

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Определение pH

ЯКАСЦЬ ВАДЫ

Вызначэнне pH

(ISO 10523:2008, IDT)

Издание официальное

БЗ 7-2009



Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 26 октября 2009 г. № 55

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

Международный стандарт разработан подкомитетом SC 2 «Физические, химические и биохимические методы» технического комитета по стандартизации ISO/TC 147 «Качество воды» Международной организации по стандартизации (ISO).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

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

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2009

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

Введение	IV
1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Термины и определения	1
4 Принцип	2
5 Влияющие факторы	2
6 Реактивы	2
7 Оборудование	3
8 Отбор проб	4
9 Процедура	4
9.1 Подготовка	4
9.2 Калибровка и настройка измерительного оборудования	4
9.3 Измерение значения pH проб	5
10 Выражение результатов	5
11 Протокол испытаний	5
Приложение А (справочное) Значения pH первичных стандартных эталонных растворов	6
Приложение В (справочное) Оперативные измерения в проточных системах	7
Приложение С (справочное) Полевые измерения (измерения на месте)	8
Приложение D (справочное) Измерения значения pH в воде с низкой ионной силой	9
Приложение Е (справочное) Технические характеристики	10
Библиография	11

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. Это самый главный параметр, используемый при оценке коррозионных свойств водной среды. Он также важен для эффективного управления процессами обработки воды и контроля за ними (например, образование хлопьев и дезинфекция хлором), контроля за растворимостью свинца в питьевой воде и биологической обработкой сточных вод и сбросов сточных вод.

Электрометрический метод, описываемый 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 описывается только метод измерения значения pH с использованием стеклянного электрода.

В электроде сравнения применяемые электролиты могут быть в жидком, полимерном или гелеобразном состоянии.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение pHЯКАСЦЬ ВАДЫ
Вызначэнне pHWater quality
Determination of pH

Дата введения 2010-07-01

Предупреждение – Лица, использующие настоящий стандарт, должны быть знакомы с системой нормальной лабораторной практики. Настоящий стандарт не предусматривает рассмотрения каких-либо проблем безопасности, связанных с его применением. Ответственность за установление соответствующих инструкций по безопасности и охране здоровья и обеспечение соответствия национальным регулирующим условиям несет пользователь.

Важно – Испытания, осуществляемые в соответствии с настоящим стандартом, должны проводиться подготовленным персоналом.

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 водах и жидкой грязи в диапазоне от 2 до 12 pH с ионной силой раствора ниже $I = 0,3$ моль/кг (удельная электрическая проводимость: $\gamma_{25}^{\circ}\text{C} < 2\,000$ мСм/м) в температурном диапазоне от 0 °C до 50 °C.

2 Нормативные ссылки

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

ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний

ISO 4796-2:2000 Посуда лабораторная стеклянная. Стеклянные сосуды. Часть 2. Стеклянные сосуды с конической горловиной

ISO 5667-3:2003 Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами воды

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 pH: Единица измерения активности ионов водорода в растворе.

Примечание 1 – Упрощенный вариант определения, установленного в [1].

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

3.2 значение pH: Десятичный логарифм моляльной активности ионов водорода (a_{H^+}), умноженный на минус один

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} = -\lg (m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}/m^{\circ}), \quad (1)$$

где a_{H^+} – относительная (на основе моляльной концентрации) активность ионов водорода;

m_{H^+} – моляльная концентрация ионов водорода, моль/кг;

γ_{H^+} – коэффициент моляльной активности ионов водорода при m_{H^+} ;

m° – стандартная моляльная концентрация.

Примечание 1 – Упрощенный вариант определения, установленного в [1].

Примечание 2 – Значение pH представляет собой абсолютную характеристику.

Примечание 3 – рН первичного эталона (ПЭ) не может быть измерен как активность одного иона. Поэтому устанавливают рН ПЭ растворов ПЭ материалов для того, чтобы рассчитать значение рН как можно точнее и обеспечить обратное прослеживание. Это достигается использованием процедуры 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 Принцип

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

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

5 Влияющие факторы

Отклонения при измерениях значения рН могут быть вызваны возникновением дополнительных напряжений в электроде, особенно в мембране, диафрагме и анализируемом растворе, а также в результате неправильных измерений. Эти отклонения минимальны, если калибровка (настройка) и измерение проводятся в аналогичных условиях (например, температура, характеристики потока, ионная сила).

Старение и образование осадка (пленки) на мембране измерительного электрода (например, карбоната кальция, гидроокиси металлов, масла, жира) вызывает видимое уменьшение крутизны водородной характеристики рН-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 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, особенно с низкой удельной электрической проводимостью, может появиться высокое диффузионное напряжение. Эффект перемешивания и эффект запоминания (обратная диффузия анализируемого раствора в электроде сравнения) может вызывать отклонения в измерениях, в этом случае следует использовать специальные рН-электроды (например, с заземленными диафрагмами или с внутренним мостом с раствором стандартных электролитов, свободных от хлорида серебра).

В воде с низкой буферной емкостью значение рН может легко изменяться (например, за счет поступления из воздуха диоксида углерода, или его выделения из пробы, или абсорбции щелочных веществ из стеклянных сосудов). В этих случаях рекомендуется использовать подходящие материалы и проводить измерения в закрытой системе протока. Выделение газов вблизи рН-электрода может вызвать дополнительные помехи и привести к изменению значения рН.

При проведении измерения значения рН в суспензиях также могут произойти отклонения. В этом случае следует дать возможность пробе отстояться в полностью заполненном и закрытом сосуде и затем провести измерения в чистой надосадочной жидкости.

Отклонения могут произойти при измерении значения рН 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 рН. Значение рН в анаэробной воде, содержащей $Fe(II)$ и (или) сульфиды, также изменяется при контакте с воздухом.

Влияние температуры на значение рН водных растворов рассматривается в 7.2, 7.3 и разделе 9.

6 Реактивы

Применяют только химически чистые реактивы, если не указано иное.

6.1 Дистиллированная или деионизированная вода, например деионизированная вода согласно ISO 3696, сорт 2, удельная электрическая проводимость $< 0,1$ мСм/м.

6.2 Буферные растворы. Предпочтительно использовать сертифицированные буферы с установленной погрешностью измерений для калибровки pH-метров. Необходимо соблюдать инструкции производителя в отношении их хранения и стабильности.

Если сертифицированные буферы недоступны, необходимо самостоятельно приготовить буферные растворы (см. приложение А). Самостоятельное приготовление буферных растворов допускается в исключительных случаях.

Атмосферный углекислый газ влияет на буферные растворы и особенно на буфер со щелочным значением pH. Очищение газа в свободном пространстве над жидкостью с помощью защитного газа улучшает стабильность. Для всех буферных растворов следует избегать частого открытия и закрытия сосудов и извлечения небольших объемов. На сосудах с реагентом отмечают время первого открытия.

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

6.4 Раствор хлорида калия, $c(KCl) = 3$ моль/л. Для приготовления раствора KCl, используемого в качестве электролита для электродов сравнения, достаточное количество твердого хлорида калия растворяют в воде (6.1).

7 Оборудование

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

7.2 Устройство для измерения температуры, позволяющее проводить измерения с общей погрешностью, не превышающей $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Предпочтительно использование температурного датчика (7.2.2).

7.2.1 Термометр с ценой деления шкалы $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

7.2.2 Температурный датчик, отдельный или встроенный в pH-электрод, например Pt 100, Pt 1000, или с отрицательным температурным коэффициентом.

Отклонения при измерении температуры, вызванные работой устройства, следует корректировать с помощью калиброванного 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 $> 10^{12}$ 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.

Ручная или автоматическая текущая настройка pH-метра не является ограничивающей характеристикой области применения настоящего стандарта.

Примечание — Температурная компенсация, которая проводится в коммерчески доступных pH-метрах и учитывается при расчете значений pH, основывается на уравнении Нернста, т. е. зависит от температуры и соответствующей теоретической крутизны электродной функции. Тем не менее температурная компенсация не должна влиять на температурную зависимость значения pH анализируемого раствора.

7.4 Стекланный электрод и электрод сравнения. Изопотенциальная точка цепи стекланных электродов не должна отклоняться более чем на $\Delta pH = 0,5$ (значение, заявленное производителем) от номинального значения pH-электрода. Значение практической крутизны должно составлять не менее 95 % теоретической крутизны.

В качестве электродов сравнения используют электроды с растворами электролитов при скорости протекания от 0,1 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 использовать герметизированные электроды сравнения.

В некоторых случаях также могут быть использованы электроды сравнения с твердым электролитом (гель-электролит или полимеризат электролита).

Хранят электроды в соответствии с указаниями производителя.

Для проб с низкой удельной электрической проводимостью следует использовать электроды с высоким потенциалом электролита. Если удельная электрическая проводимость > 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

Значение pH может быстро изменяться в результате химических, физических или биологических процессов, протекающих в пробе воды. По этой причине, если это возможно, рекомендуют измерять значение pH непосредственно на месте отбора проб.

Если это невозможно, пробу воды отбирают в пробоотборную емкость (7.1). При наполнении пробоотборной емкости избегают газообмена между пробой и окружающей средой, например выделения диоксида углерода. Наполнив емкость полностью, ее закупоривают, например, притертой пробкой, избегая образования газовых пузырей.

При хранении и транспортировании пробы должны находиться в прохладном и темном месте при температуре от 2 °C до 8 °C (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 на значения pH анализируемых проб.

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

Обычно транспортирование и хранение являются главными факторами неопределенности при измерении значения pH в лаборатории. Следовательно, результаты измерений на месте имеют меньшую неопределенность измерения.

9 Процедура

9.1 Подготовка

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

Готовят калибровочные буферные растворы. Для устройств с автоматической идентификацией буферов следуют указаниям по калибровке производителя.

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

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, следуя указаниям производителя.

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

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

При отсутствии температурного датчика устройство настраивают для измерения температуры.

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

9.2 Калибровка и настройка измерительного оборудования

Калибруют pH-электрод в двух точках, используя буферные растворы ожидаемого диапазона значений pH (двухточечная калибровка) и следуя указаниям производителя. Затем устройства настраивают вручную, основываясь на определенных данных. Для автоматических измерительных устройств гарантируют, 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. Затем буфер перемешивают, чтобы избежать обогащения хлорида калия, вызываемого утечкой эталонного электролита вблизи стеклянного электрода. Выключают мешалку и начинают процедуру калибровки 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 тщательно ополаскивают водой (6.1) перед измерениями, между ними и после.

Погружают pH-электрод во второй буферный раствор и перемешивают. Выключают мешалку и начинают процедуру калибровки измерительного устройства для второго буфера. 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 буфера.

Проверяют результат настройки pH-электрода на двух новых пробах использованных буферных растворов.

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

Как результат калибровки 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, калибруют pH-электрод более чем в двух точках (обычно в пяти) (многоточечная калибровка, см. [8]).

9.3 Измерение значения pH проб

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

При смене растворов pH-электрод и измерительный сосуд ополаскивают дистиллированной или деионизированной водой (6.1) и затем, если возможно, измеряют значение pH следующего раствора.

При необходимости повторяют процедуру с другими частями пробы.

Особенности проведения оперативных измерений в проточных системах, измерений на месте, измерений значения pH воды с низкой ионной силой и воды, находящейся под повышенным давлением (морская вода, поверхностная вода и промышленная вода), приведены в приложениях В, С и D.

Массовая доля сухого вещества в жидкой грязи должна составлять < 5 %.

10 Выражение результатов

Обычно значение pH выражают с точностью до одного десятичного знака. Только в том случае, если состав неизвестного раствора аналогичен составу буферных растворов и качество калибровки 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 указывают измеренную температуру.

Пример – Значение pH 9,8.

Измеренная температура $\theta = 16,4$ °C.

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний 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 рассматриваемые 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 (справочное)

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 [5]

Температура, °C	В Насыщенный битартрат калия	С Бифталат калия 0,05 моль/кг	Д Фосфат 0,025 моль/кг	Ф Бура 0,01 моль/кг	І Карбонат натрия/ бикарбонат натрия 0,025 моль/кг
0	— ^а	4,000	6,984	9,464	10,317
5	— ^а	3,998	6,951	9,395	10,245
10	— ^а	3,997	6,923	9,332	10,179
15	— ^а	3,998	6,900	9,276	10,118
20	— ^а	4,000	6,881	9,225	10,062
25	3,557	4,005	6,865	9,180	10,012
30	3,552	4,011	6,853	9,139	9,966
35	3,549	4,018	6,844	9,102	9,926
37	3,548	4,022	6,841	9,088	9,910
40	3,547	4,027	6,838	9,068	9,889
50	3,549	4,050	6,833	9,011	9,828

^а Не может использоваться ниже 25 °C.

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

В дополнение к получившим международное одобрение первичным буферным растворам (см. [3]) существуют вторичные, технические и готовые к использованию буферные растворы. В таблице А.2 перечислены желательные неопределенности для этих буферов.

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

Тип буфера	Желательная расширенная неопределенность $k^a = 2$
Первичный	0,003 до 0,006
Вторичный (тот же состав, что и в первичном)	0,003 до 0,006
Буферы, готовые к использованию, технические буферы (подходящие для применения, составы которых отличаются от первичных)	$\leq 0,01$

^а Коэффициент охвата.

Приложение В (справочное)

Оперативные измерения в проточных системах

В.1 Прямая калибровка и настройка

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

В.2 Косвенная калибровка и настройка измерительных цепей

Настоящий метод можно использовать, если невозможно убрать измерительные цепи из среды, в которой должно быть определено рН, или это требует больших усилий. В этом случае необходимо использовать второй рН-метр и второй рН-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 рН-электрода. Измеряют значение рН пробы, используя настроенный рН-метр.

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

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

В.3 Измерение

Так как в большинстве случаев непрерывные измерения проводят в мобильной (обычно проточной) среде, может возникнуть необходимость провести дополнительные измерения, касающиеся оборудования. Если измерения проводятся под повышенным давлением и (или) в проточной среде, возможны изменения в пограничных слоях и диффузионных процессах, сопровождающиеся изменениями потенциала, следовательно, измерения должны проводиться в наиболее приближенных условиях. В этом случае измеренное значение рН должно обязательно сопровождаться информацией, касающейся условий проведения измерения, в которых установленное значение действительно.

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

При необходимости данные собираются пользователем процесса.

В электродах сравнения может также использоваться гель-электролит или полимеризат, если удельная электрическая проводимость > 30 мСм/м, так как она уменьшает влияние эффектов перемешивания или потока, а симметричное расположение точек потенциала электролита улучшает точность измерения. Но это требование не является обязательным.

Для гелей-электролитов или полимеризатов, как правило, обеспечивают, чтобы обмен с диафрагмой происходил не в результате разряда электролита, а с помощью диффузии вовлеченных ионов. При обмене между средами с различным составом (например, непрерывное измерение воды с удельной электрической проводимостью < 5 мСм/м и буферным раствором) могут образовываться дополнительные интерферирующие потенциалы. В этих случаях предпочтительно использование косвенной настройки.

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

Для оценки влияния на неопределенность можно использовать значения, полученные из контрольных карт для заданного значения, диапазон значений или средние значения.

Приложение С
(справочное)

Полевые измерения (измерения на месте)

С.1 Калибровка и настройка

Калибруют и настраивают рН-электроды и рН-метры в соответствии с 9.2 настоящего стандарта.

С.2 Измерение

Перед проведением измерения значения рН пробы воды рН-электрод промывают деионизированной или дистиллированной водой (6.1).

Если возможно, помещают электроды в воду, предназначенную для измерения. Избегают сильных потоков воды, но во время измерения в стоячей воде передвигают электроды. В случае невозможности выполнения вышеизложенных условий представительную пробу перемещают в измерительный сосуд, предпочтительно наполняемый до переливания из пробоотборника для воды с помощью гибкой трубки, опущенной до дна емкости. Погружают рН-электрод. Если измерения проводятся непосредственно на поверхности воды, рН-электрод погружают как можно глубже.

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

Прекращают перемешивание и считывают результаты измерения рН образца после установления показаний. Если используют измерительные устройства с автоматическим контролем дрейфа, ждут стабилизации значения на дисплее. Если необходимо, повторяют измерение с другими идентичными частями пробы. Для проб с высокой удельной электрической проводимостью воспроизводимость измерения должна составлять 0,1 рН или более.

После измерений тщательно промывают рН-электроды деионизированной или дистиллированной водой. При измерении значения рН проб, отработанных и сточных вод, используют по крайней мере водопроводную воду. Для удаления осадков на стеклянной мембране или диафрагме выполняют инструкции по очистке производителя электрода.

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

Приложение D (справочное)

Измерения значения pH в воде с низкой ионной силой

D.1 Калибровка и настройка

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

D.2 Измерение

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

В пробах с низким содержанием ионов ($< 10^{-3}$ 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. Следует 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 рассеяния.

Если возможно, электролит из электрода сравнения не должен достичь измерительного электрода. Этого можно достичь, например, путем пропускания свежего анализируемого раствора через измерительный сосуд постоянным потоком и с помощью размещения электрода 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
(справочное)

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 исключения выбросов	Количество аналитических результатов после исключения выброса	Количество выбросов	Общее среднее (без выбросов)	Стандартное отклонение повторяемости	Коэффициент вариации повторяемости	Стандартное отклонение воспроизводимости	Коэффициент вариации воспроизводимости	Диапазон pH ^a
		n_L	n	$n_{AP} \%$	\bar{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	7,86 до 8,12
2	Питьевая вода	17	51	5,6	6,40	0,011	0,18	0,032	0,50	6,35 до 6,46
3	Речная вода	17	51	5,6	7,61	0,038	0,50	0,138	1,8	7,32 до 7,83
4	Речная вода	18	54	0,0	6,36	0,019	0,29	0,053	0,83	6,28 до 6,44
5	Сточная вода	17	51	5,6	7,92	0,029	0,37	0,085	1,1	7,78 до 8,09
6	Сточная вода	18	54	0,0	5,45	0,043	0,78	0,181	3,3	5,06 до 5,75
^a Диапазон от самого низшего до самого высокого лабораторного среднего значения, без выбросов.										

Библиография

- [1] ISO 80000-9:2009 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 98-3:2008 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 – Referenzpufferlösungen zur Kalibrierung von pH-Messeinrichtungen
(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.) Available (2008-05-19) at <http://www.eurachem.org/guides/QUAM2000-1.pdf>
(Количественное измерение неопределенности в аналитическом измерении)
- [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). Pure Appl. Chem. 2002, 74, pp. 2169 – 2200
[Измерение pH. Определение, стандарты и процедуры (Рекомендации IUPAC 2002)]
- [6] GALSTER, H. pH measurement: Fundamentals, methods, applications, instrumentation. VCH, Weinheim, 1992. 356 p.
(Измерения pH. Основные принципы, методы применения, оборудование)
- [7] SPITZER, P. Traceable measurements of pH. Accred. Qual. Assur. 2001, 6, pp. 55 – 60
(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, 374, pp. 778 – 786
(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, 135, pp. 155 – 168
(Неопределенности при определении pH)
- [10] DEGNER, R. Measurement uncertainty in the pH measurement procedure. Anal. Bioanal. Chem., 2002, 374, pp. 831 – 834
(Неопределенность измерения в процедуре измерения pH)
- [11] LAWA: AQS-Merkblatt zu den Rahmenempfehlungen der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser für die Qualitätssicherung bei Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchungen [AQS instruction card on the framework recommendations of the Länder working group on water for quality assurance in water, waste water and sludge investigations]. Erich Schmidt for Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Berlin, 2004
(Техническая инструкция AQS по рамочным рекомендациям для рабочих групп стран по обеспечению исследований качества воды, сточных вод и осадка сточных вод)
- [12] MAGNUSSON, B., NÄYKKI, T., HOVIND, H., KRYSELL, M. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories, 2nd edition. Nordtest, Espoo, 2004. (Report TR 537.) Available (2008-05-20) at: <http://www.nordicinnovation.net/nordtestfiler/tec537.pdf>
(Руководство по расчету неопределенности измерения в экологических лабораториях)

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 03.11.2009. Подписано в печать 20.11.2009. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 1,86 Уч.-изд. л. 0,86 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0549409 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, 220113, Минск.