РД 52.24.361-95

Р У К О В О Д Я Щ И Й Д О К У М Е Н Т

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

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

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 7

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 361

7 ВЗАМЕН РД 52.24.7-83

Введение

Хлориды относятся к главным ионам, содержание которых в речных и озерных водах колеблется от долей миллиграмма до граммов в кубическом дециметре; в морских и подземных водах концентрации хлоридов выше - до перенасыщенных растворов и рассолов.

Основными источниками поступления хлоридов в водные объекты являются соленосные отложения, магматические породы, в состав которых входят хлорсодержащие минералы (хлорапатит, содамит и др.), вулканические выбросы, засоленные почвы, из которых они вымываются атмосферными осадками. Большие количества хлоридов попадают в воду с промышленными и хозбытовыми сточными водами.

Хлориды в воде не склонны к образованию ионных пар. Они обладают высокой миграционной способностью, что обусловлено хорошей растворимостью их в воде, слабо выраженной способностью к сорбции взвесями и донными отложениями и практическим отсутствием накопления водными организмами.

Повышенные концентрации хлоридов ухудшают вкусовые качества воды, делая её непригодной для питьевого водоснабжения, а также уменьшают или же полностью исключают возможность использования для технических, хозяйственных целей и орошения сельскохозяйственных территорий. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно допустимая концентрация (ПДК) хлоридов 300 мг/дм^3; для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК равна 350 мг/дм^3.

Хлориды относятся к устойчивым компонентам водной среды; пробы, предназначенные для определения хлоридов не консервируют.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДОВ 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 хлоридов в пробах поверхностных и очищенных сточных вод в диапазоне от 11 до 3500 мг/дм^3 с ионселективным электродом.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 погрешность выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в природных водах не должна превышать ±25 % в диапазоне от 1,0 до 10,0 мг/дм^3; ±10 % - от 10,0 до 500 мг/дм^3 и 5,0 % свыше 500 мг/дм^3. Для сточных вод норма погрешности составляет ±10 % в диапазоне от 10,0 до 50000 мг/дм^3 и ±5 % - свыше 50000 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 хлора. Величина потенциала зависит от содержания хлоридов в пробе воды.

Определению хлоридов не мешают ионы железа (III) в концентрации до 10 мг/дм^3, ионы кальция в концентрации до 200 мг/дм^3.

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

Диапазон измеряемых концентраций хлоридов, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, %		Характеристика погрешности, %
	случайной, $\sigma(\dot{\Delta})$	систематической Δ_c	
11 – 3500	14	9	28

Определению мешает присутствие на поверхности мембраны нерастворимых солей или прочих комплексных соединений серебра. Восстановление поверхности мембраны производится путём полировки замшей или фетром.

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 ЭМ-Cl-01 по ТУ 25-05.1910-80 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

4.1.7 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью: 100 см^3 - 1
250 см^3 - 1
1000 см^3 - 1

4.1.8 Пипетка градуированная не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью: $10\ см^3$ - 1
$20\ см^3$ - 1

4.1.9 Пипетки с одной меткой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169 вместимостью: $10\ см^3$ - 1
$20\ см^3$ - 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
$100\ см^3$ - 1
$500\ см^3$ - 1

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

4.1.13 Электролитический ключ - 1

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 хлора или хлорид калия KCl по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.2 Нитрат натрия $NaNO_3$ по ГОСТ 4168, х.ч.

4.2.3 Нитрат калия $K\ NO_3$ по ГОСТ 4217, х.ч.

4.2.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.5 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 индифферентного электролита

50,5 г KNO_3, предварительно высушенного в течение 2 ч при 110 °С, растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем раствора до метки на колбе.

6.1.2 Насыщенный раствор хлорида калия

60 г KCl растворяют в 200 $см^3$ дистиллированной воды при температуре 50-60 °С. После охлаждения используют раствор над осадком для заполнения вспомогательного электрода.

6.1.3 Раствор нитрата натрия 1,00 5. 010 5-1 0 моль/$дм^3$

0,85 г $NaNO_3$, высушенного при температуре 105 °С в течение 2 ч, растворяют в мерной колбе вместимостью 100 $см^3$ и доводят дистиллированной водой до метки на колбе. Используют для заполнения электролитического ключа.

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления готовят из стандартного образца хлорид-ионов или хлорида калия.

Приготовление градуировочных растворов из стандартного образца или хлорида калия 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 $6,00 \cdot 10^{-4}$ - $3,00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$ - 2 %

относительно приписанного значения концентрации ионов хлора.

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

Раствор готовят из стандартного образца хлорид-ионов в соответствии с инструкцией по его применению, или 1,863 г KCl, предварительно высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С, переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют

и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

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

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

6.2.3 Раствор хлорида калия $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 (2,7 pCl)

Отбирают 20 см^3 раствора KCl $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.4 Раствор хлорида калия $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 (3,0 pCl)

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

6.2.5 Раствор хлорида калия $6{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм (3,2 pCl)

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

6.2.6 Раствор хлорида калия $3{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм (3,5 pCl)

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

Градуировочные растворы хлорида калия $1{,}00 \cdot 10^{-1}$ - $1{,}00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 хранят не более 1 мес, $1{,}00 \cdot 10^{-3}$ - $3{,}00 \cdot 10^{-4}$ 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.

Для предотвращения попадания насыщенного раствора хлорида калия из электрода сравнения в градуировочные растворы и пробы на электрод надевается электролитический ключ, заполненный раствором нитрата натрия, который ежедневно обновляется перед началом работы.

6.4 Установление градуировочной зависимости

В стаканы вместимостью 50 $см^3$ вносят по 15 $см^3$ растворов хлорида калия с концентрацией $3,00 \cdot 10^{-4}$; $6,00 \cdot 10^{-4}$; $1,00 \cdot 10^{-3}$; $2,00 \cdot 10^{-3}$; $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/$дм^3$ и добавляют в каждый стакан по 15 $см^3$ индифферентного электролита. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды и проводят измерение потенциала от меньшей концентрации ионов хлора ($3,00 \cdot 10^{-4}$ 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 его установления зависит от концентрации хлоридных ионов 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 pCl градуировочных растворов (отрицательный логарифм концентрации ионов хлора - $lg[Cl^-]$, моль/$дм^3$) - соответствующие им значения потенциала.

Градуировочную зависимость устанавливают перед каждой серией определений, а также при замене измерительного или 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

15 $см^3$ анализируемой пробы переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$ и приливают 15 $см^3$ индифферентного электролита. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды, ожидают установления постоянного значения потенциала и

записывают показания прибора. После окончания измерения потенциала в анализируемой пробе электроды отмывают дистиллированной водой. Отмывка электродов происходит достаточно быстро при трехкратной замене воды. После этого приступают к измерению потенциала следующей пробы.

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

8 Вычисление результатов измерений

Значение pCl в анализируемых пробах воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию хлоридов C_x, мг/дм^3, рассчитывают по следующим соотношениям:

$$pCl = -\lg[Cl^-]; \quad C_{Cl} = 10^{-pCl} \text{ моль/дм}^3;$$
$$Cx = 10^{-pCl} \cdot 35{,}45 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3 \qquad (1)$$

или находят из таблицы 2, для значений pCl в диапазоне 1-2 увеличивают табличные значения в 10 раз. Например pCl, равный 2,32 соответствует 169,7 мг/дм^3, pCl, равный 1,32 - 1697 мг/дм^3.

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

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

$$C_x \pm \frac{\Delta \cdot C_x}{100}, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0{,}95) \qquad (2)$$

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

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

Таблица 2 - Пересчет значений pCl в концентрацию ионов хлора

pCl	C, мг/дм^3	pCl	C, мг/дм^3	pCl	C, мг/дм^3	pCl	C, мг/дм^3
2,00	354,5	2,38	147,8	2,76	61,6	3,14	25,7
2,01	346,4	2,39	144,4	2,77	60,2	3,15	25,1
2,02	338,5	2,40	141,1	2,78	58,8	3,16	24,5
2,03	330,8	2,41	137,9	2,79	57,5	3,17	24,0
2,04	323,3	2,42	134,8	2,80	56,2	3,18	23,4
2,05	315,9	2,43	131,7	2,81	54,9	3,19	22,9
2,06	308,8	2,44	128,7	2,82	53,7	3,20	22,4
2,07	301,7	2,45	125,8	2,83	52,4	3,21	21,8
2,08	294,9	2,46	122,9	2,84	51,2	3,22	21,4
2,09	288,1	2,47	120,1	2,85	50,1	3,23	20,9
2,10	281,6	2,48	117,4	2,86	48,9	3,24	20,4
2,11	275,2	2,49	114,7	2,87	47,8	3,25	19,9
2,12	268,9	2,50	112,1	2,88	46,7	3,26	19,5
2,13	262,8	2,51	109,6	2,89	45,7	3,27	19,0
2,14	256,8	2,52	107,0	2,90	44,6	3,28	18,6
2,15	251,0	2,53	104,6	2,91	43,6	3,29	18,2
2,16	245,3	2,54	102,2	2,92	42,6	3,30	17,8
2,17	239,7	2,55	99,9	2,93	41,6	3,31	17,4
2,18	234,2	2,56	97,6	2,94	40,7	3,32	17,0
2,19	228,9	2,57	95,4	2,95	39,8	3,33	16,6
2,20	223,7	2,58	93,2	2,96	38,9	3,34	16,2
2,21	218,6	2,59	91,1	2,97	38,0	3,35	15,8
2,22	213,6	2,60	89,0	2,98	37,1	3,36	15,5
2,23	208,7	2,61	87,0	2,99	36,3	3,37	15,1
2,24	204,0	2,62	85,0	3,00	35,4	3,38	14,8
2,25	199,4	2,63	83,1	3,01	34,6	3,39	14,4
2,26	194,8	2,64	81,2	3,02	33,8	3,40	14,1
2,27	190,4	2,65	79,4	3,03	33,1	3,41	13,8
2,28	186,0	2,66	77,6	3,04	32,3	3,42	13,5
2,29	181,8	2,67	75,8	3,05	31,6	3,43	13,2
2,30	177,7	2,68	74,1	3,06	30,9	3,44	12,9
2,31	173,6	2,69	72,4	3,07	30,2	3,45	12,6
2,32	169,7	2,70	70,7	3,08	29,5	3,46	12,3
2,33	165,8	2,71	69,1	3,09	28,8	3,47	12,0
2,34	162,0	2,72	67,5	3,10	28,2	3,48	11,7
2,35	158,3	2,73	66,0	3,11	27,5	3,49	11,5
2,36	154,7	2,74	64,5	3,12	26,9	3,50	11,2
2,37	151,2	2,75	63,0	3,13	26,3		

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 хлоридов в исходной пробе (C_x), в пробе, разбавленной в n раз (n = 1,5 ÷2,5) ($C_р$) и в пробе, разбавленной в n раз с введенной добавкой ($C_{рд}$). Величина добавки ($C_д$)) должна соответствовать содержанию ионов хлора в исходной пробе. Если ионы хлора в исходной пробе не обнаружены, величина добавки должна быть равна минимально определяемой концентрации.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$| C_{рд} - C_р - C_д | + | n \cdot C_р - C_х | \le K_п \qquad (3)$$

Норматив контроля погрешности ($K_п$) рассчитывают по формуле

$$K_п = \Delta_с + 3{,}31\sigma\left(\dot{\Delta}\right) \quad (P=0{,}95), \qquad (4)$$

где $\Delta_с$ и $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации хлоридов в исходной пробе.

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

При превышении норматива повторяют определение 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 хлора 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 и обработке их результатов 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 - 1,5 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результата анализа единичной пробы - 0,1 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результатов анализа серии из 10 проб (без устранения влияния мешающих компонентов) - 1,0 чел.-ч.

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

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 7
об аттестации МВИ

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

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом, МНПП "Акватест".

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.361-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1983 г., и метрологической зкспертизы 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 хлоридов, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, %		Характеристика погрешности, %
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
11 – 3500	14	9	28

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.361-95.

3. Дата выдачи свидетельства февраль 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru