
**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)**

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

**РД
52.24.495–
2017**

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ВОД
Методика измерений потенциометрическим методом

Ростов-на-Дону
2017

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), О.А. Михайленко (ответственный исполнитель), А.А. Назарова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 20.12.2017 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 25.12.2017

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 26.12.2017

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 19.01.2018 № 23

5 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»

Свидетельство об аттестации № 495.RA.RU.311345–2017 от 28.11.2017

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 29.12.2017 за номером РД 52.24.495–2017

7 ВЗАМЕН РД 52.24.495-2005 «Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2028 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2017

Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Требования к показателям точности измерений	2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам	3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства	3
4.2 Реактивы и материалы	4
5 Метод измерений	4
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды	4
7 Требования к квалификации операторов	5
8 Требования к условиям измерений	5
9 Подготовка к выполнению измерений	5
9.1 Отбор и хранение проб	5
9.2 Приготовление растворов	6
9.3 Подготовка прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе, градуировка	6
9.4 Проверка стабильности градуировки	7
10 Порядок выполнения измерений	7
11 Обработка и оформление результатов измерений	8
12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории	8
12.1 Общие положения	8
12.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости	8
13 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости	9

Введение

Произведение молярных концентраций водородных и гидроксильных ионов в химически чистой воде является постоянной величиной, равной 10^{-14} при температуре 25 °С. Оно остается неизменным и в присутствии веществ, диссоциирующих с образованием водородных и гидроксильных ионов. В чистой воде молярные концентрации (в действительности, активности) водородных и гидроксильных ионов равны 10^{-7} моль/дм³, что соответствует нейтральному состоянию раствора. В кислых растворах молярная концентрация водородных ионов $> 10^{-7}$ моль/дм³, а в щелочных $< 10^{-7}$ моль/дм³.

Для удобства использования и выражения кислотности растворов молярную концентрацию (активность) водородных ионов в водных растворах представляют отрицательным десятичным логарифмом значения их концентрации. Эта величина называется водородным показателем и обозначается рН.

Значение величины рН является одним из важнейших показателей качества вод и характеризует состояние кислотно-основного равновесия воды. От величины рН зависит развитие и жизнедеятельность водной биоты, формы миграции различных элементов, агрессивное действие воды на вмещающие породы, металлы, бетон.

На значение рН поверхностных вод влияет комплекс процессов: карбонатное равновесие, интенсивности процессов фотосинтеза и распада органических веществ, концентрации гумусовых веществ и др.

В большинстве водных объектов значение рН воды обычно колеблется в пределах от 6,3 до 8,5. В речных и озерных водах зимой отмечаются более низкие по сравнению с летним периодом значения рН.

Значение величины рН поверхностных вод, подверженных интенсивному загрязнению сточными водами или влиянию подземных вод, может изменяться в более широких пределах из-за наличия в их составе сильных кислот или оснований.

Измерение рН воды осуществляют потенциометрическим методом с помощью рН-метров (иономеров).

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ ВОД.
Методика измерений потенциометрическим методом**

Дата введения – 2018–10–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) водородного показателя в диапазоне от 4 до 10 единиц pH в пробах природных и очищенных сточных вод потенциометрическим методом.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 8.135-2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандарт-титры для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов pH 2-го и 3-го разрядов. Технические и метрологические характеристики. Методы их определения

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4.

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие национальных стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году.

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости и точности при принятой вероятности $P=0,95$

Диапазон измерения водородного показателя	Показатель повторяемости (средне-квадратическое отклонение повторяемости)	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости)	Показатель точности (границы абсолютной погрешности)
X , единиц рН	σ_r , единиц рН	σ_R , единиц рН	$\pm\Delta$, единиц рН
От 4,00 до 10,00 включ.	0,02	0,05	0,10

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 рН-метр или рН-метр-иономер любого типа с пределами допускаемой погрешности при измерении разности потенциалов не более ± 3 мВ в комплекте с электродом стеклянным (в том числе твердоконтактным) любого типа с погрешностью измерения, не превышающей $\pm 0,1$ единиц рН, и электродом сравнения любого типа.

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.4 Термометр ртутный стеклянный, лабораторный ТЛ-4 № 2 от 0 °С до 55 °С по ТУ 25-2021.003-88, с погрешностью измерений 0,2 °С по ГОСТ 28498-90.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 500 см³ – 3 шт.

