



**МИНИСТЕРСТВО ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ПРИРОДНЫХ
РЕСУРСОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

УТВЕРЖДАЮ

**Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды**

А.А. Соловьянов

4 марта 1997 г.

**КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ pH В ВОДАХ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

**Москва 1997 г.
(издание 2004 г.)**

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

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

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

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

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

**2. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ И ЕЕ
СОСТАВЛЯЮЩИХ**

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1



Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

В единицах рН

Диапазон измерений	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$), $\pm\Delta$	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое 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 рН-метр со стеклянным электродом измерения и электродом сравнения.

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

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

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

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

Секундомер механический.

3.2. Посуда

Колбы мерные 2-100(1000), ГОСТ 1770.

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

ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97 (*) *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.*

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

Воронки конические В ХС, ГОСТ 25336.

Конические колбы Кн-2-200 ТХС, ГОСТ 25336.

Бутыли из полиэтилена для отбора и хранения проб и растворов.

3.3. Реактивы и материалы

Калий хлористый, ГОСТ 4234.

Стандарт-титр для приготовления буферных растворов, ГОСТ 8.135.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709.

Фильтры обеззоленные «белая лента», ТУ 6-09-1678.

Спирт этиловый ректификованный технический, ГОСТ 18300(*).

ПНД Ф 14.1:2.54-96 (*) *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.*

Ткани хлопчатобумажные бязевой группы, ГОСТ 11680.

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



4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

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

4.2. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.3. Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004.

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

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ЛАБОРАНТОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой потенциометрического анализа и изучивший инструкцию по эксплуатации иономеров и рН-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 (80 ± 5) %;

напряжение сети (220 ± 10) В;

частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 «Вода. Общие требования к отбору проб»^(*).

ПНД Ф 14.1:2.54-96 ^(*) *Внесены дополнения и изменения согласно протокола № 23 заседания НТК ФГУ «ЦЭКА» МПР России от 30 мая 2001 г.*

7.1. Пробы отбирают в полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем пробы должен быть не менее 100 см³.

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

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

8.1. Подготовка прибора

8.1.1. Подготовка иономера или рН-метра проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

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

В нерабочее время электроды хранят в дистиллированной воде.

8.2. Приготовление вспомогательных (буферных) растворов

Для приготовления буферных растворов используют дистиллированную воду с удельной электропроводностью не более 2 мкСм/см при 25 °С. Для приготовления боратных и фосфатных буферных растворов используют дистиллированную воду, не содержащую CO₂.

Документ скачан с портала нормативных документов www.OpenGost.ru



Удаление CO_2 производят кипячением. При охлаждении дистиллированную воду защищают от атмосферной CO_2 . Дистиллированная вода, находящаяся в равновесии с воздухом ($\text{pH} = 5,6 - 6,0$), пригодна для фталатного буферного раствора.

8.2.1. Приготовление буферного раствора с $\text{pH} = 1,68$

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

8.2.2. Приготовление буферного раствора с $\text{pH} = 4,01$

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

8.2.3. Приготовление буферного раствора с $\text{pH} = 6,86$

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

8.2.4. Приготовление буферного раствора с $\text{pH} = 9,18$

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

8.2.5. Приготовление буферного раствора с $\text{pH} = 12,45$

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

Все буферные растворы хранят в полиэтиленовых бутылках.

8.2.6. Приготовление насыщенного раствора хлористого калия

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

9. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

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

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

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

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

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

При необходимости электрод регенерируют погружением на 2 часа в 2 %-ный раствор соляной кислоты и далее тщательно промывают дистиллированной водой.



10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

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

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

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \leq r, \tag{1}$$

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

Таблица 2

Значения предела повторяемости при вероятности P = 0,95

в единицах рН

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

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

10.3. Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 3.

Таблица 3

Значения предела воспроизводимости при вероятности P = 0,95

в единицах рН

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

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

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

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

где Δ - показатель точности методики.

Значение Δ приведено в таблице 1.

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

где X_{cp} - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

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



Примечание. При представлении результата анализа в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:
- количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата анализа;
- способ определения результата анализа (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ МЕТОДИКИ В ЛАБОРАТОРИИ

Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры анализа (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля процедуры анализа с применением образцов для контроля

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

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

Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = |C_{cp} - C|$$

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

C - аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_{л},$$

где $\pm \Delta_{л}$ - характеристика погрешности результатов анализа, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

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

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_k \leq K. \quad (2)$$

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

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

**ПРИЛОЖЕНИЕ**

(рекомендуемое)

Форма записи результатов анализа

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

СОДЕРЖАНИЕ

Область применения

1. Принцип метода
 2. Приписанные характеристики погрешности измерений и ее составляющих
 3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы
 - 3.1. Средства измерений, вспомогательные устройства
 - 3.2. Посуда. 2
 - 3.3. Реактивы и материалы
 4. Требования безопасности
 5. Требования к квалификации лаборантов
 6. Условия выполнения измерений
 7. Отбор и хранение проб
 8. Подготовка к выполнению анализа
 - 8.1. Подготовка прибора
 - 8.2. Приготовление вспомогательных (буферных) растворов
 9. Выполнение анализа
 10. Обработка результатов измерения
 11. Оформление результатов анализа
 12. Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории. 5
- Приложение. Форма записи результатов анализа