Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу
окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД
52.24.514-
2009

МЕТОДИКА РАСЧЁТА СУММАРНОЙ МОЛЯРНОЙ (МАССОВОЙ) КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ, СУММАРНОЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ В ВОДАХ

Ростов-на-Дону
2009

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным учреждением Гидрохимический институт (ГУ ГХИ)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Назарова А.А., канд. хим. наук, Боева Л.В., канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с ГУ «НПО Тайфун» 03.03.2009 и УМЗА Росгидромета 02.06.09

4 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 03.06.2009

5 АТТЕСТОВАН ГУ ГХИ, свидетельство об аттестации методики № 168-1.24-2008 от 04.02.2008

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦМТР ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.514-2009 от 23.06.2009

7 ВЗАМЕН РД 52.24.514-2002. Методические указания. Расчет общего содержания натрия и калия, общего содержания ионов в поверхностных водах суши

© Росгидромет, ГУ ГХИ, 2009

Введение

Натрий и калий относятся к главным компонентам химического состава природных вод. Натрий по распространённости среди катионов стоит на первом месте, составляя больше половины их общего содержания.

Основными источниками поступления этих металлов в поверхностные воды суши являются изверженные, осадочные породы и самородные растворимые хлориды, сульфаты и карбонаты. Кроме того, натрий и калий поступают в поверхностные воды с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей. Источником поступления натрия также могут быть засоленные почвы, из которых он вымывается атмосферными осадками. Большое значение имеют и биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия и калия.

Калий относится к числу биогенных элементов, необходимых для развития водной растительности.

Натрий обладает высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью его соединений в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями. Миграционная способность калия ниже, однако, из-за низкой концентрации калия, и натрий, и калий в поверхностных водах суши мигрируют преимущественно в растворённом состоянии в виде ионов.

Концентрация натрия в речных водах колеблется от нескольких единиц до сотен миллиграммов в кубическом дециметре, концентрация калия – от десятых долей до нескольких сотен миллиграммов в кубическом дециметре в зависимости от физико-географических условий, геологических особенностей бассейнов водных объектов и интенсивности антропогенного воздействия на него. Обычно в поверхностных водах суши концентрация натрия не превышает 300 мг/дм^3, но в некоторых случаях может достигать граммов в кубическом дециметре (например, в соленых озерах, небольших реках засушливых регионов с преимущественно подземным питанием). В большинстве поверхностных вод суши содержание калия не превышает 20 мг/дм^3.

Внутригодовые изменения концентрации натрия и калия в поверхностных водах суши связаны, в основном, с гидрологическим режимом водных объектов.

Содержание натрия и калия в воде нормируется в зависимости от характера использования водного объекта. ПДК натрия для водных объектов хозяйственно-питьевого назначения составляет 200 мг/дм^3, рыбохозяйственного - 120 мг/дм^3. Содержание калия нормируется только в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения. ПДК калия при минерализации менее 100 мг/дм^3 составляет 10 мг/дм^3, при более высокой минерализации – 50 мг/дм^3.

Раздельное определение натрия и калия методами пламенной фотометрии и ионометрии предпочтительно по сравнению с расчётным методом определение этих компонентов. Однако в ряде случаев, при отсутствии необходимых приборов, при проведении исследований по сокращённой программе допустимо определять суммарную молярную (массовую) концентрацию ионов натрия и калия расчётным методом.

Суммарную массовую концентрацию растворённых в поверхностных водах веществ, содержащих преимущественно главные ионы, называют обычно суммой ионов и выражают в мг/дм^3. В поверхностных водах суши сумма ионов соответствует, как правило, минерализации.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА РАСЧЁТА СУММАРНОЙ МОЛЯРНОЙ (МАССОВОЙ) КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ, СУММАРНОЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ В ВОДАХ

Дата введения - 2009-07-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику расчёта суммарной массовой и молярной концентраций ионов натрия и калия в пробах поверхностных вод суши, отобранных в створах, не подверженных непосредственному поступлению сточных вод в диапазонах от 1 до 3000 мг/дм^3 натрия и от 0,5 до 300 мг/дм^3 калия, а также суммарной массовой концентрации ионов в диапазоне от 5,0 до 20000 мг/дм^3 .

Руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих мониторинг состояния и загрязнения водных объектов.

2 Приписанные характеристики погрешности

2.1 При соблюдении всех регламентируемых методиками выполнения измерений (МВИ) условий проведения измерений главных ионов (кальция, магния, натрия, калия, гидрокарбонатов, карбонатов, сульфатов хлоридов) [1] характеристика погрешности определения суммарной массовой концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов не превышает значений, приведённых в таблице 1.

Таблица 1 – Значения характеристик погрешности определения суммарной молярной (или суммарной массовой концентрации) калия и натрия δ_1 и суммарной массовой концентрации ионов δ_2 при доверительной вероятности P=0,95 в зависимости от типа воды

Тип поверхностных вод суши (по Алекину О.А.)	Показатель точности (границы погрешности),%	
	$\pm\delta_1$	$\pm\delta_2$
Гидрокарбонатный	20	30
Сульфатно-натриевый, магниевый	20	35
Хлоридный	25	35

3 Метод расчёта

3.1 В поверхностных водах суши преобладают ионы натрия, калия, магния и кальция, гидрокарбонаты, хлориды, сульфаты. Остальные ионы, как правило, находятся в незначительных количествах [2]. Если сумма анионов (в миллимолях количества вещества эквивалентов (КВЭ) в кубическом дециметре) больше суммы катионов (кальция и магния), можно рассчитать суммарную молярную концентрацию ионов калия и натрия по разности суммарных молярных концентраций анионов и катионов.

В зоне влияния сточных вод на химический состав поверхностных вод суши, особенно при поступлении натрия и калия со сточными водами, определять суммарную массовую концентрацию натрия и калия расчётным методом не рекомендуется.

3.2 Суммарную массовую концентрацию ионов рассчитывают по сумме концентраций главных ионов (кальция, магния, натрия, калия, гидрокарбонатов, карбонатов, сульфатов хлоридов).

Примечание - В случае, если массовые концентрации других ионов (ионов аммония, нитратов или других) превышают 0,1 мг/дм^3 (в пересчете на соответствующий элемент), то их также учитывают при расчёте суммарных концентраций натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов.

4 Требования безопасности, охраны окружающей среды

Требования безопасности при определении суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов не регламентируются.

5 Требования к квалификации операторов

К выполнению расчётов суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов допускаются специалисты с высшим или средним специальным образованием, имеющие опыт работы в гидрохимической лаборатории.

6 Выполнение расчётов

6.1 Расчёт суммарной молярной концентрации ионов натрия и калия производят при наличии результатов измерений массовых концентраций главных ионов по аттестованным МВИ [1]. Массовые концентрации катионов и анионов, определённые по МВИ, следует перевести в

молярные концентрации КВЭ, используя значения КВЭ, приведённые в таблице 2.

Таблица 2 - Значения КВЭ некоторых ионов

Наименование иона	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$N\text{-}NH_4^+$	Cl^-	SO_4^-	HCO_3^-	$N\text{-}NO_3^-$
КВЭ, мг/ммоль	20,04	12,15	14,01	35,45	48,03	61,01	14,01

Суммарную молярную концентрацию ионов натрия и калия Σ', ммоль/дм^3 КВЭ, рассчитывают по разности между суммарной молярной концентрацией анионов Σ_A, ммоль/дм^3 КВЭ, и суммарной молярной концентрацией катионов Σ_{K1}, ммоль/дм^3 КВЭ, кальция, магния (а также аммония, если его концентрация превышает 0,1 мг/дм^3).

$$\Sigma' = \Sigma_A - \Sigma_{K1}. \quad (1)$$

6.2 Для пересчета суммарной молярной концентрации в суммарную массовую концентрацию натрия и калия Σ'', мг/дм^3, используют формулу

$$\Sigma'' = (\Sigma_A - \Sigma_{K1}) \cdot Э_{Na+K}, \quad (2)$$

где $Э_{Na+K}$ - эмпирический эквивалент, числовые значения которого зависит от климатической зоны и гидрологической фазы водного объекта (половодье, паводок или межень). Средние значения эмпирических эквивалентов приведены в таблице 3.

В том случае, когда река на своем протяжении пересекает несколько климатических зон, следует использовать разные эмпирические эквиваленты, характерные для каждой зоны.

6.3 Суммарную массовую концентрацию ионов (сумму ионов) Σ''', мг/дм^3, рассчитывают по сумме величин массовых концентраций главных катионов Σ_{K2}, мг/дм^3, (кальция, магния, натрия, калия) и анионов Σ_A, мг/дм^3, (гидрокарбонатов, карбонатов, сульфатов, хлоридов)

$$\Sigma''' = \Sigma_A + \Sigma_{K2}. \quad (3)$$

Таблица 3 – Средние значения эмпирического эквивалента суммы натрия и калия для вод различных климатических зон в половодье и межень

Климатическая зона, водные объекты	Среднее значение эмпирического эквивалента в	
	половодье (паводок)	Межень (зимняя / летняя)
1 Горные области		
1.1 Район истоков рек	28	27 / 27
1.2 Ниже по течению	27	26 / 26
2 Тундра и лесотундра		
2.1 Водные объекты Северо-Востока Сибири	27	26 / 26
2.2 Водные объекты Севера европейской части и Западной Сибири	26	25 / 25
2.3 Водные объекты Кольского п-ва	25	25 / 25
2.4 Устьевые участки крупных рек:		
р. Лена	25	23,5 / 24
р.Енисей	25	24 / 24
р. Обь	26	24 / 25
р. Печора	25	24 / 24
р. Северная Двина	26	24 / 24
3 Лесная зона (тайга, смешанный и лиственный лес)		
3.1 Водные объекты Восточной Сибири	25	24 / 24
3.2 Водные объекты Дальнего Востока	25	24 / 24
3.3 Водные объекты Западной Сибири	26	24 / 24
3.4 Водные объекты Европейской части	25	24 / 24
3.5 Ладожское и Онежское озера	25	25 / 25
4 Лесостепь и степь	24	23,5 / 23,5
5 Полупустыня и пустыня	23,5	23,2 / 23,2

7 Оформление результатов расчётов

7.1 Суммарную молярную (массовую) концентрацию ионов натрия и калия и суммарную массовую концентрацию ионов в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\Sigma' \pm \Delta' \text{, ммоль/дм}^3, \quad (4)$$

или $\Sigma'' \pm \Delta''$, мг/дм^3, (5)

$$\Sigma''' \pm \Delta'''\text{, мг/дм}^3\ , \quad (6)$$

где $\pm\Delta'$, $\pm\Delta''$, $\pm\Delta'''$ - границы характеристики абсолютной погрешности определения соответствующих суммарных молярных (массовых) концентраций для разных типов воды, рассчитанные по формулам

$$\pm\ \Delta' = 0{,}01 \cdot \delta_1 \cdot \Sigma'\text{, ммоль/дм}^3, \quad (7)$$

$$\pm\Delta'' = 0{,}01 \cdot \delta_1 \cdot \Sigma''\text{, мг/дм}^3, \quad (8)$$

$$\pm\ \Delta''' = 0{,}01 \cdot \delta_2 \cdot \Sigma'''\text{, мг/дм}^3. \quad (9)$$

δ_1, δ_2 - границы относительной погрешности определения соответствующих суммарных массовых концентраций для разных типов воды (см. таблицу 1).

7.2 Характеристика абсолютной погрешности определения суммарной молярной $\pm\Delta'_л$, ммоль/дм^3, (массовой $\pm\Delta''_л$, мг/дм^3) концентраций ионов натрия и калия и суммарной массовой концентрации ионов $\pm\Delta'''_л$, мг/дм^3, может быть рассчитана на основании характеристик погрешности измерений конкретных катионов и анионов по МВИ, используемым в лаборатории, по формулам

$$\pm\Delta'_л = \Sigma' \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta_{ki}}{X_{ki}}\right)^2 + \sum_{i=1}^{m}\left(\frac{\Delta_{ai}}{X_{ai}}\right)^2}\ , \quad (10)$$

$$\pm\Delta''_л = \Sigma'' \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta_{ki}}{X_{ki}}\right)^2 + \sum_{i=1}^{m}\left(\frac{\Delta_{ai}}{X_{ai}}\right)^2}\ , \quad (11)$$

$$\pm\Delta'''_л = \Sigma''' \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\Delta_{ki}}{X_{ki}}\right)^2 + \sum_{i=1}^{m}\left(\frac{\Delta_{ai}}{X_{ai}}\right)^2}\ . \quad (12)$$

где Δ_{ki} - характеристика погрешности измерения i- того катиона, участвующего в расчётах, мг/дм^3 (ммоль/дм^3);

X_{ki} - концентрация i-того катиона, участвующего в расчётах, мг/дм^3 (ммоль/дм^3);

Δ_{ai} - характеристика погрешности измерения i-того аниона, участвующего в расчётах, мг/дм^3 (ммоль/дм^3);

X_{ai} - концентрация i-того аниона, участвующего в расчётах, мг/дм^3 (ммоль/дм^3);

n - число катионов, участвующих в расчётах;

m - число анионов, участвующих в расчётах.

8 Контроль погрешности

Контроль погрешности проводят при выполнении измерений массовой концентрации катионов и анионов в соответствии с алгоритмами, приведёнными в МВИ, используемыми в лаборатории [1].

Приложение А
(справочное)

Библиография

[1] РД 52.18.595 Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды.

[2] Справочник по гидрохимии // Под ред. А.М.Никанорова – Л.: Гидрометеоиздат, 1983.- С. 9-36.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 222-66-68
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики расчёта № 168-1.24 -2008

Методика расчёта суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия, суммарной массовой концентрации ионов в поверхностных водах,

разработанная Государственным учреждением Гидрохимический институт

и регламентированная РД 52.24.514-2009 Методика расчета суммарной молярной (массовой) концентрации ионов натрия и калия, суммарной массовой концентрации ионов в водах,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 с изменениями 2002 г.

Аттестация осуществлена по результатам архивных данных

В результате аттестации установлено, что методика расчёта соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает характеристиками погрешности, приведёнными в таблице, для диапазонов: от 1 до 3000 мг/дм^3 ионов натрия, от 0,5 до 300 мг/дм^3 ионов калия и от 5,0 до 20000 мг/ дм^3 суммы ионов.

Таблица – Значения характеристик погрешности определения суммарной молярной (или суммарной массовой концентрации) калия и натрия,δ_1 и суммарной массовой концентрации ионов,δ_2 при доверительной вероятности P=0,95 в зависимости от типа воды

Тип поверхностных вод суши (по Алекину О.А.)	Показатель точности (границы погрешности),%	
	$\pm\delta_1$	$\pm\delta_2$
Гидрокарбонатный	20	30
Сульфатно-натриевый, магниевый	20	35
Хлоридный	25	35

2 При реализации методики в лаборатории контроль процедуры измерений обеспечивают для всех ионов, участвующих в расчётах, концентрации которых измерены по аттестованным методикам.

Алгоритмы оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведены в соответствующих руководящих документах.

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

Дата выдачи свидетельства 04.02. 2008.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru