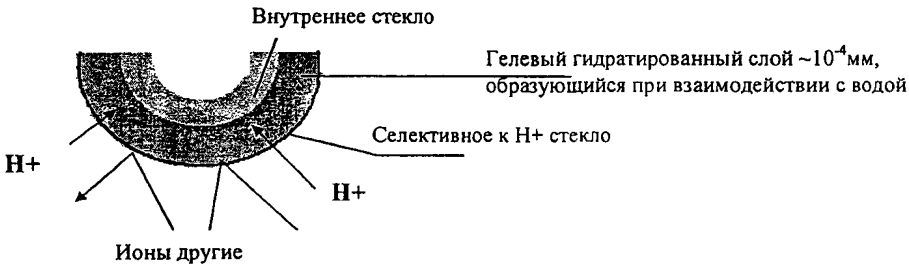


Рис.1.Схематическое изображение стеклянной мембраны [6]

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 измерительного 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 2004 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	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

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 по ГОСТ 24104[1] (Весы лабораторные общего назначения специального или высокого класса точности, с наибольшим пределом взвешивания 300 г по ГОСТ OIML R 76-1 или по ГОСТ Р 53228)

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

(или электрод стеклянный типа ЭС-1, исп. ЭС-10301,ЭС-10302, ЭС-10601, ЭС-10602 по ГОСТ 22261-94 и ТУ 4215-012-89650280-2009 типа ЭСЛ-43-07, ТУ 25-05.2224)

Термостат или баня водяная, поддерживающие постоянную температуру с точностью ±0,2°С (при необходимости исключения погрешности, возникающей при отсутствии автоматического термокомпенсатора, измерение проводят в термостатируемой пробе)

Секундомер механический (часы или таймер лабораторный)

Плитка нагревательная

Промывалка полиэтиленовая вместимостью 250 $см^3$

Мешалка магнитная и палочка для извлечения магнитных элементов

Стеклянная палочка

Дистиллятор или установка любого типа для получения воды дистиллированной по ГОСТ 6709 или воды для лабораторного анализа степени чистоты 2 по ГОСТ Р 52501

Допускается использование средств измерения, вспомогательного оборудования с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками.

Возможность использования других средств измерений подтверждается в ходе процедуры оценки пригодности методики при внедрении прибора и методики измерений в конкретной лаборатории.

3.2. Посуда

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

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

Воронки конические В ХС по ГОСТ 25336

Конические колбы Кн-2-200 ТХС по ГОСТ 25336

Бутыли из полиэтилена (ПЭНД) и стекла для отбора и хранения проб и растворов с плотно закрывающейся крышкой.

---

1 ссылочный стандарт утратил силу. поэтому следует руководствоваться заменяющим стандартом

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

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

Допускается использование лабораторной посуды с аналогичными или лучшими характеристиками.

3.3. Реактивы и материалы

Калий хлористый по ГОСТ 4234

Соляная кислота по ГОСТ 3118

Стандарт-титр для приготовления буферных растворов по ГОСТ 8.135

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

Фильтры обеззоленные "белая лента" по ТУ 6-09-1678

Спирт этиловый ректификованный технический

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

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

Можно также использовать уже готовые буферные растворы производства фирмы HANNA, Testo и т.д.

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 Р 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.

Помещение, рабочие столы и поверхности должны содержаться в чистоте. После завершения работ проводится влажная уборка рабочих поверхностей дезинфицирующими средствами, разрешенными к использованию в установленном порядке. Работник, выполняющий анализ, использует в ходе работы перчатки, халат и закрытую сменную обувь.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАНТОВ

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

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;
напряжение сети (220±22) В;
частота переменного тока (50 ±1) Гц.

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.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб" (следует использовать в работе 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»).

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 в воздухе образовывает угольную кислоту, что может привести к уменьшению pH). Объем пробы должен быть не менее 100 $см^3$.

7.2. В связи с тем, что на величину pH влияют газы (двуокись углерода, которая дополнительно может абсорбироваться из воздуха; аммиак, сероводород, газы, образующиеся в ходе биологических процессов, связанных с жизнедеятельностью планктонных организмов) пробу анализируют в день отбора проб (не позднее 6 часов с момента отбора пробы в соответствии с ГОСТ 31861-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб», для чего в лаборатории должна быть грамотно построена логистическая система, позволяющая доставлять образцы в лабораторию в течение нескольких часов, учитывая возможные проблемы на дорогах и при осуществлении пробоотбора), не консервируют. Транспортируют отобранные пробы при температуре ниже температуры отбора проб.

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители (необходимые по усмотрению пробоотборщика, примечания);
дата, место, время, метод отбора;
тип воды (питьевая ((не)централизованного водоснабжения), бутилированная, сточная, техническая и т.д)
номер пробы;
должность, фамилия отбирающего пробу,
температура окружающего воздуха, пробы воды.

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

ется проводить 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 для выявления нестабильности определяемого показателя [9].

При измерении pH питьевой воды необходимо руководствоваться требованиями ГОСТ Р 56237-2014, в п.4 которого указана необходимость проведения расширенных исследований, подтверждающих отсутствие статистически достоверных различий между результатами, полученным на месте отбора проб и в лаборатории, для определения pH в испытательной лаборатории (центре).

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

8.1. Подготовка прибора

8.1.1. Подготовку иономера или pH-метра, а также электродов, проводят в соответствии с руководством (инструкцией) 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 (или гелем в зависимости от конструкции электрода).

До и после калибровки или проверки прибора электроды промывают дистиллированной водой, удаляют избыток влаги фильтровальной бумагой или обтирают тонкой мягкой тканью.

8.1.2. Калибровку[2] прибора проводят по буферным растворам согласно инструкции к прибору.

Перед каждой серией измерений проводят проверку работы прибора по буферным растворам с целью контроля стабильности градуировочной характеристики (ежедневно прибор проверяют по двум буферным растворам и один раз в неделю по всем буферным растворам (1,65 (1,68); 4,01; 6,86 (7,01); 9,18; 12,43 (12,45)), охватывающим диапазон pH анализируемых растворов, который указан в области аккредитации испытательной лаборатории. Для уменьшения погрешности измерений рекомендуется проводить калибровку при температуре близкой к температуре анализируемых растворов.

Измерение pH в буферных растворах повторяют три раза, каждый раз вынимая электроды из него и вновь погружая их в буферный раствор при измерении.

---

2 Калибровка (РМГ 29-2013) – «Совокупность операций, устанавливающих соотношение между значением величины, полученным с помощью данного средства измерений и соответствующим значением величины, определенным с помощью эталона с целью определения действительных метрологических характеристик этого средства измерений». Калибровка осуществляется для установления эмпирической связи между измеряемой ЭДС и pH.

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.

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 калибровке 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 (не относится к уже готовым буферным растворам).

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). Рабочие эталоны буферных растворов 2-го разряда готовят из стандарт-титров, изготавливаемые с навесками соответствующих химических веществ, упакованных в герметичную тару.

Эксплуатационная документация на стандарт-титры должна содержать следующую информацию: назначение; разряд рабочих эталонов pH - буферных растворов, приготавливаемых из стандарт-титров; номинальное значение pH буферных растворов при 25 °С; объем буферных растворов в $дм^3$; методику (инструкцию) приготовления буферных растворов из стандарт-титров; срок годности стандарт-титра.

Рабочие эталоны pH готовят растворением содержимого стандарт-титров в свежеперегнанной дистиллированной воде. 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 (для 2 разряда погрешность составляет

±0,01ед pH), об этом необходимо помнить при выполнении измерений и сравнивать показания прибора для установленного значения pH, фиксируя значения ЭДС в милливольтах.

В продаже так же имеются уже расфасованные по ампулам модификации стандарт-титров со значениями pH 1,68; 7,01; 12,45. 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 °С. 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.

8.2.6. Приготовление насыщенного раствора хлористого калия (для 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 емкости не ограничен.

8.2.7. Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,1 М

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 наполовину заполненную дистиллированной водой, и медленно доводят объем раствора дистиллированной водой.

Возможно использование стандарт-титров, содержащих определенное количество соляной кислоты.

Срок хранения – не более 6 месяцев.

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 $см^3$ 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 стеклян-

ного 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.

Отсчет величины pH по шкале прибора проводят, когда показания прибора не будут изменяться более чем на 0,2 ед.pH[3] в течение одной минуты[4], 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.[5]

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.

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 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:

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

---

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

4 Время установления стабильного значения определяется в соответствии с инструкцией прибора.

5 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)

для которых выполняется следующее условие:

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

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

Таблица 2

Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95 в ед pH

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

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 3.

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95 в ед.pH

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

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

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[6].

[6] Соответствует погрешности используемого прибора

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:

$$K_к = |C_{ср} - C|,$$

где $C_{ср}$ – результат анализа pH в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (1) раздела 10;

С – 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.

За норматив оперативного контроля при выполнении прямого измерения рекомендуется принимать погрешность, которая указана в эксплуатационной документации на средство измерения, засвидетельствованную в процессе утверждения типа данного средства измерений.

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.

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	$\lvert X_1-X_2\rvert \leq$ 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	$\lvert X_1-X_2\rvert \leq$ норматив точности	Заключение («+» удовл; «-» неудовл)	Результат, $X_{ср}$	Подпись исполнителя	Примечание

Список использованной литературы

1. ФР.1.31.2007.03794 ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (Издание 2004 г.) Методика выполнения измерений pH в водах 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"

12. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ (ред. от 13.07.2015) "Об обеспечении единства измерений"

gost.e-ecolog.ru