РД 52 24.360-95

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 ФТОРИДОВ 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 6

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 360

7 ВЗАМЕН РД 52.24.6-83

Введение

Основными источниками поступления фторидов в водные объекты являются выщелачивание фторсодержащих минералов, вулканические выбросы, сточные воды некоторых отраслей промышленности. Фторид-ион относится к устойчивым компонентам природных вод. На его миграционную способность заметно влияют только ионы кальция, образующие с ионами фтора малорастворимое соединение.

Концентрация фторидов в поверхностных водах суши обычно ниже 1 мг/дм^3, в подземных водах может достигать 10 мг/дм^3.

Фториды имеют существенное значение для нормального течения физиологических процессов в организме человека и животных; как недостаток, так и избыток фтора в воде может оказывать негативное воздействие.

Содержание фторидов в природных водах нормируется. ПДК для водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 0,75 мг/дм^3, для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения - 0,75-1,5 мг/дм^3 в зависимости от региона.

РД 52.24.360-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФТОРИДОВ 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 фторидов в поверхностных и очищенных сточных водах в диапазоне 0,3 - 200 мг/дм^3 с ионселективным электродом.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 погрешность выполнения измерений массовой концентрации фторидов в природных водах не должна превышать ±25% в диапазоне от 0,2 до 1,0 мг/дм^3 и ±10% - свыше 1,0 мг/дм^3. Для сточных вод норма погрешности составляет ±25% в диапазоне от 0.5 до 1,0 мг/дм^3 и ±10% - свыше 1,0 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 фтора. По величине электродного потенциала из градуировочной зависимости находят концентрацию в пробе ионов фтора.

Возможное мешающее влияние высоких концентраций гидроксил-ионов, ионов железа(III) и алюминия устраняют введением в анализируемую пробу буферного раствора.

Таблица 1 - Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0.95)

Диапазон измеряемых концентраций фторидов, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma(\Delta)$	систематической Δ	
0,030 – 4,0	0.040·С	0,02+0,056·С	0,01+0,096·С
св. 4,0 – 90,0	0,1+0,051·С	0,3+0,052·С	0,3+0,11·С
св.90 –200	4	5	10

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 ЭК-120101 КСРШ.418422.006 ПС 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 13474.

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

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

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 фторид-ионов или натрия фторид NaF по ГОСТ 4463, ч.д.а.

4.2.2 Натрия хлорид NaCl по ГОСТ 4233, х.ч.

4.2.3 Натрия ацетат, тригидрат $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$ по ГОСТ 199, х.ч.

4.2.4 Натрия цитрат, гидрат $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 0{,}5\ H_2O$ по ГОСТ 22280, ч.д.а.

4.2.5 Калия хлорид KCl по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.6 Кислота уксусная по ГОСТ 61, х.ч.

4.2.7 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.8 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 не более 10 сут.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Буферный раствор (pH 5,5)

58,5 г NaCl, 0,36 г $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 0,5\ H_2O$ и 102 г $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$ переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и добавляют 14,4 $см^3$ ледяной уксусной кислоты. Раствор перемешивают и доводят дистиллированной водой до метки на колбе. Хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес.

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.

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления готовят из стандартного образца фторид-ионов или фторида натрия.

Приготовление градуировочных растворов из стандартного образца или фторида натрия осуществляют в соответствии с 6.2.1-6.2.7.

Для градуировочных растворов $1,00 \cdot 10^{-1}$ - $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/$дм^3$ погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 1 %, для градуировочных растворов $6,00 \cdot 10^{-5}$ - $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/$дм^3$ - 2 % относительно приписанного значения концентрации ионов фтора.

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

Раствор готовят из стандартного образца фторид-ионов в соответствии с инструкцией по его применению, или 1,0497 г NaF, предварительно высушенного при 110 °С в течение 2 ч, растворяют в мерной колбе вместимостью 250 $см^3$, доводят дистиллированной

водой до метки на колбе и перемешивают.

6.2.2 Раствор фторида натрия $1.00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 (2,0 pF)

Отбирают 10 см^3 раствора NaF $1.00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

6.2.3 Раствор фторида натрия $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 (3,0 pF)

Отбирают 10 см^3 раствора NaF $1.00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

6.2.4 Раствор фторида натрия $1.00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 (4,0 pF)

Отбирают 10 см^3 раствора NaF $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

6.2.5 Раствор фторида натрия $6.00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 (4,2 pF)

Отбирают 6,0 см^3 раствора NaF $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

6.2.6 Раствор фторида натрия $2,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 (4,7 pF)

Отбирают 20 см^3 раствора NaF $1.00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят дистиллированной водой до метки на колбе и перемешивают.

6.2.7 Раствор фторида натрия $1,00 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3 (5,0 pF)

Отбирают 10 см^3 раствора NaF $1.00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

Градуировочные растворы фторида натрия $1.00 \cdot 10^{-1}$ - $1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/дм^3 хранят в полиэтиленовой посуде не более 1 мес, $1.00 \cdot 10^{-3}$ - $1.00 \cdot 10^{-5}$ 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 15 $см^3$ растворов фторида натрия с концентрацией $1.00 \cdot 10^{-5}$; $2.00 \cdot 10^{-5}$; $6.00 \cdot 10^{-5}$; $1.00 \cdot 10^{-4}$; $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/ $дм^3$ и добавляют по 15 $см^3$ буферного раствора. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации ионов фтора ($1.00 \cdot 10^{-5}$ моль/$дм^3$) к большей ($1,00 \cdot 10^{-3}$ 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 фторид-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 строят в координатах: значения pF градуировочных растворов (отрицательный логарифм концентрации ионов фтора $-\lg[F^-]$, моль/$дм^3$) - соответствующие им значения потенциала, мВ.

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 ее устанавливают в соответствии с инструкцией к данному прибору.

7 Выполнение измерений

15 $см^3$ анализируемой пробы вносят в стакан вместимостью 50 $см^3$, приливают 15 $см^3$ буферного раствора, перемешивают и выдерживают 15 мин. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды, ожидают установления равновесного 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 дистиллированной воды.

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

8 Вычисление результатов измерений

Значения pF в анализируемых пробах воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию фторидов C_x, мг/дм^3, рассчитывают по следующим соотношениям:

$$pF = -\lg [F^-], \quad (1)$$

$$C_F = 10^{-pF} \text{ моль/дм}^3,$$

$$C_x = 10^{-pF} \cdot 18.99 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3,$$

или находят из таблицы 2 для значений pF в диапазоне 4-5. Для перевода в мг/дм^3 значений pF в диапазоне 3-4 увеличивают табличные значения в 10 раз.

Например, pF, равный 4,46, соответствует 0,65 мг/дм^3, pF, равный 3,46 - 6,50 мг/дм^3.

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

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

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

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

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

Таблица 2 - Пересчет значений pF в концентрацию ионов фтора

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

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

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

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

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

$$K_п = \Delta_c + 3{,}31\,\sigma(\Delta) \quad (P=0.95). \qquad (4)$$

где Δ_c и $\sigma(\Delta)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации фторидов в исходной пробе.

Если в исходной пробе фториды 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 фторидов 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 3 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результата анализа единичной пробы - 0,3 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результатов анализа серии из 10 проб (без устранения влияния мешающих компонентов) - 2 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 6
об аттестации МВИ

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

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом, МНПП "Акватест".

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.360-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1994 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 фторидов, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma(\Delta)$	систематической Δ_c	
0.030 – 4.0	0.040·C	0.02+0,056·C	0,01+0,096·C
св. 4.0 – 90.0	0,1+0,051·C	0,3+0,052·C	0,3+0,11·C
св.90 –200	4	5	10

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.360-95.

Дата выдачи свидетельства, февраль 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru