РД 52.24.365-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ В ВОДАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Ростов-на-Дону
1995

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом, Малым научно-производственным предприятием "Акватест"

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.Ф. Быстрова

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 17.04.95

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 11.04.95, протокол N 2

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1995 г. N 14

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 365

7 ВЗАМЕН РД 52.24.14-84

По вопросу приобретения методик просим обращаться:

СПб ОУ "Эколого-аналитический информационный центр - СОЮЗ"
191119 Санкт-Петербург ул. К.Заслонова, 6
т/ф.: (812) 575-5081, 575-5407 ф. (812) 325-3479
E-mail: help@christmas-plus.ru

Введение

Натрий является одним из главных компонентов химического состава природных вод и по распространённости среди катионов стоит на первом месте, составляя больше половины общего содержания всех остальных катионов в природной воде.

Основным источником поступления натрия в поверхностные воды суши являются изверженные, осадочные породы и самородные растворимые хлористые, сернокислые и углекислые соли натрия. Большое значение имеют также биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия. Кроме того, натрий поступает в природные воды с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей.

В поверхностных водах натрий мигрирует преимущественно в растворённом состоянии. Концентрация его в речных водах колеблется от 0,6 до 300 мг/дм^3 в зависимости от физико-географических условий и геологических особенностей бассейнов водных объектов. В подземных водах концентрация натрия колеблется в широких пределах - от миллиграммов до граммов и десятков граммов в кубическом дециметре. Это определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями гидрологической обстановки. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно-допустимая концентрация (ПДК) натрия составляет 120 мг/дм^3; для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК равна 200 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ В ВОДАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИОНСЕЛЕКТИВНЫМ ЭЛЕКТРОДОМ

Дата введения 01.07.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает потенциометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации ионов натрия в пробах поверхностных и очищенных сточных вод в диапазоне 2,3 - 2300 мг/дм с ионселективным электродом.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 погрешность выполнения измерений массовой концентрации натрия в природных водах не должна превышать ±15 % в диапазоне от 1,0 до 50,0 мг/дм^3 и ±10 % - свыше 50,0 мг/дм^3. Для сточных вод норма погрешности составляет ±10 % при концентрациях от 10,0 до 100 мг/дм^3 и ±5 % - свыше 100 мг/дм^3.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице 1.

3 Метод измерения

В основу определения положено измерение потенциала электрода, селективного к ионам натрия. Величина потенциала зависит от содержания ионов натрия в пробе воды.

Таблица 1 - Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций натрия, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, %		Характеристика погрешности, %
	случайной, $\sigma(\Delta)$	систематической Δ_c	
2,3 - 2300	7	4	14

Мешающее влияние водородных ионов устраняют введением в анализируемую пробу 0,1 моль/дм^3 раствора аммиака.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Иономер любого типа или pH-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой.

4.1.2 Электрод измерительный ЭСЛ-51-07 по ТУ 25-05.1744-77 или другого типа с аналогичными характеристиками.

4.1.3 Электрод вспомогательный хлорсеребрянный ЭВЛ-1М3 по ТУ 25.05.2181 или другого типа с аналогичными характеристиками.

4.1.4 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.5 Весы технические лабораторные любого типа 4 класса точности с пределом взвешивания 200 г.

4.1.6 Шкаф сушильный общелабораторного назначения по ГОСТ 1344.

4.1.7 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью:

100 см^3 - 1
250 см^3 - 1
500 см^3 - 1

4.1.8 Пипетка градуированная не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью: 1 $см^3$ - 1
5 $см^3$ - 1
10 $см^3$ - 1

4.1.9 Пипетки с одной меткой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169 вместимостью: 10 $см^3$ - 1

4.1.10 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью: 25 $см^3$ - 2

4.1.11 Стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью:
50 $см^3$ - 8
200 $см^3$ - 1
500 $см^3$ - 1

4.1.12 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 - 2

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 Стандартный образец ионов натрия или хлорид натрия NaCl по ГОСТ 4233, х.ч.

4.2.2 Хлорид кальция 6-водный $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ по ТУ-6-09-4578, ч.д.а.

4.2.3 Хлорид калия KCl по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.4 Аммиак водный 25% NH_4OH по ГОСТ 3760, х.ч.

4.2.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.6 Фильтровальная бумага

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

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Пробы помещают в полиэтиленовую посуду, не консервируют, хранят в холодильнике.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Раствор хлорида кальция

На технических весах взвешивают в химическом стакане вместимостью 200 $см^3$ 110 г хлорида кальция и растворяют в дистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.1.2 Раствора аммиака 0,1 $моль/дм^3$

Отбирают 1,9 $см^3$ 25%-ного аммиака в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.1.3 Насыщенный раствор хлорида калия

Взвешивают 60 г хлорида калия, навеску переносят в стакан и растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды при температуре 50 - 60 °С. Охлаждают раствор до комнатной температуры.

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления готовят из стандартного образца ионов натрия или хлорида натрия.

Приготовление градуировочных растворов из стандартного образца или хлорида натрия осуществляют в соответствии с 6.2.1-6.2.6.

Для градуировочных растворов $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ -$1{,}00 \cdot 10^{-3}$ $моль/дм^3$ погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 1 % , для градуировочных растворов $6{,}00 \cdot 10^{-4}$ - $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ $моль/дм^3$ - 2 % относительно приписанного значения концентрации ионов натрия.

6.2.1 Раствор хлорида натрия $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ $моль/дм^3$

Раствор готовят из стандартного образца ионов натрия в соответствии с инструкцией по его применению, или 1,46 г NaCl, предварительно высушенного при температуре 110 °С до постоянной

массы, растворяют в мерной колбе вместимостью 250 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.2 Раствор хлорида натрия $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$ (2,0 pNa)

Отбирают 10 $см^3$ раствора NaCl $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ моль/$дм^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.3 Раствор хлорида натрия $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$ (3,0 pNa)

Отбирают 10 $см^3$ раствора NaCl $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.4 Раствор хлорида натрия $6{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$ (3,2 pNa)

Отбирают 6,0 $см^3$ раствора NaCl $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.5 Раствор хлорида натрия $2{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$ (3,7 pNa)

Отбирают 2,0 $см^3$ раствора NaCl $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.6 Раствор хлорида натрия $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм (4,0 pNa)

Отбирают 10 $см^3$ раствора NaCl $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/$дм^3$ в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

Градуировочные растворы хлорида натрия концентрации $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ - $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$ хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 1 мес, $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ - $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$ готовят непосредственно перед использованием.

6.3 Подготовка прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе

Подготовку прибора, измерительного и вспомогательного электродов к работе осуществляют в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

6.4 Установление градуировочной зависимости

В стаканы вместимостью 50 $см^3$ вносят по 30 $см^3$ растворов хлорида натрия с концентрацией $1{,}00 \cdot 10^{-4}$; $2{,}00 \cdot 10^{-4}$; $6{,}00 \cdot 10^{-4}$; $1{,}00 \cdot 10^{-3}$; $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$ и добавляют по 4 $см^3$ раствора хлорида кальция и 1 $см^3$ раствора аммиака. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации ионов натрия ($1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$) к большей ($1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми во всех измерениях. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала. Время установления постоянного значения потенциала зависит от концентрации ионов натрия в градуировочных растворах и составляет от нескольких секунд до минут.

Для каждой концентрации градуировочного раствора проводят по три параллельных измерения потенциала и за результат принимают среднее арифметическое. Градуировочную зависимость устанавливают в координатах: значение pNa градуировочных растворов (отрицательный логарифм концентрации ионов натрия - lg[Na], моль/$дм^3$) - соответствующие им значения потенциала.

Градуировочную зависимость устанавливают перед каждой серией определений, а также при замене измерительного и вспомогательного электродов.

Если инструкцией по эксплуатации прибора предусмотрен иной способ установления градуировочной зависимости (градуировки), то её устанавливают в соответствии с инструкцией к данному прибору.

7 Выполнение измерений

30 $см^3$ анализируемой пробы вносят в стакан вместимостью 50 $см^3$, приливают 4 $см^3$ раствора хлорида кальция и 1 $см^3$ раствора аммиака. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды, ожидают установления равновесного значения потенциала и записывают показания прибора. После окончательного измерения

потенциала в анализируемой пробе электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывка электродов происходит достаточно быстро при трехкратной замене дистиллированной воды.

Температура анализируемой пробы должна быть одинакова с температурой растворов при установлении градуировочной зависимости.

8 Вычисление результатов измерений

Значение pNa в анализируемых пробах находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию ионов натрия C_x, мг/дм^3, рассчитывают по следующим соотношениям:

$pNa = -\lg[Na^+]$; $C_{Na} = 10^{-pNa}$ моль/дм^3;

$C_x = 10^{-pNa} \cdot 22{,}9 \cdot 10^3$ мг/дм^3

или находят из таблицы 2 для значений pNa в диапазоне 3-4. Для перевода в мг/дм^3 значений pNa в диапазоне 2-3 увеличивают табличные значения в 10 раз. Например, pNa, равный 3,32 соответствует 11.0 мг/дм^3, равный 2,32 - 110 мг/дм^3.

Если измерительный прибор снабжен устройством для расчета измеряемых концентраций ионов натрия, результат измерений находят в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_x \pm \frac{\Delta \cdot C_x}{100}, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0{,}95) \qquad (1)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов натрия (таблица 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

Таблица 2 - Пересчет значений pNa в концентрацию ионов натрия

pNa	C, мг/дм^3	pNa	C, мг/дм^3	pNa	C, мг/дм^3	pNa	C, мг/дм^3
3,00	23,0	3,26	12,6	3,51	7,1	3,76	4,0
3,01	22,4	3,27	12,3	3,52	6,9	3,77	3,9
3,02	21,9	3,28	12,1	3,53	6,8	3,78	3,8
3,03	21,4	3,29	11,8	3,54	6,6	3,79	3,7
3,04	21,0	3,30	11,5	3,55	6,5	3,80	3,6
3,05	20,5	3,31	11,3	3,56	6,3	3,81	3,6
3,06	20,0	3,32	11,0	3,57	6,2	3,82	3,5
3,07	19,6	3,33	10,7	3,58	6,0	3,83	3,4
3,08	19,1	3,34	10,5	3,59	5,9	3,84	3,3
3,09	18,7	3,35	10,3	3,60	5,8	3,85	3,2
3,10	18,2	3,36	10,0	3,61	5,6	3,86	3,2
3,11	17,8	3,37	9,8	3,62	5,5	3,87	3,1
3,12	17,4	3,38	9,6	3,63	5,4	3,88	3,0
3,13	17,0	3,39	9,4	3,64	5,3	3,89	3,0
3,14	16,6	3,40	9,1	3,65	5,1	3,90	2,9
3,15	16,3	3,41	8,9	3,66	5,0	3,91	2,8
3,16	15,9	3,42	8,7	3,67	4,9	3,92	2,8
3,17	15,5	3,43	8,5	3,68	4,8	3,93	2,7
3,18	15,2	3,44	8,3	3,69	4,7	3,94	2,6
3,19	14,8	3,45	8,2	3,70	4,6	3,95	2,6
3,20	14,5	3,46	8,0	3,71	4,5	3,96	2,5
3,21	14,2	3,47	7,8	3,72	4,4	3,97	2,5
3,22	13,8	3,48	7,6	3,73	4,3	3,98	2,4
3,23	13,5	3,49	7,4	3,74	4,2	3,99	2,4
3,24	13,2	3,50	7,3	3,75	4,1	4,00	2,3
3,25	12,9						

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Измеряют концентрацию ионов натрия в исходной пробе (C_x), в пробе, разбавленной в n раз (n = 1,5 ÷2,5) (C_p) и в пробе, разбавленной в n раз с введенной добавкой ($C_{рд}$). Величина добавки ($C_д$)) должна соответствовать содержанию ионов натрия в исходной пробе

Если ионы натрия в исходной пробе не обнаружены, величина добавки должна быть равна минимально определяемой концентрации.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$| C_{рд} - C_р - C_д | + | n \cdot C_р - C_x | \leq K_п \qquad (2)$$

Норматив контроля погрешности ($K_п$) рассчитывают по формуле :

$$K_п = \Delta_c + 3{,}31\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right) \ (P=0{,}95), \qquad (3)$$

где Δ_c и $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации ионов натрия в исходной пробе.

Если в исходной пробе ионы натрия не обнаружены, то погрешность рассчитывают для концентрации добавки.

При превышении норматива повторяют измерение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации ионов натрия в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеоиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

10.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся к 2,3 классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

10.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

11 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений допускаются лица со средним профессиональным образованием или без профессионального образования, но имеющие стаж работы в лаборатории не менее года и освоившие методику анализа.

12 Затраты времени на проведение анализа

На приготовление растворов и реактивов в расчете на 100 определений требуется 2,5 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результата анализа единичной пробы - 0,12 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результатов анализа серии из 10 проб - 1,2 чел.-ч.

Затраты времени на подготовку посуды включены в затраты времени на проведение анализа.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 14
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации натрия в водах потенциометрическим методом с ионселективным электродом.

ОСНОВАНА на измерении потенциала электрода, селективного к ионам натрия. По величине электродного потенциала из градуировочной зависимости находят концентрацию в пробе ионов натрия.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом, МНПП "Акватест".

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.365-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1989 г., и метрологической экспертизы материалов в 1995 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций натрия, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, %		Характеристика погрешности, %
	случайной, $\sigma(\dot{\Delta})$	систематической Δ_c	
2,3 - 2300	7	4	14

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.365-95.

3. Дата выдачи свидетельства март 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова