РД 52.24.391-95

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 НАТРИЯ И КАЛИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом.

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.Я. Винников, канд.хим.наук, А.А. Назарова, канд.хим.наук, Е.В. Тимченко

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

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

5 СВИДЕТЕЛЬСТВА ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выданы Гидрохимическим институтом в 1995. N 43 и N 56

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 391

7 ВЗАМЕН РД 52.24.43-87 и РД 52.24.56-88

По вопросам приобретения методик просим обращаться в

Эколого-аналитический информационный центр - СОЮЗ
191119 Санкт-Петербург ул. К.Заслонова, 6
т/ф.: (812) 575-5081, 575-5543 факс (812) 325-3479
E-mail:help@christmas-plus.ru

Введение

Ионы натрия и калия входят в число основных компонентов растворённого минерального вещества поверхностных вод суши. Источниками поступления этих металлов в водные объекты являются изверженные породы и продукты процессов их химического разложения - осадочные породы и растворимые соли (хлориды, сульфаты, карбонаты), а также бытовые и промышленные сточные воды и смывы с сельхозугодий.

В поверхностных водах суши концентрация натрия и калия колеблется в диапазоне 1 - 1000 мг/дм^3 и 0,6 - 300 мг/дм^3 соответственно в зависимости от физико-географических условий и геологических особенностей расположения водного объекта и интенсивности антропогенного воздействия на него. Обычно содержание калия существенно ниже, чем натрия и не превышает 20 мг/дм^3.

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 рыбохозяйственных водоемов (ПДК 50 мг/дм^3).

Наиболее распространенным методом для определения натрия и калия в поверхностных водах суши является пламенная фотометрия. Она обеспечивает определение обоих металлов на уровне много ниже ПДК.

РД 52.24.391-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ СУШИ ПЛАМЕННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Дата введения 01.07.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает пламенно-фотометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации натрия и калия в пробах поверхностных вод суши в диапазоне 1,0 - 50,0 мг/дм^3. При анализе проб воды с массовой концентрацией натрия и калия, превышающей 50,0 мг/дм^3, необходимо соответствующее разбавление пробы дистиллированной водой.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 норма погрешности при выполнении измерений натрия в природных водах в диапазоне массовых концентраций 1 - 50 мг/дм^3 составляет ±15 %, свыше 50 мг/дм^3 - ±10 %. Норма погрешности при выполнении измерений калия в природных водах в диапазоне массовых концентраций 1-5 мг/дм^3 составляют ±20 %, свыше 5 мг/дм^3 - ±15%.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблицах 1,2.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией натрия и калия свыше 50 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины Δn, где Δ – погрешность измерения концентрации натрия и калия в разбавленной пробе; n - степень разбавления.

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

Диапазон измеряемых концентраций натрия, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
1,0 - 50,0	0,04+0,02·С	0,02+0,02·С	0,08+0,04·С

Таблица 2 - Значения характеристик погрешности и ее составляющих при измерении калия (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций калия, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
1,0 - 50,0	0,02+0,025·С	0,025·С	0,03+0,055·С

3 Метод измерения

В основу определения положена способность атомов натрия и калия возбуждаться в пламени и при переходе в нормальное состояние излучать свет определенных длин волн. В испускаемом свете выделяют характерную для определяемого металла спектральную линию (λ=589 нм для натрия и 768 нм для калия). Ее интенсивность, пропорциональная содержанию определяемого металла, регистрируется как аналитический сигнал.

Определению мешает наличие в воде ионов кальция при концентрации более 50 мг/дм^3. Это мешающее влияние устраняют либо разбавлением пробы дистиллированной водой (при достаточно высоком

содержании натрия и калия), либо введением в анализируемые пробы специального буферного раствора (хлорида цезия и нитрата алюминия).

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Пламенный фотометр типа ПФМ по ТУ 3-3-561, ПАЖ-1 по ТУ 25-05-1431 или атомно-абсорбционный спектрофотометр типа С-115.

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 24104 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Компрессор воздушный любого типа, обеспечивающий расход воздуха до 20 $дм^3$/мин.

4.1.5 Шкаф сушильный общелабораторного назначения по ГОСТ 13474.

4.1.6 Плитка электрическая по ГОСТ 14919.

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

25 $см^3$ - 5
100 $см^3$ - 5
500 $см^3$ - 1

4.1.8 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью:

1 $см^3$ - 1
2 $см^3$ - 1
5 $см^3$ - 3

4.1.9 Пипетки с одной меткой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169 вместимостью:

5 $см^3$ - 1
10 $см^3$ - 1

4.1.10 Цилиндр мерный по ГОСТ 1770 вместимостью 500 $см^3$ - 1

4.1.11 Стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью:

50 $см^3$ - 20
100 $см^3$ - 1
1000 $см^3$ - 1

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

4.1.13 Шпатель фарфоровый.

4.1.14 Сосуды полиэтиленовые для хранения градуировочных растворов.

4.1.15 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров

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 состава водных растворов ионов натрия и калия или хлорид натрия по ГОСТ 4233, х.ч., и хлорид калия по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.2 Хлорид цезия по ГОСТ , ч.д.а.

4.2.3 Нитрат алюминия, нонагидрат, по ГОСТ , ч.д.а.

4.2.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.5 Пропан-бутан в баллоне.

4.2.6 Фильтры мембранные "Владипор МФА-МА", 0,45 мкм, по ТУ 6-05-1903 или другого типа, равноценные по характеристикам, или фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678.

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. При наличии значительного количества взвесей воду фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм или бумажный фильтр. Пробы хранят в полиэтиленовой посуде в темном месте не более 6 мес.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление буферного раствора

2,5 г CsCl и 125 г $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворяют в 500 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в полиэтиленовой посуде.

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления, готовят из стандартных образцов или хлоридов натрия и калия.

Массовая концентрация натрия или калия в градуировочном растворе должна составлять 1,000 $г/дм^3$.

При использовании стандартных образцов производят разбавление исходных растворов в соответствии с инструкцией по их применению. Приготовление градуировочных растворов из твердых солей выполняют следующим образом:

1,2710 г хлорида натрия или 0,9535 г хлорида калия, предварительно высушенных при 105 °С в течение 2 ч, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, растворяют в дистиллированной воде и объем раствора доводят дистиллированной водой до метки. Хранят в плотно закрытом полиэтиленовом сосуде не более 1 года.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 0,5 % относительно приписанного значения массовой концентрации натрия или калия.

6.3 Подготовка измерительного прибора

Пламенный фотометр или атомно-абсорбционный спектрофотометр готовят к работе в соответствии с инструкцией по их эксплуатации.

6.4 Установление градуировочных зависимостей

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ последовательно вносят 0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 $см^3$ градуировочного раствора натрия (калия) с

массовой концентрацией 1,000 мг/дм^3. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Массовая концентрация натрия (калия) в полученных растворах составит соответственно 0,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мг/дм^3. Растворы используют в день приготовления.

25-30 см^3 каждого из полученных растворов переносят в стаканы вместимостью 50 см^3, последовательно распыляют их в пламени горелки фотометра в соответствии с инструкцией по его эксплуатации и записывают показания прибора. Повторяют измерение и значения аналитического сигнала для каждой концентрации усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 % для натрия и 5 % для калия. В противном случае следует вновь повторить измерение.

Градуировочные зависимости строят в координатах: массовая концентрация натрия (калия), мг/дм^3 - средняя величина аналитического сигнала графически или устанавливают градуировочную зависимость в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого прибора. Градуировочную зависимость устанавливают перед выполнением каждой серии измерений.

7 Выполнение измерений

В мерные колбы вместимостью 25 см^3 вносят по 2,5 см^3 буферного раствора и доводят объемы растворов в колбах до метки водой анализируемых проб (при содержании кальция менее 50 мг/дм^3 допускается вместо буферного раствора использовать 2,5 см^3 дистиллированной воды). Переносят пробы в стаканы вместимостью 50 см^3, распыляют их в пламени горелки фотометра в соответствии с инструкцией по его эксплуатации и измеряют величину аналитического сигнала определяемого металла при соответствующей длине волны (589 нм для натрия и 768 нм для калия). Повторяют измерение и значения аналитического сигнала усредняют, если расхождение между ними не превышает 3 % при определении натрия и 5 % при определении калия по отношению к средней величине сигнала. В противном случае измерение повторяют.

