

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

УТВЕРЖДАЮ

**Директор ФГУ «Центр экологи-
ческого контроля и анализа»**



Г.М. Цветков **Г.М. Цветков**

август **2002 г.**

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЧВ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

**ЗНАЧЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ (рН) ТВЕРДЫХ
И ЖИДКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ, ОСАД-
КОВ, ШЛАМОВ, АКТИВНОГО ИЛА, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02

(ФР.1.31.2005.01764)

**Методика допущена для целей государственного
экологического контроля**



МОСКВА 2002г.

(издание 2005 г.)

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена научно-техническим советом ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФГУ «ФЦАО»).

Протокол заседания НТС ФГУ «ФЦАО» от 15 августа 2005г.

Директор



Г.М.Цветков

Методика выполнения измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»), Свидетельство об аттестации № 27-05 от 22 апреля 2005 года, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2005.01764.

Разработчик:

НТФ «Хромос»

Адрес: 115088, г. Москва, ул. Угрешская, 2.

Телефон/факс: (499) 126 -42- 52.

моб. 8-925-411-22-73, 8-902-363-92-72, 8-906-086-21-49.

E –mail: d1264252@yandex.ru



Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика предназначена для выполнения измерений значения водородного показателя (рН) твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений природных и искусственно созданных водоемов потенциометрическим методом.

На величину рН влияет содержание карбонатов, гидроксидов, кислот, солей, подверженных гидролизу, гуминовых веществ и др.

Диапазон измерений (1 - 14) ед. рН.

2 МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с методикой анализа значение погрешности (и её составляющих) результатов анализа не превышает значений, приведенных в таблице 1, для соответствующих диапазонов измерений.

Таблица 1

Диапазон измерений водородного показателя, ед. рН	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm \Delta$, ед.рН, при $P=0,95$	Показатель воспроизводимости (средне-квадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , ед. рН
От 1,0 до 14,0 вкл.	0,1	0,05

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1 Средства измерений

3.1.1 Ионмер лабораторный типа рН-121 (ЭВ-74) с пределом измерения величины рХ преобразователем (- 1 – 19) рХ, пределом допускаемого значения абсолютной погрешности при измерении рН по образцовым буферным растворам ($\pm 0,05$) ед.рН по ГОСТ 22261-76

3.1.2 Электрод стеклянный ЭС-10301, ЭС-10302 (или ЭС-10601, ЭС-10602) по ГОСТ 22261-94 и ТУ4215-012-35918409-2002

3.1.3 Электрод сравнения ЭСр-10101, ЭСр-10102 по ГОСТ 22261-94 и ТУ4215-012-35918409-2002

3.1.4 Термокомпенсатор ТКА-4, 5М2.995.009;

3.1.5 Весы лабораторные, модели ВЛКТ-500 с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104-2001;

3.1.6 Колба мерная 2-100-2 по ГОСТ 1770-74;

3.1.7 Пипетка с одной отметкой вместимостью 10 см³ по ГОСТ 29169-91;

3.1.8 Пипетки градуированные вместимостью 1 см³, 2 см³ по ГОСТ 29227-91;

3.1.9 Стандарт-титры для приготовления буферных растворов по ГОСТ 8.135-74.

3.2 Вспомогательные устройства и оборудование

3.2.1 Воронка стеклянная диаметром (13 – 15) см по ГОСТ 25336-82;

3.2.2 Стаканы химические ТС вместимостью 50 см³; 300 см³ по ГОСТ 25336-82;

3.2.3 Мешалка магнитная;

3.2.4 Насос водоструйный вакуумный по ГОСТ 25336-82;

3.2.5 Штатив лабораторный.

3.3 Реактивы и материалы

3.3.1 Калий хлористый, марки "х.ч" по ГОСТ 4234-77;

3.3.2 Кислота соляная, марки "х.ч" по ГОСТ 3118-77;

3.3.3 Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300-87;

3.3.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

3.3.5 Вазелин по ГОСТ 3582-84;

3.3.6 Вата медицинская по ГОСТ 5556-81;

3.3.7 Бумага фильтровальная по ТУ 6-09-1678-77;

3.3.8 Марля по ГОСТ 9412-93.

Примечание - Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов, технические и метрологические характеристики которых не хуже указанных выше.

Средства измерений должны быть поверены в установленном порядке.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на измерении разности потенциалов, возникающих на границах между внешней поверхностью стеклянной мембраны электрода и исследуемым раствором с одной стороны и внутренней поверхностью мембраны и стандартным раствором – с другой.

Определению не мешают окраска, мутность, окислители, восстановители, повышенное содержание солей до 20 г/дм³. Влияние температуры воды регулируется термокомпенсатором.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками соблюдается по ГОСТ 12.1.019-79.

5.3 При выполнении измерений необходимо соблюдение требований ГОСТ 12.1.004-91 по предотвращению образования источников возгорания.

Помещения лаборатории должны иметь системы пожарной безопасности и быть оснащены средствами пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.4 Организация обучения работающих безопасности труда производится по ГОСТ 12.0.009-90.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают специалистов, имеющих высшее или среднее специальное химическое образование или опыт работы в химической лаборатории, прошедших соответствующий инструктаж, освоивших метод в процессе тренировки.

7 УСЛОВИЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Условия окружающей среды, при которых обеспечивается требуемая точность измерений, следующие:

Атмосферное давление, кПа	(84 – 106);
(мм рт.ст.)	(730 – 780);
Температура воздуха, °С	(20 ± 5);
Относительная влажность воздуха, %	не более 80 ;
Напряжение питания электросети, В	(220 $^{+22}_{-33}$);
Частота переменного тока, Гц	(50 ± 1).

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 Подготовка дистиллированной воды

Дистиллированную воду для стандартных буферных растворов предварительно кипятят в течение (30 – 40) минут для удаления растворенной углекислоты. Охлаждают до температуры (20 ± 2) °С.

8.2 Приготовление стандартных буферных растворов с рН=1,68, рН=6,86, рН=9,18

Стандартные буферные растворы готовят из стандарт-титров в соответствии с инструкцией.

В случае измерения рН раствора, превышающего указанный диапазон значений стандартных буферных растворов, применяют буферные растворы, охватывающие диапазон измерений.

Допускается применение буферных растворов, которые готовятся согласно ГОСТ 4919.2-77, в рабочем диапазоне значений рН.

Буферные растворы хранят в плотно закрытой полиэтиленовой (щелочные) или стеклянной посуде не более 2-х месяцев.

8.3 Приготовление раствора соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ для подготовки электрода

Пипеткой помещают 0,85 см³ концентрированной соляной кислоты плотностью 1,188 г/см³ в мерную колбу вместимостью 100 см³ с предварительно налитой дистиллированной водой в объеме (20 – 30) см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Срок хранения 6 месяцев в стеклянной посуде в местах, защищенных от попадания прямых солнечных лучей.

8.4 Подготовка электрода сравнения (вспомогательного).

Перед эксплуатацией электрода сравнения ознакомиться с паспортом к электроду и уточнить концентрацию KCl (внутренний раствор) в потенциалообразующем полуэлементе данного типа электрода (моль/дм³).

Для заполнения электрода применяют электролит с составом, аналогичным его внутреннему раствору:

Концентрация KCl, моль/дм ³	Навеска KCl, г
4,2 (насыщ.)	160,000
3,5	130,453
3,0	111,825

Разборку, заполнение и сборку электрода проводить в точном соответствии с Инструкцией по заполнению электрода сравнения электролитом, приведенной в паспорте к электроду.

Снимают с электрода защитный колпачок и промывают нижнюю часть электрода дистиллированной водой. Проверяют уровень электролита в электроде. Электрод должен быть заполнен не менее чем на 2/3 раствором электролита. В случае необходимости доливают или полностью заменяют электролит в электроде согласно Инструкции.

8.4.1 Приготовление электролита

Навеску KCl, соответствующую внутреннему раствору, помещают в мерную колбу вместимостью 500 см³, доливают 300–400 см³ дистиллированной воды. Нагревают раствор до температуры (60±2) °С, перемешивают раствор до полного растворения кристаллов KCl. Охлаждают раствор до температуры (20±2) °С, доводят объем до метки дистиллированной водой, перемешивают.

8.5 Подготовка стеклянного (измерительного) электрода.

Помещают рабочую мембрану (шарик) электрода в раствор соляной кислоты с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ и выдерживают в нем не менее 8 часов.

При использовании электродов других марок подготовку проводят в строгом соответствии с Паспортами к электродам.

8.6 Настройка иономера.

8.6.1 Перед включением прибора проверяют его "механический нуль". При необходимости корректором нуля прибора устанавливают стрелку на начальную отметку.

8.6.2 Подсоединяют электроды и термокомпенсатор к соответствующим гнездам на задней панели прибора. Переключатель рода термокомпенсации устанавливают в положение "авт." Устанавливают электроды в держатель штатива. Регулируют положение держателя и столика (мешалки) на штативе таким образом, чтобы электроды при погружении в стакан не доходили до дна на (4 – 6) мм.

8.6.3 Включают прибор и дают прогреться в течение 30 минут. Проверяют "электрический нуль". Нажимают кнопки "рН" и "1-14". Кнопки "1-4" и "9-14" нажимают при измерении рН буферных растворов и анализируемых проб в соответствующих диапазонах.

8.6.4 Выполняют настройку рН-метра по стандартным буферным растворам с рН=1,68 ед.рН и рН=9,18 ед.рН. Для этого стаканчик с буферным раствором помещают под термокомпенсатор, измерительный стеклянный и вспомогательный хлорсеребряный электроды устанавливают так, чтобы раствор полностью покрывал шарик стеклянного электрода. Нижний конец хлорсеребряного электрода должен быть ниже шарика стеклянного электрода. На поверхности шарика не должно быть пузырьков воздуха. Термокомпенсатор должен быть погружен в раствор на глубину не менее 30 мм.

Включают магнитную мешалку.

Измеряют рН буферного раствора, спустя (2 – 3) минуты повторяют измерение. Если оба значения совпадают, то потенциал электрода считают установившимся и приступают к подстройке прибора. При этом ручкой "ка-

либровка" производят подстройку прибора на растворе 1,68 ед. рН, а ручкой "крутизна" - на растворе 9,18 ед. рН.

Электрод между измерениями тщательно ополаскивают дистиллированной водой, снимают ее капли чистой фильтровальной бумагой и ополаскивают 2 раза небольшими порциями нового буферного раствора. Проверяют показания рН-метра по буферному раствору рН=6,86.

9 ОТБОР ПРОБ

9.1 Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб», ГОСТ 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа», ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа их загрязнения», а также в соответствии с методическими рекомендациями ПНД Ф 12.1:2.2:2.3.2-03 «Отбор проб отходов промышленного производства и потребления, почв, грунтов, осадков биологических очистных сооружений, шламов промышленных сточных вод, донных отложений искусственно созданных водоемов, прудов - накопителей и гидротехнических сооружений» (ОАО «Каустик», НТФ «Хромос», 1999г.).

9.2 Твердые отходы, осадки с иловых и шламовых площадок отбирают методом точечных проб послойно с глубины (0 - 5) см, (5 - 20) см и (20 см – не более 1 м), массой не более 200 г каждая.

Точечные пробы отбирают на пробной площадке послойно с таким расчетом, чтобы каждая проба представляла собой часть осадка типичного для данных сооружений.

Отбирают точечные пробы осадков и шламов с иловых и шламовых площадок в зависимости от физических параметров, т.е. ножом или шпателем из прикопок или зачерпыванием пробоотборником.

Для анализа объединенную пробу составляют путем смешивания не менее чем пяти точечных проб, взятых с одной пробной площадки.

Масса объединенной пробы должна быть не менее 1 кг.

9.3 Пробы жидких осадков отбирают из трубопроводов или других технологических сооружений с учетом конструкции. Осадок после отстойников, илоуплотнителей, метантенков отбирают из трубопровода при перекачивании осадка в приемник, не ранее чем через 10 минут работы перекачивающего насоса.

(3-4) точечные пробы осадков, объемом не менее 500 см³ каждая, отбирают с интервалом 10 минут. Сливают в ведро, тщательно перемешивают.

Объединенную пробу для анализа отбирают в отдельные стеклянные сосуды вместимостью $(0,5 - 2) \text{ дм}^3$.

9.4 Определение проводят не позднее чем через 6 часов после отбора пробы. При отборе жидких проб емкость заполняют доверху, чтобы не осталось пузырьков воздуха. При транспортировке пробы предохраняют от нагревания.

9.5 Проводят фильтрование осадка через ватно-марлевый фильтр, состоящий из слоя ваты толщиной в 1 см, плотно уложенного по диаметру воронки. С двух сторон вата проложена двумя слоями марли.

Для ускорения фильтрации допускается применение водоструйного насоса.

9.6 В случае отбора проб с иловых и шламовых площадок, с влажностью в результате естественного подсушивания менее 90 %, доводят влажность, добавляя расчетное количество дистиллированной воды, до значения установленного регламентирующим документом на данный вид осадка, но не менее 90 %. Количество добавленной дистиллированной воды рассчитывают, исходя из фактического значения влажности пробы. Проводят фильтрование по п.9.5 и далее проводят анализ.

10 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1 После проверки и коррекции прибора электроды, термокомпенсатор и стаканчик тщательно ополаскивают дистиллированной, а затем исследуемой водой. Остатки воды с электродов удаляют фильтровальной бумагой.

Если вода имеет низкую температуру (около 0°C), то она должна быть прогрета до $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$.

10.2 В стакан вместимостью 50 см^3 наливают $(25 - 35) \text{ см}^3$ фильтрата анализируемой пробы, чтобы полностью покрыть шарик стеклянного электрода. Включают мешалку и измеряют pH пробы $(2 - 3)$ раза с интервалом в $(2 - 3)$ минуты. Показания прибора считывают не ранее чем через 1,5 минуты после погружения электродов в измеряемую среду, после прекращения дрейфа измерительного прибора. Последние два показания прибора должны быть одинаковыми и принимаются за результат измерений. Во время работы настройку прибора периодически проверяют по буферному раствору с $\text{pH} = 6,86$.

10.3 В случае образования пленок на электродах их удаляют промывкой последних органическим растворителем (например, этиловым спиртом).

10.4 По окончании работы с прибором электроды должны оставаться погруженными в воду или в раствор соляной кислоты с молярной концентрацией $0,1 \text{ моль/дм}^3$.

10.5 Степень округления конечного результата измерений до 0,01 ед. pH.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$X \pm \Delta, \text{ ед. рН, } P = 0,95,$$

где Δ – границы абсолютной погрешности, $\Delta = 0,10$ ед. рН.

12 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя контроль показателя правильности по п.6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46

E-mail: analyt-vm@vniims.ru

Тел. (095) 437 9419

Факс: (095) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 27-05

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

Методика выполнения измерений значения водородного показателя (рН) твёрдых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом

Методика выполнения измерений значения водородного показателя (рН) твёрдых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила донных отложений потенциометрическим методом, разработанная НТФ "Хромос" и ОАО "Каустик", аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96 и ГОСТ Р ИСО 5725–2002 (Части 1-6).

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований МВИ.

В результате аттестации установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на обороте настоящего свидетельства.

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности показателя правильности.

Дата выдачи

22 апреля 2005 года

Заместитель директора



В. Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Диапазон измерений водородного показателя, ед. рН	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm \Delta$, ед. рН, при $P=0,95$	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , ед. рН
От 1,0 до 14,0 вкл.	0,1	0,05

Начальник сектора



О. Л. Рутенберг