

ĐLVN 381 : 2021

**PHƯƠNG TIỆN ĐO pH CỦA TRẠM QUAN TRẮC
MÔI TRƯỜNG NƯỚC - QUY TRÌNH KIỂM ĐỊNH**

pH analyzers for water monitoring station - Verification procedure

HÀ NỘI – 2021

Lời nói đầu:

ĐLVN 381 : 2021 do Trung tâm Quan trắc môi trường miền Bắc biên soạn, Tổng cục Môi trường đề nghị, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng ban hành.

Phương tiện đo pH của trạm quan trắc môi trường nước - Quy trình kiểm định

pH analyzers for water monitoring station - Verification procedure

1 Phạm vi áp dụng

Văn bản kỹ thuật này quy định quy trình kiểm định ban đầu, kiểm định định kỳ và kiểm định sau sửa chữa đối với các phương tiện đo pH của trạm quan trắc môi trường nước (nước mặt, nước thải) có phạm vi đo ($0 \div 14$) pH, có giá trị độ chia: 0,1 pH và 0,01 pH.

Ghi chú: Văn bản kỹ thuật này có thể áp dụng đối với phương tiện đo pH của trạm quan trắc nước ngầm, phương tiện đo pH của trạm quan trắc nước biển.

2 Giải thích từ ngữ và đơn vị đo

Các từ ngữ trong văn bản này được hiểu như sau:

2.1 Dung dịch chuẩn pH được chứng nhận: là loại chất chuẩn thể lỏng có giá trị pH xác định và được chứng nhận.

2.2 Sai số cho phép lớn nhất (*MPE - Maximum Permission Error*): là chênh lệch lớn nhất cho phép (dương hoặc âm) giữa giá trị đo được trên phương tiện đo được kiểm định với giá trị của chuẩn được đưa vào phương tiện đo.

2.3 Độ lặp lại (*Repeatability*): là đại lượng đặc trưng cho mức độ gần nhau giữa kết quả của các phép đo liên tiếp cùng một đại lượng đo tiến hành trong các điều kiện đo như nhau. Độ lặp lại của kết quả đo được xác định thông qua độ lệch chuẩn (s).

2.4 Độ trôi (*Drift*): là sự sai lệch về giá trị đo được giữa phép đo đầu tiên với phép đo sau một khoảng thời gian nhất định của phương tiện đo.

2.5 Đơn vị đo: $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$

3 Các phép kiểm định

Phải lần lượt tiến hành các phép kiểm tra ghi trong Bảng 1.

Bảng 1

TT	Tên phép kiểm định	Theo điều mục của QTKĐ	Chế độ kiểm định		
			Ban đầu	Định kỳ	Sau sửa chữa
1	Kiểm tra bên ngoài.	7.1	+	+	+
2	Kiểm tra kỹ thuật.	7.2	+	+	+
3	Kiểm tra đo lường.	7.3			
3.1	Kiểm tra sai số	7.3.3	+	+	+
3.2	Kiểm tra độ lặp lại	7.3.4	+	+	+
3.3	Kiểm tra độ trôi	7.3.5	+	+	+

4 Phương tiện kiểm định

Phương tiện kiểm định được ghi trong Bảng 2.

Bảng 2

TT	Tên phương tiện kiểm định	Đặc trưng kỹ thuật đo lường cơ bản	Áp dụng cho điều mục của quy trình
1	Chuẩn đo lường		
1.1	Dung dịch chuẩn pH.	- Giá trị danh định pH: 4; 7 (hoặc 6,86); 10 (hoặc 9,18); - Độ KĐBĐ: $\leq 1/3 MPE $.	7.3
2	Phương tiện đo khác		
2.1	Bể ổn nhiệt.	- Phạm vi đo: $(0 \div 50) ^\circ\text{C}$; - Độ ổn định: $\leq 0,1 ^\circ\text{C}$.	6
2.2	Thiết bị đo nhiệt độ.	- Phạm vi đo: $(0 \div 50) ^\circ\text{C}$; - Độ chính xác: $\leq 0,1 ^\circ\text{C}$.	6
2.3	Phương tiện đo nhiệt độ và độ ẩm môi trường.	- Nhiệt độ: $(0 \div 50) ^\circ\text{C}$; Giá trị độ chia: $\leq 1 ^\circ\text{C}$; - Độ ẩm không khí: $(25 \div 95) \%RH$; Giá trị độ chia: $\leq 1 \%RH$.	5
3	Phương tiện phụ		
3.1	Nước cất loại 1	- Phù hợp theo TCVN 4851 : 1989.	7
3.2	Bình xít tia.		7
3.3	Giấy thấm.		7

5 Điều kiện kiểm định

Khi tiến hành kiểm định phải đảm bảo các điều kiện sau đây:

- + Nhiệt độ: $(20 \div 30)$ °C;
- + Độ ẩm không khí: ≤ 80 %RH không đọng sương;

6 Chuẩn bị kiểm định

Trước khi tiến hành kiểm định phải thực hiện các công việc chuẩn bị sau đây:

- Chọn các điểm kiểm định như Mục 1.1 Bảng 2.
- Dung dịch chuẩn được giữ ổn nhiệt tại $(25 \pm 0,1)$ °C bằng bể ổn nhiệt.
- Trước khi tiến hành kiểm định, đầu đo của phương tiện đo pH của trạm quan trắc môi trường nước (sau đây gọi tắt là PTĐ) phải được làm sạch với dung môi thích hợp tùy thuộc vào vật liệu chế tạo đầu đo, theo hướng dẫn của nhà sản xuất ghi trong tài liệu kỹ thuật, sau đó rửa lại bằng nước cất.

7 Tiến hành kiểm định

7.1 Kiểm tra bên ngoài

Phải kiểm tra bên ngoài theo các yêu cầu sau đây:

Kiểm tra bằng mắt để xác định sự phù hợp của PTĐ với các yêu cầu quy định trong tài liệu kỹ thuật về hình dáng, kích thước, hiển thị, nguồn điện sử dụng, nhãn hiệu và phụ kiện kèm theo.

7.2 Kiểm tra kỹ thuật

Phải kiểm tra kỹ thuật theo các yêu cầu sau đây:

- Kiểm tra trạng thái hoạt động bình thường của PTĐ theo tài liệu kỹ thuật của nhà sản xuất.
- Kiểm tra cấu trúc PTĐ bao gồm : vật liệu chế tạo, phương pháp đo, đầu điện cực, ...
- Kiểm tra bộ phận hiển thị bao gồm : phạm vi đo, giá trị độ chia, cơ cấu hiệu chỉnh, bảo mật...

7.3 Kiểm tra đo lường

Phương tiện đo pH của trạm quan trắc môi trường nước được kiểm tra đo lường theo trình tự nội dung, phương pháp và yêu cầu sau đây:

7.3.1 Phương pháp kiểm định

Phương pháp kiểm định là so sánh kết quả đo trực tiếp giá trị pH bằng PTĐ và giá trị của dung dịch chuẩn tại nhiệt độ 25 °C.

7.3.2 Yêu cầu đo lường

7.3.2.1 Sai số cho phép lớn nhất (MPE):

- Sai số cho phép lớn nhất được quy định theo giá trị độ chia của PTĐ cần kiểm định

ghi trong Bảng 3.

Bảng 3

Giá trị độ chia của PTĐ	MPE
(pH)	
0,01	± 0,05
0,1	± 0,2

7.3.2.2 Độ lặp lại (R):

- Độ lặp lại của kết quả đo được xác định thông qua độ lệch chuẩn (s).
- Độ lệch chuẩn được quy định theo giá trị độ chia của PTĐ cần kiểm định ghi trong Bảng 4.

Bảng 4

Giá trị độ chia của PTĐ	Độ lệch chuẩn cho phép
(pH)	
0,01	$\leq \frac{1}{2} MPE $
0,1	$\leq \frac{1}{3} MPE $

7.3.2.3 Độ trôi (D):

- Độ ổn định của kết quả đo được thể hiện thông qua độ trôi của kết quả đo sau mỗi 2 giờ làm việc.
- Độ trôi tại điểm nồng độ không được vượt quá giới hạn MPE.

7.3.3 Kiểm tra sai số

- Tại mỗi điểm kiểm định, đầu đo của PTĐ phải được tráng tối thiểu 03 lần và ngâm 10 phút trong dung dịch chuẩn tương ứng. Sau đó tiến hành đo giá trị pH tối thiểu 03 lần liên tiếp bằng PTĐ. Ghi kết quả đo được vào biên bản ở Phụ lục 1.
- Sai số của mỗi phép đo được tính theo công thức sau:

$$\Delta = C_{PTĐ} - C_{ch} \quad (1)$$

Trong đó :

- Δ - Sai số, pH;
- $C_{PTĐ}$ - Giá trị đọc của PTĐ, pH;
- C_{ch} - Giá trị chuẩn, pH.

- Sai số Δ không được vượt quá giới hạn MPE quy định trong Mục 7.3.2.1.