4.1.6 Цилиндр мерный исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см³ – 1 шт.

4.1.7 Колба коническая Кн исполнения 1 с притертой стеклянной пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 2000 см³ – 2 шт.

4.1.8 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм – 1 шт.

4.1.9 Стаканы Н-1, ТХС, по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 50 см³ – 6 шт., 600 см³ – 1 шт.

4.1.10 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 3 шт.

4.1.11 Термостатируемая баня (водяной термостат) любого типа, обеспечивающая температуру (20 ± 1) °С.

4.1.12 Посуда стеклянная для хранения растворов вместимостью 500 см³ из светлого и темного стекла.

4.1.13 Посуда полиэтиленовая для хранения проб воды и растворов реактивов вместимостью 250, 500 и 1000 см³.

4.1.14 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.15 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.16 Электроплитка с закрытой спиралью по ГОСТ 14919-83.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Стандарт-титры «рН-метрия» для приготовления буферных растворов – рабочих эталонов рН 3-го разряда СТ-рН-04.3 (тип 3 – рН 4,01, тип 4 – рН 6,86 и тип 5 – рН 9,18) по ТУ 2642-004-33813273-2006 или гидрофталат (бифталат) калия $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ по ТУ 6-09-4433-77, ч.д.а.; калий фосфорнокислый однозамещенный (дигидрофосфат калия KH_2PO_4) по ГОСТ 4198-75, х.ч.; натрий фосфорнокислый двузамещенный (гидрофосфат натрия Na_2HPO_4) по ГОСТ 11773-76, ч.д.а.; натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия) по ГОСТ 4199-76, х.ч.

4.2.2 Калий хлористый (хлорид калия) по ГОСТ 4234-77, х.ч.

4.2.3 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.4 Натрий бромистый по ТУ 24.1-05444552-043-2004, ч. (для эксикатора).

4.2.5 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента» по ТУ 6-09-1678-95.

Примечание – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

При измерении рН воды потенциометрическим методом используется система, состоящая из стеклянного электрода, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода, и вспомогательного электрода. Электродная система при погружении в пробу воды создает разность потенциалов, линейно зависящую от активности водородных ионов.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений рН в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в государственных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 3-му классу опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных ПДК в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С 22 ± 5 ;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) от 84,0 до 106,7
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80;
- напряжение в сети, В 220 ± 22 ;
- частота переменного тока в сети питания, Гц 50 ± 1 .

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения водородного показателя вод производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Для измерения рН пробу воды из пробоотборного устройства отбирают после отбора проб для определения растворенного кислорода и сероводорода.

Если измерение рН нельзя провести немедленно, пробу воды переливают в полиэтиленовый сосуд вместимостью не менее 100 см³, заполняя его до краев, и герметично закрывают. Измерение рН должно быть выполнено не позднее 2 ч после отбора пробы.

Пробы, отобранные в зимний период на малозагрязненных участках водных объектов, допускается хранить в течение 1 сут в холодильнике. Перед тем, как открывать пробку флакона для измерения рН, следует довести температуру пробы до того значения, которое она имела в момент отбора.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Дистиллированная вода, свободная от CO₂

Дистиллированную воду кипятят в течение 30 мин в конической колбе вместимостью 2000 см³, охлаждают в кристаллизаторе с проточной водой. После охлаждения воды до комнатной температуры колбу вынимают, и воду сразу же используют для приготовления буферных растворов.

9.2.2 Насыщенный раствор хлорида калия

Растворяют 60 г хлорида калия в 140 см³ дистиллированной воды при температуре не менее 50 °С и охлаждают раствор до комнатной температуры. Используют для заполнения вспомогательного (хлорсеребряного) электрода.

9.2.3 Буферные растворы из стандарт-титров

Буферные растворы – рабочие эталоны pH 3-го разряда, имеющие значения pH 4,01; 6,86; 9,18 при температуре 25 °С готовят в соответствии с инструкцией по применению стандарт-титров. Допускаемое отклонение от номинального значения pH приготовленных буферных растворов не превышает ±0,03 единицы pH.

Примечание – При отсутствии стандарт-титров допускается приготовление буферных растворов из химических реактивов квалификацией не ниже ч.д.а. Методика приготовления химических веществ осуществляется в соответствии с ГОСТ 8.135 (см. приложение А).

9.3 Подготовка прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе, градуировка

Подготовку pH-метра, измерительного (индикаторного) стеклянного и вспомогательного электродов к работе и их порядок градуировки осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации приборов и паспортами на электроды.

Градуировку проводят с помощью буферных растворов (см. 9.2.3), температура которых не должна отличаться друг от друга более чем на ±2 °С. Начинают градуировку с раствора, в котором концентрация водородных ионов минимальна (pH 9,18), каждый раз тщательно промывая дистиллированной водой электроды между измерениями и удаляя оставшиеся капли с поверхности электродов с помощью фильтровальной бумаги.

Градуировку допускается проводить по буферным растворам со значениями рН 9,18 и 4,01, а раствор со значением рН 6,86 использовать для проверки стабильности градуировки (см. 9.4).

Расчет крутизны водородной характеристики измерительного электрода проводят автоматически с помощью рН-метра и сравнивают с ее паспортным значением. Допускается расчет крутизны водородной характеристики измерительного электрода, S , мВ/единиц рН, по формуле

$$S = \frac{E_{9,18} - E_{4,01}}{9,18 - 4,01} \quad (1)$$

где $E_{9,18}$ – разность потенциалов в буферном растворе с рН 9,18, мВ;

$E_{4,01}$ – разность потенциалов в буферном растворе с рН 4,01, мВ;

9,18 (4,01) – значения рН буферных растворов, единиц рН.

Градуировка признается удовлетворительной при значении крутизны водородной характеристики не менее 90 % от значения, приведенного в паспорте (при соответствующей температуре). При температуре 25 °С теоретическое значение крутизны водородной характеристики измерительного электрода составляет минус 59,16 мВ/рН.

Допускается проводить градуировку по всем модификациям (типам) буферных растворов по ГОСТ 8.135.

9.4 Проверка стабильности градуировки

Проверку стабильности градуировки рН-метра по буферным растворам (см. 9.2.3) осуществляют перед каждым измерением. Градуировку признают стабильной, если значения рН отличаются не более чем на $\pm 0,03$ единицы рН от приписанного значения соответствующих буферных растворов – рабочих эталонов 3-го разряда.

10 Порядок выполнения измерений

Электроды тщательно ополаскивают дистиллированной водой, удаляют остатки воды, промокая их фильтровальной бумагой, опускают в анализируемую пробу и через 3 мин (после установления постоянного значения) записывают показания прибора. Повторяют измерения через 1 мин. Значение рН рассчитывают как среднее арифметическое из двух измерений, отличающихся не более, чем на $\pm 0,06$ единиц рН.

Если рН-метр не снабжен термокомпенсатором, одновременно следует измерить температуру пробы воды. При выполнении измерений при температуре, отличающейся от 25 °С более чем на ± 5 °С, следует проводить ручную компенсацию температуры в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

11 Обработка и оформление результатов измерений

11.1 Результаты измерений pH в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\bar{X} \pm \Delta (P=0,95), \quad (2)$$

где $\bar{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерения pH, разность между которыми не превышает предела повторяемости r (0,06 единиц pH).

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности измерения pH, единиц pH (см. таблицу 1).

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

11.2 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

12.1 Общие положения

12.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости).

12.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

12.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

12.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с мето-

дикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют анализ в соответствии с разделом 10.

12.2.2 Результат контрольной процедуры r_k , единиц pH, рассчитывают по формуле

$$r_k = |X_1 - X_2|, \quad (3)$$

где X_1, X_2 – результаты параллельных измерений pH в пробе, единиц pH.

12.2.3 Предел повторяемости r_n , единиц pH, рассчитывают по формуле

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r, \quad (4)$$

где σ_r – показатель повторяемости (см.таблицу 1).

12.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_k \leq r_n. \quad (5)$$

12.2.5 При несоблюдении условия (5) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

13.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R . При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R. \quad (6)$$

13.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) или МИ 2881.

13.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Ключевые слова: методика измерений, природная вода, водородный показатель, потенциометрический метод.

Лист регистрации изменений

Номер изме- нения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	изменен- ной	заменен- ной	новой	аннули- рованной			внесения изм.	введения изм.