

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

**УТВЕРЖДАЮ**

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



**А. А. Соловьянов**

*А. А. Соловьянов*  
" *сентября* 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 1997г.  
(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 рН в диапазоне от 1 до 14 потенциометрическим методом.

### 1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод определения величины рН 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 среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_T$	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$
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<sup>а</sup>.

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

Воронки конические В ХС, ГОСТ 25336.

Конические колбы Кн-2-200 ТХС, ГОСТ 25336

Бутылки 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<sup>®</sup>.

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  $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ;

атмосферное давление  $(84,0-106,7)$  кПа  $(630-800)$  мм.рт.ст);

относительная влажность  $(80 \pm 5)\%$ ;

напряжение сети  $(220 \pm 10)$  В;

частота переменного тока  $(50 \pm 1)$  Гц.

## 7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Отбор проб производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб"<sup>9</sup>.

7.1. Пробы отбирают в полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем пробы должен быть не менее  $100 \text{ см}^3$ .

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

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

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

## 8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ АНАЛИЗА

### 8.1. Подготовка прибора

8.1.1. Подготовка ионмера 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°C. Для приготовления боратных и фосфатных буферных растворов используют дистиллированную воду, не содержащую  $\text{CO}_2$ . Удаление  $\text{CO}_2$  производят кипячением. При охлаждении дистиллированную воду защищают от атмосферной  $\text{CO}_2$ . 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<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup>, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

### **8.2.3. Приготовление буферного раствора с $pH=6,86$**

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

### **8.2.4. Приготовление буферного раствора с $pH=9,18$**

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

### **8.2.5. Приготовление буферного раствора с $pH=12,45$**

Содержимое одной ампулы стандарт-титра гидрата окиси кальция, насыщенного при температуре 25°C, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup>, 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<sup>3</sup> дистиллированной воды.

## **9. ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА**

Анализируемую пробу объемом 30 см<sup>3</sup> помещают в химический стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>.

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 рН по шкале прибора проводят, когда показания прибора не будут изменяться более чем на 0,2 единицы рН в течение одной минуты, через минуту измерение повторяют, если значения рН 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  $X_{ср}$  принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений  $X_1$  и  $X_2$  :

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2},$$

для которых выполняется следующее условие:

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

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), г
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  $\Delta$  - показатель точности методики.

Значение  $\Delta$  приведено в таблице 1.

Допустимо результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде:  $X_{cp} \pm \Delta_n$ ,  $P=0,95$ , при условии  $\Delta_n < \Delta$ , где  $X_{cp}$  - результат анализа, полученный в соответствии с прописью методики;

$\pm \Delta_n$  - 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:

$$K = \Delta_k,$$

где  $\pm \Delta_k$  – 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:  $\Delta_x = 0,84 \cdot \Delta$ , с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

Процедуру анализа признают удовлетворительной при выполнении условия:

$$K_x \leq K \quad (2)$$

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.			

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ**

ФГУП «УРАЛЬСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ МЕТРОЛОГИИ» - ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

620119, Екатеринбург,  
ГСП-824,  
ул. Кривошарова, 4, каб. 224

Факс: (343) 362-117  
Телефон: (343) 362-295  
E-mail: rsmc@guim.ru

«THE URALS RESEARCH INSTITUTE FOR METROLOGY» - STATE SCIENTIFIC METROLOGICAL CENTRE

Dept. 224, 4, Krasnoyarskaya Str.,  
620119, GSP-824, Yekaterinburg,  
Russia

Факс: (343) 362-117  
Телефон: (343) 362-295  
E-mail: rsmc@guim.ru

**СВИДЕТЕЛЬСТВО № 224.01.10.040 / 2004  
CERTIFICATE**

об аттестации методики выполнения измерений

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

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

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

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

в единицах pH

Диапазон измерений	Показатель точности (границы погрешности при вероятности P=0.95), $\pm\Delta$	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_R$
от 1 до 14 вкл.	0.2	0.07	0.1

2. Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при вероятности P=0.95

в единицах pH

Диапазон измерений	Предел повторяемости (значение допустимого расхождения между двумя результатами параллельных определений), $\tau$	Предел воспроизводимости (значение допустимого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R
от 1 до 14 вкл.	0.2	0.3

3. При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

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

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

Процедуры контроля стабильности выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

4. Дата выдачи свидетельства



Зам. директора по научной работе

И.В.Добровинский