7.3.4 Kiểm tra độ lặp lại.

- Chọn 01 dung dịch chuẩn có giá trị pH danh định phù hợp với phạm vi đo để tiến hành kiểm tra độ lặp lại.
- Dùng PTĐ đo tối thiểu 05 lần liên tiếp dung dịch chuẩn đã chọn. Ghi kết quả vào

biên bản kiểm định ở Phụ lục 1.

- Độ lệch lại được tính theo độ lệch chuẩn s theo công thức sau:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}{n-1}} \quad (2)$$

Trong đó:

n - số lần đo;

Y_i - giá trị đo thứ i ;

\bar{Y} - giá trị đo trung bình.

- Độ lệch chuẩn s phải đáp ứng quy định tại Mục 7.3.2.2.

7.3.5 Kiểm tra độ trôi.

- Chọn dung dịch chuẩn như Mục 7.3.4.

- Dùng PTĐ đo 03 lần dung dịch chuẩn đã chọn, mỗi lần cách nhau 02 giờ. Ghi kết quả vào biên bản kiểm định ở Phụ lục 1.

- Sai lệch giữa các kết quả đo sau so với kết quả phép đo đầu tiên phải đáp ứng quy định tại Mục 7.3.2.3.

8 Xử lý chung

8.1 Phương tiện đo pH của trạm quan trắc môi trường nước sau khi kiểm định nếu đạt các yêu cầu quy định theo quy trình kiểm định này được cấp chứng chỉ kiểm định (tem kiểm định, dấu kiểm định, giấy chứng nhận kiểm định ...) theo quy định.

8.2 Phương tiện đo pH của trạm quan trắc môi trường nước sau khi kiểm định nếu không đạt một trong các yêu cầu quy định của quy trình kiểm định này thì không được cấp chứng chỉ kiểm định mới và xóa dấu kiểm định cũ (nếu có).

8.3 Chu kỳ kiểm định của phương tiện đo pH của trạm quan trắc môi trường nước: 12 tháng với điều kiện đảm bảo về bảo mật cơ cấu chỉnh và tuân thủ các điều kiện về vận hành và bảo quản theo khuyến nghị của nhà sản xuất.

Tên cơ quan kiểm định

.....

BIÊN BẢN KIỂM ĐỊNH

Số:

Tên phương tiện đo:

Kiểu:Số:.....

Cơ sở sản xuất:Năm sản xuất:.....

Đặc trưng kỹ thuật:.....

Cơ sở sử dụng:.....

Phương pháp thực hiện:.....

Chuẩn, thiết bị chính được sử dụng:.....

Điều kiện môi trường:.....

Người thực hiện:Ngày thực hiện:.....

Địa điểm thực hiện:.....

Chế độ kiểm định: Ban Đầu Định Kỳ Sau sửa chữa

KẾT QUẢ

1. Kiểm tra bên ngoài: Đạt Không đạt

2. Kiểm tra kỹ thuật: Đạt Không đạt

3. Kiểm tra đo lường:

- *Kiểm tra sai số: tại nhiệt độ.....°C*

TT	Giá trị chuẩn	Kết quả đo	Sai số	MPE
	(.....)			
1				
2				
3				

Kết luận: Đạt Không đạt

- Kiểm tra độ lặp lại: tại nhiệt độ.....°C

STT	Giá trị chuẩn:		
	Kết quả đo	Độ lệch chuẩn	Độ lệch chuẩn cho phép
	(.....)		
1			1/3 MPE
2			
3			
4			
5			
Kết luận: <input type="checkbox"/> Đạt <input type="checkbox"/> Không đạt			

- Kiểm tra độ trôi: tại nhiệt độ.....°C

STT	Giá trị chuẩn:			
	Thời gian đo	Kết quả đo	Sai số với phép đo đầu tiên	Giới hạn cho phép
	(.....)	(.....)		
1				
2				MPE
3				
Kết luận: <input type="checkbox"/> Đạt <input type="checkbox"/> Không đạt				

4 Kết luận:

.....

Người soát lại

Kiểm định viên

TÀI LIỆU THAM KHẢO

LUẬT ĐO LƯỜNG năm 2011.

ĐLVN 113 : 2003

Yêu cầu về nội dung và cách trình bày văn bản kỹ thuật Đo lường Việt Nam.

ĐLVN 31 : 2017

Phương tiện đo pH – Quy trình kiểm định

TCVN 6165 : 2009 (ISO/IEC GUIDE 99 : 2007)

Từ vựng quốc tế về đo lường học – khái niệm, thuật ngữ chung và cơ bản (VIM).

TCVN 6492 : 2011 (ISO 10523 : 2008)

Chất lượng nước- Xác định pH

OIML R54 – E1981

pH Scale for Aqueous Solutions