ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ РД 52.24.671 — 2005

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ВО ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ В УСЛОВИЯХ ОПАСНЫХ УРОВНЕЙ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «ГХИ» Федеральной службы по гидрометеорологиии мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

2 РАЗРАБОТЧИКИ А. М. Никаноров, чл.-корр. РАН, руководитель разработки; Т. П. Лапшина, канд. хим.наук; А. П. Коренев, канд.хим.наук.

3 УТВЕРЖДЕН Заместителем Руководителя Росгидромета 13.12.2005 г.

4 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ ЦКБ ГМП за номером РД 52.24.671—2005 от 28.12.2005 г.

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Общие положения 2
5 Сущность метода 3
6 Ускоренный метод определения ионов тяжелых металлов с учетом взвешенных веществ в условиях опасных уровней загрязнения 4
7 Методы выделения форм тяжелых металлов из взвешенных веществ поверхностных вод суши 4
Приложение А (справочное) Пример расчета содержания металла, определяемого ускоренным методом во взвешенном веществе пробы воды 7
Приложение Б (справочное) Пример расчета содержания металла во взвешенном веществе пробы воды 7
Приложение В (рекомендуемое) Распределение форм тяжелых металлов во взвешенном веществе рек 8
Библиография 11

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ВО ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОД СУШИ В УСЛОВИЯХ ОПАСНЫХ УРОВНЕЙ ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Дата введения —2006-07-01

1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает порядок выделения и определения подвижных форм тяжелых металлов, сорбированных на взвешенных веществах рек при организации наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши, выполняемых в рамках Государственной службы наблюдений за состоянием объектов природной среды. Руководящий документ предназначен для оперативно-производственных подразделений, осуществляющих наблюдения за состоянием поверхностных вод суши, а также при проведении работ по оперативному мониторингу загрязнения вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 17.1.1.01—77 Охрана природы. Гидросфера. Использование и охрана вод. Основные термины и определения

ГОСТ 19179—73 Гидрология суши. Термины и определения

ГОСТ Р 51309—99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методом атомной спектрометрии

РД 52.24.377—95 Методика выполнения измерений массовой концентрации металлов в поверхностных водах суши методом атомной адсорбции с прямой электротермической атомизацией

РД 52.24.468—95 Методика выполнения измерений массовой концентрации взвешенных веществ и общего содержания примесей в водах весовым методом.

3 Термины и определения

Термины и определения, используемые в настоящем руководящем документе и пояснения к ним даны по ГОСТ 19179, ГОСТ 17.1.1.01 и гидрохимическому словарю [1].

3.1 **водный объект**: Сосредоточение природных вод на поверхности суши либо в горных породах, имеющих характерные формы распространения и черты режима (ГОСТ 19179).

3.2 **взвешенные вещества в природных водах**: Частицы минерального и органического происхождения, имеющие большие размеры, чем коллоидные частицы и находящиеся в воде во взвешенном состоянии [1].

3.3 **загрязняющее воду вещество (загрязняющее вещество)**: Вещество в воде, вызывающее нарушение норм качества воды (ГОСТ 17.1.1.01).

РД 52.24

3.4 **миграция химических веществ**: Перемещение химических веществ, содержащихся в природных водах, вместе с водной массой внутри нее, выпадение их в осадок, удаление в атмосферу или потребление их растительными и животными организмами [1, 2, 4, 5].

4 Общие положения

4.1 Распределение металлов между растворенной и взвешенной формами в таких сложных системах, как поверхностные воды суши, зависит от многих факторов, включая химические свойства металлов, состав взвешенных веществ, наличие комплексообразующих веществ, pH среды, минерализация воды.

4.2 Наиболее важным, как при изучении природных процессов, так и при разработке вопросов охраны окружающей среды, является определение подвижных форм тяжелых металлов, способных при определенных условиях переходить в растворенное состояние из взвешенных веществ и донных отложений. Кроме того, взвешенные

вещества и донные отложения входят в пищевую цепь биоты водоемов [2, 3].

4.3 Для тяжелых металлов не существует механизмов самоочищения — они лишь перемещаются из одной природной среды в другую, взаимодействуя с различными категориями живых организмов, и повсюду оставляют видимые нежелательные последствия этого взаимодействия.

4.4 Тяжелые металлы от 20 % до 70 % находятся в силикатной и алюмосиликатной части взвешенных веществ, вторую половину составляют подвижные формы — поверхностно-сорбированная, ионообменная, карбонатные, гидроксильные формы железа и марганца, связанные с органическим веществом.

4.5 Для наблюдения и контроля за состоянием загрязненности поверхностных вод суши определение в них только растворенной формы металлов недостаточно, необходимо определение их во взвешенных веществах, особенно подвижных форм металлов.

4.6 В качестве критериев оценки состояния загрязненности водных объектов следует использовать уровень превышения общего содержания тяжелых металлов в створе наблюдений по сравнению с фоновым.

5 Сущность метода

5.1 Метод основан на выделении взвешенных веществ фильтрованием и определении всех форм миграции тяжелых металлов.

Взвешенные вещества отделяют фильтрованием через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Во взвешенных веществах определяют следующие формы тяжелых металлов: 1 — поверхностно-сорбированные и входящие в обменный комплекс взвешенных частиц металлы; 2 — металлы, связанные с аморфными гидроксидами; 3 — металлы, связанные с органическим веществом; 4 — металлы, входящие во внутреннюю структуру минералов, в основном силикатов и алюмосиликатов.

5.2 Отбор необходимого количества взвешенных веществ и процедура извлечения и определения этих четырех форм металлов достаточно трудоемки. Поэтому предложен ускоренный метод

определения суммы подвижных форм тяжелых металлов во взвешенных веществах водоемов, который может позволить обнаружить опасные уровни загрязнения поверхностных вод суши при аварийных ситуациях.

6 Ускоренный метод определения ионов тяжелых металлов с учетом взвешенных веществ в условиях опасных уровней загрязнения

6.1 В нефильтрованную пробу воды добавляют концентрированную азотную кислоту из расчета 3 $см^3$ на 200 $см^3$ воды; кроме того, для разрушения органического вещества применяют аммоний надсернокислый из расчета 0,1 г на 200 $см^3$ воды.

6.2 Пробу кипятят 15 мин. В раствор переходит сумма подвижных форм металлов, оказывающих негативное влияние на биоту водоемов.

6.3 Одновременно проводят определение металлов в отфильтрованной пробе воды.

6.4 Измерение концентрации металлов в пробе воды выполняют по ГОСТ Р 51309 и РД 52.24.377.

6.5 Одновременно определяют по РД 52.24.468 количество взвешенных веществ. Концентрацию металлов в пробе пересчитывают на взвешенное вещество, микрограмм металла в 1 г взвешенного вещества. Пример расчета приведен в приложении А.

6.6 В случае определения высоких (превышающих фоновые значения в несколько раз) содержаний взвешенных веществ, необходимо провести исследования по выявлению форм тяжелых металлов, сорбированных на взвешенных веществах, и учитывать эти результаты при оценке негативного влияния на биоту водоема.

7 Методы выделения форм тяжелых металлов из взвешенных веществ поверхностных вод суши

7.1 Образец взвешенных веществ (от 0,5 до 1,0 г) сушат при 60°С в течение 4 ч и точную навеску помещают в полиэтиленовую пробирку емкостью 25-30 $см^3$ для центрифугирования.

Для выделения форм тяжелых металлов применяют соотношение образца взвешенного вещества и раствора экстрагента как 1 г на 20 $см^3$. Все операции последовательной экстракции различными экстрагентами проводят с отделением раствора от осадка с помощью центрифуги в одном центрифужном цилиндре. К образцу добавляют уксусную кислоту концентрации 1,0 $моль/дм^3$ и встряхивают в течение 4 ч на приборе для встряхивания. Центрифугируют 30 мин при 6000 об/мин. Центрифугат декантируют для определения содержания поверхностно-сорбированных и входящих в обменный комплекс взвешенных частиц металлов, а также связанных с карбонатами.

7.2 К осадку в центрифужной пробирке приливают реактив Честера (смесь 350 $см^3$ 35 %-го раствора уксусной кислоты и 150 $см^3$ 25 %-го раствора солянокислого гидроксиламина) в объеме 10 $см^3$, проводят встряхивание 4 ч и повторно центрифугирование.

Центрифугат сливают для определения содержания металлов, связанных с аморфными гидроксидами.

7.3 Осадок, оставшийся в пробирке порциями по 1 $см^3$ обрабатывают 5 раз 30 %-ным пероксидом водорода, выпаривая каждый раз раствор на водяной бане, затем добавляют 10 $см^3$ уксусной кислоты концентрации 1 $моль/дм^3$, встряхивают 4 ч, вновь центрифугируют и раствор сливают для определения содержания металлов, связанных с органическим веществом.

7.4 К осадку в центрифужной пробирке добавляют 2 $см^3$ концентрированной серной кислоты, 10 $см^3$ концентрированной фтористоводородной кислоты и выпаривают на песчаной бане. Обработку осадка проводят 2 раза. Сухой остаток растворяют в соляной кислоте концентрации 6 $моль/дм^3$, разбавляют до 10 $см^3$ дистиллированной водой до концентрации по кислоте примерно 1 $моль/дм^3$. В этом растворе определяют металлы, входящие в кристаллическую решетку силикатов, алюмосиликатов.

7.5 Методика выделения форм тяжелых металлов во взвешенных веществах может быть применена и к илистым донным отложениям водных объектов.

7.6 Измерение концентрации металлов в экстрагенте выполняется в соответствии с ГОСТ Р 51309, РД 52.24.377. Далее рассчитывают массовую долю тяжелых металлов в 1 г взвешенных веществ.

7.7 Пример расчета содержания металла во взвешенном веществе приведен в прилжнии Б.

7.8 При оценке опасных уровней загрязнения рек тяжелыми металлами, могут бытьиспользованы результаты, приведенные в приложении В, таблицы В.1, В.2.

Приложение А

(справочное)

Пример расчета содержания металла, определяемого ускоренным методом во взвешенном веществе пробы воды

Определено в растворенном состоянии в фильтрованной пробе, например меди, 10 мкг/дм^3, в нефильтрованной пробе воды — 31 мкг/дм^3 меди, т.е. на долю взвешенных веществ приходится 31-10=21 мкг/дм^3. Количество взвешенных веществ составляет 0,07 г/дм^3.

Количество меди в 1 г взвешенных веществ — 3000 мкг.

Приложение Б

(справочное)

Пример расчета содержания металла во взвешенном веществе пробы воды

Масса взвешенного вещества составляет 0,7 г.

Количество экстрагента, взятого в соотношении к массе взвешенного вещества 20:1, составляет 14 см^3.

Концентрация металла, например, меди, в экстрагенте составляет 2 мкг/см^3, в 14 см^3 — 28 мкг, т.е. в 0,7 г взвешенного вещества содержится меди 28 мкг, в пересчете на грамм вещества

$$\frac{28\text{мкг}}{0,7} = 40\text{мкг}.$$

Приложение В
(рекомендуемое)
Распределение форм тяжелых металлов во взвешенном веществе рек

Для получения количественных оценок по распределению и переносу тяжелых металлов во взвешенных веществах, проведены исследования в замыкающих створах 10 рек, расположенных в различных физико-географических зонах: реки Мезень, Неман, Миус, Дон, Кубань, Терек, Кура, Риони, Урал, Лена. Отбор проб проведен в замыкающих створах рек в основные гидрологические фазы — половодье и летне-осеннюю межень. Из 150 образцов взвешенных веществ для определения содержания металлов в них, взято 35 образцов, где масса составляла не менее 0,5 г (таблица В.1).

Связь между металлами и взвешенными частицами может возникать за счет адсорбции ионов металлов на поверхности гидроксидов, ионного обмена на глинистых минералах, связывания органической составляющей взвешенного вещества или коллоидным органическим веществом, адсорбцией на образующихся комплексах металлов.

Наиболее эффективно сорбция тяжелых металлов протекает на глинистых минералах, особенно на высокодисперсной пелитовой фракции, на гидроксидах железа и марганца, которые, в свою очередь, могут быть осаждены на поверхности твердых агрегатов.

Анализ состава взвешенного вещества природных вод свидетельствует о доминировании оксидов железа, марганца и алюминия. На твердых поверхностях глин и других минеральных частиц могут осаждаться гуминовые вещества, гуминовые и фульвокислоты, которые в силу своей высокой комплексообразующей способности повышают сорбцию тяжелых металлов на взвешенных веществах. Форма связи тяжелых металлов с взвешенными веществами определяет их подвижность в процессе миграции в природных водах. Результаты исследований могут быть использованы для ориентировочной оценки о среднем содержании того или иного металла во взвешенных веществах рек, формах их нахождения и о степени превышения этого содержания при оценке опасных уровней загрязнения в исследуемом объекте.

По увеличению содержания во взвешенных веществах элементы располагаются в следующем порядке: кадмий, кобальт, медь, никель, хром, свинец, цинк, марганец, железо. С увеличением доли тех или иных форм в миграции элементов их можно расположить в следующие ряды: металлы поверхностно-сорбированные и входящие в обменный комплекс — железо, хром, кобальт, никель, медь, свинец, кадмий, цинк, марганец; металлы, связанные с аморфными гидроксидами — хром, никель, железо, кобальт, кадмий, медь, цинк, свинец, марганец; металлы, связанные с органическими веществами — марганец, кадмий, цинк, свинец, кобальт, хром, железо, медь, никель.

Как видно из таблицы В.2 более 50 % хрома, железа, кобальта представлена в малоподвижной форме в составе внутренних структур минералов, главным образом силикатов. Большая часть, более 50 %, кадмия, свинца, никеля, меди, марганца находится в составе подвижных форм, что должно учитываться при оценке негативного влияния на биоту водоема.

Т а б л и ц а В.1 - Содержание форм тяжелых металлов во взвешенных веществах рек

Металл	Поверхностно-сорбированная форма металла	Металл, связанный с карбонатами и гидроокислами	Металл, связанный с органическим веществом	Металл, входящий во внутреннюю структуру минералов	Сумма всех форм металла	Сумма подвижных форм металла
Кадмий	1	0,7	0,6	1,1	3,4	2,3
Кобальт	2	5	5	14	26	12
Медь	9	11	14	15	49	34
Никель	12	10	27	30	79	49
Хром	3	10	17	14	91	30
Свинец	33	41	28	15	145	102
Цинк	77	58	46	65	246	181
Марганец	640	570	120	100	1430	1330
Железо	0,5	4	7	18	29,5	11,5

Таблица В. 2 - Относительное содержание форм тяжелых металлов во взвешенных веществах рек, в процентах

Металл	Поверхностно-сорбированная форма металла	Металл, связанный с карбонатами и гидроокислами	Металл, связанный с органическим веществом	Металл, входящий во внутреннюю структуру минералов	Сумма всех форм металла	Сумма подвижных форм металла
Кадмий	29	21	18	32	100	68
Кобальт	8	19	19	54	100	46
Медь	18	22	29	31	100	69
Никель	15	13	34	38	100	62
Хром	4	11	19	67	100	34
Свинец	23	28	19	30	100	70
Цинк	31	24	19	26	100	74
Марганец	45	40	8	7	100	93
Железо	2	13	24	61	100	39

Библиография

[1] Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. — Л.: Гидрометеоиздат, 1988. — 240 с.

[2] Дж.В.Мур, С. Рамамурти. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния. — М., Изд-во «Мир», 1987. — 286 с.

[3] Контроль химических и биологических параметров окружающей среды. — С-Пб. Эколого-аналитический информационный центр «Союз», 1998. — 896 с.

[4] Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. — М.: Издательство «Протектор», 2000. — 848 с.

[5] Государственный контроль качества воды. Справочник технического комитета по стандартизации. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. — 687 с.

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер листа (страницы)				Номер документа	Подпись	Дата внесения изменения	Дата введения изменения
	измененного	замененного	нового	аннулированного				

gost.e-ecolog.ru