Если величина аналитического сигнала пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение с меньшей аликвотой анализируемой воды. Для этого в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ вносят 2,5 $см^3$ буферного раствора, аликвоту анализируемой воды (1-10 $см^3$) и доводят до метки дистиллированной водой.

8 Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию натрия (калия) в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$C_x = 1{,}11 \cdot C_г , \qquad (1)$$

где C_x - массовая концентрация натрия (калия) в анализируемой пробе, $мг/дм^3$;

$C_г$ - массовая концентрация натрия (калия), найденная по градуировочной зависимости, $мг/дм^3$;

1,11 - коэффициент, учитывающий разбавление пробы буферным раствором.

Если для анализа брали меньшую аликвоту пробы воды, массовую концентрацию натрия (калия) в анализируемой пробе рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{C_г \cdot 25}{V} \qquad (2)$$

где C_x - массовая концентрация натрия (калия) в анализируемой пробе, $мг/дм^3$;

$C_г$ - концентрация натрия (калия), найденная по градуировочной зависимости, $мг/дм^3$;

V - объем аликвоты анализируемой пробы воды, $см^3$.

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

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

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации натрия или калия (таблицы 1, 2).

Численное значение результата измерения должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение характеристики погрешности.

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 массовую концентрацию натрия или калия 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 составлять 40-60 % от содержания натрия или калия в исходной пробе.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$\left| C_{рд} - C_р - C_д \right| + \left| n \cdot C_р - C_x \right| \le K_п \qquad (4)$$

Норматив контроля погрешности ($K_п$) рассчитывают по формуле

$$K_п = \Delta_c + 3{,}31\,\sigma\left(\dot{\Delta}\right) \quad (P=0{,}95), \qquad (5)$$

где Δ_c и $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерений массовой концентрации натрия или калия в пробе без добавки C_x (таблицы 1,2).

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 натрия и калия в пробах поверхностных вод суши 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 3, 4 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.

10.4 Оператор, которому поручено выполнение анализа, должен быть проинструктирован о мерах предосторожности при работе с горючими и сжатыми газами и электрооборудованием.

11 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица с высшим профессиональным образованием или со средним профессиональным образованием и стажем работы в лаборатории не менее 1 года.

12 Затраты времени на проведение анализа

На приготовление растворов и реактивов в расчете на 100 определений -1,0 чел.-ч.

На определение калия или натрия в серии из 10 проб (включая установление градуировочной зависимости) - 3,0 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 43
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации натрия в поверхностных водах суши пламенно-фотометрическим методом.

ОСНОВАНА на способности атомов натрия возбуждаться в пламени и при переходе в нормальное состояние излучать свет определенных длин волн. В испускаемом свете выделяют характерную для натрия спектральную линию (λ = 589 нм). Ее интенсивность, пропорциональная содержанию натрия, регистрируется как аналитический сигнал.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.391-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1987 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, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
1,0 - 50,0	0,04+0,02·С	0,02+0,02·С	0,08+0,04·С

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.391-95.

3. Дата выдачи свидетельства март 1994 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 56
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации калия в поверхностных водах суши пламенно-фотометрическим методом.

ОСНОВАНА на способности атомов калия возбуждаться в пламени и при переходе в нормальное состояние излучать свет определенных длин волн. В испускаемом свете выделяют характерную для калия спектральную линию (λ = 768 нм). Ее интенсивность, пропорциональная содержанию калия, регистрируется как аналитический сигнал.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.391-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1987-1988 гг., 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 калия, C, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\overset{\cdot}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
1,0 - 50,0	0,02+0,025·C	0,025·C	0,03+0,055·C

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.391-95.

3. Дата выдачи свидетельства марта 1995 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru