РД 52.24.449-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ В ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФОХРОМОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом, Малым научно-производственным предприятием "Акватест"

2 РАЗРАБОТЧИКИ М.П. Завеса, канд.хим.наук, Р.К. Чернова, д-р хим.наук, Л.М. Козлова, канд.хим.наук

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 21.07.94

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ 21.06.94, протокол N 1

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1994 г. N 103

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 449

7 ВЗАМЕН РД 52.24.103-90, РД 52.24.103-94

Введение

В поверхностных водах содержание алюминия относительно невелико - от единиц до нескольких десятков микрограммов в кубическом дециметре. Природным источником поступления алюминия в водную среду являются глины и алюмосиликаты. Более существенное влияние на уровень концентраций алюминия в поверхностных водах оказывают сточные воды металлургической промышленности, а также производств, использующих соли алюминия в производственных циклах и для водоподготовки.

Соединения алюминия присутствуют в водах в растворённом, взвешенном и коллоидном состоянии. Низкая миграционная способность обусловлена склонностью ионов алюминия к гидролизу при значениях pH, характерных для природной воды, в результате чего происходит осаждение гидроксида алюминия. В достаточно кислой среде (например, при закислении водоёмов) алюминий находится в ионной форме, наиболее токсичной для гидробионтов.

Значение ПДК для растворённых ионных форм алюминия для рыбохозяйственных водоёмов составляет 0,04 мг/дм^3, а для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования - 0,5 мг/дм^3.

РД 52.24.449-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АЛЮМИНИЯ В ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С СУЛЬФОХРОМОМ

Дата введения 01.01.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает фотометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм алюминия в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне 5,0 - 50,0 мкг/дм^3 . При анализе проб воды с массовой концентрацией алюминия, превышающей 50,0 мкг/дм^3, необходимо соответствующее разбавление пробы бидистиллированной водой.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

Погрешность выполнения измерений алюминия в природных и сточных водах не нормирована.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией алюминия свыше 50,0 мкг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot n$, где Δ - погрешность измерения концентрации алюминия в разбавленной пробе; n - степень разбавления.

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

Диапазон измеряемых концентраций алюминия, С, мкг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
5,0 – 50,0	0,6	0,4+0,03·С	1,3+0,03·С

3 Метод измерения

Определение основано на взаимодействии алюминия при pH 6 с органическим реагентом трифенилметанового ряда сульфохромом в присутствии катионного поверхностно-активного вещества - хлорида цетилпиридиния - с образованием окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения. Оптическую плотность образовавшегося соединения измеряют при $\lambda = 630$ нм.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют фильтрованием пробы. Возможное мешающее влияние органической матрицы анализируемой воды устраняют УФ-облучением пробы.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотоэлектроколориметр типа КФК-2, КФК-2мп (КФК-3) по ТУ 3.3.1766, ТУ 3.3.1860 или спектрофотометр типа СФ-46 (СФ-26).

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 pH-метр типа pH-150, pH-155 по ТУ 25-7410.003, ТУ 25-7416.0171 или иономер типа Анион-210, Анион-214.

4.1.5 Устройство для обработки проб воды УФ-облучением типа УФР с набором кварцевых пробирок вместимостью не менее 50 $см^3$ - 1

4.1.6 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров - 1

4.1.7 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью: 50 $см^3$ - 6
100 $см^3$ - 1
500 $см^3$ - 1

4.1.8 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью: 1 $см^3$ - 3
2 $см^3$ - 3
5 $см^3$ - 1
10 $см^3$ - 1

4.1.9 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью: 10 $см^3$ - 1
25 $см^3$ - 1
50 $см^3$ - 2
100 $см^3$ - 1
250 $см^3$ - 1
1 $дм^3$ - 1

4.1.10 Стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью: 50 $см^3$ - 2
100 $см^3$ - 1
500 $см^3$ - 1
1 $дм^3$ - 1

4.1.11 Стакан химический термостойкий по ГОСТ 25336 вместимостью 250 $см^3$ - 1

4.1.12 Капельницы с колпачком или с баллоном по ГОСТ 25336 вместимостью 50 $см^3$ - 3

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

4.1.14 Стеклянные палочки - 6

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 алюминия или алюминий металлический гранулированный по ТУ 6-09-3742, ч.д.а.

4.2.2 Сульфохром по ТУ 6-09-05-849, ч.д.а..

4.2.3 Цетилпиридиния хлорид, моногидрат по ТУ 6-09-15-121, ч.

4.2.4 Калия персульфат по ГОСТ 4146, ч.д.а..

4.2.5 Аммиак по ГОСТ 3760, ч.д.а.

4.2.6 Серная кислота по ГОСТ 4204, ч.д.а.

4.2.7 Соляная кислота по ГОСТ 3118, ч.д.а.

4.2.8 Тиогликолевая кислота по ТУ 6-09-3115, ч.

4.2.9 Уксусная кислота по ГОСТ 61, х.ч.

4.2.10 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.11 Вода бидистиллированная (дистиллированная вода, вторично перегнанная в кварцевой или стеклянной установке).

4.2.12 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. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 % растворе соляной кислоты и двукратным кипячением в бидистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров "синяя лента", промытых бидистиллированной водой. При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают.

Фильтрат подкисляют раствором серной кислоты, 2 моль/дм^3, из расчета 3-4 капли на 100 см^3 пробы.

Посуду, предназначенную для отбора и хранения проб, промывают раствором соляной кислоты, а затем дистиллированной водой.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Раствор сульфохрома, 1,0 ммоль/дм^3

0,0585 г сульфохрома растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды. Хранят в склянке с притёртой пробкой не более 10 сут.

6.1.2 Раствор хлорида цетилпиридиния, 10 ммоль/дм^3

0,0357 г хлорида цетилпиридиния растворяют в 100 см^3 бидистиллированной воды. Хранят в склянке с притёртой пробкой не более месяца.

6.1.3 Раствор хлорида цетилпиридиния 1,0 ммоль/дм^3

К 10 см^3 раствора хлорида цетилпиридиния с концентрацией 10 ммоль/дм^3 приливают 90 см^3 бидистиллированной воды и перемешивают. Хранят в склянке с притёртой пробкой не более 10 сут.

6.1.4 Раствор аммиака, 2 моль/дм^3

К 900 см^3 бидистиллированной воды приливают 100 см^3 концентрированного раствора аммиака и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

6.1.5 Раствор аммиака, 1 моль/дм^3

К 100 см^3 раствора аммиака с концентрацией 2 моль/дм 53 0 приливают 100 см^3 бидистилированной воды и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

6.1.6 Раствор аммиака, 0,1 моль/дм^3

К 25 см^3 раствора аммиака с концентрацией 2 моль/дм^3 приливают 475 см^3 бидистилированной воды и перемешивают. Раствор устойчив при хранении в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

6.1.7 Раствор уксусной кислоты, 2 моль/дм^3

К 880 см^3 бидистиллированной воды приливают 120 см^3 ледяной уксусной кислоты и перемешивают. Раствор устойчив.

6.1.8 Буферный раствор, pH 6,0 ± 0,1

В мерную колбу вместимостью 500 $см^3$ помещают 24,5 $см^3$ раствора уксусной кислоты с концентрацией 2 моль/$дм^3$, 25 $см^3$ раствора аммиака с концентрацией 2 моль/$дм^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой. Хорошо перемешивают. Значение pH полученного раствора проверяют на pH-метре; при необходимости доводят до pH 6,0 ± 0,1, добавляя раствор аммиака или уксусной кислоты. Хранят в склянке с притёртой пробкой не более 15 сут.

6.1.9 Раствор серной кислоты, 2 моль/$дм^3$

В термостойкий стакан вместимостью 250 $см^3$ помещают 90 $см^3$ бидистиллированной воды и при перемешивании приливают 11 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Раствор устойчив.

6.1.10 Раствор персульфата калия, 5 %

5 г персульфата калия помещают стакан вместимостью 250 $см^3$, добавляют 95 $см^3$ бидистиллированной воды и 0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Перемешивают до растворения персульфата калия. Хранят в темной склянке с притёртой пробкой не более 1 мес.

6.1.11 Раствор тиогликолевой кислоты 1:10

К 45 $см^3$ бидистиллированной воды приливают 4,5 $см^3$ тиогликолевой кислоты. Хорошо перемешивают. Хранят в холодильнике в темной склянке с притёртой пробкой не более 3 сут.

6.1.12 Раствор соляной кислоты, 1 %

10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты растворяют в 350 $см^3$ дистиллированной воды.

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления готовят из стандартного образца соли алюминия или из металлического алюминия.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению. Массовая концентрация алюминия в рабочем градуировочном растворе должна составлять 1,00 мкг/$см^3$.

Приготовление градуировочных растворов из металлического алюминия выполняют в соответствии с п. 6.2.1 - 6.2.3.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 2 % относительно приписанного значения массовой концентрации алюминия.

6.2.1 Основной раствор хлорида алюминия

Взвешивают две-три гранулы алюминия на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Навеску помещают в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, добавляют 10-15 $см^3$ бидистиллированной воды и 10 $см^3$ концентрированной соляной кислоты. Алюминий растворяют. Если растворение прекратится, добавляют еще немного кислоты. После растворения алюминия объем раствора доводят до метки на колбе бидистиллированной водой.

Рассчитывают массовую концентрацию ионов алюминия в полученном растворе по формуле:

$$C_{Al} = \frac{a \cdot 1000}{V}, \qquad (1)$$

где C_{Al} - массовая концентрация ионов алюминия, $мг/см^3$;

a - навеска металлического алюминия, г;

V - объём мерной колбы, $см^3$.

При хранении в плотно закрытой посуде раствор устойчив.

6.2.2 Промежуточный раствор с массовой концентрацией ионов алюминия 50,0 $мкг/см^3$

Рассчитывают объем основного раствора, который необходимо взять для получения раствора с концентрацией алюминия 50,0 $мкг/см^3$:

$$V = \frac{100 \cdot 50{,}0}{C_{Al} \cdot 1000} = \frac{5}{C}, \qquad (2)$$

где V - объем основного раствора алюминия, $см^3$;

C_{Al} - массовая концентрация алюминия в основном растворе, $мг/см^3$.

Рассчитанный объем основного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают бидистиллированной водой до метки и перемешивают. Хранят не более 1 мес.

6.2.3 Рабочий раствор с массовой концентрацией ионов алюминия 1,00 $мкг/см^3$

Пипеткой вместимостью 2 $см^3$ отбирают 2.0 $см^3$ промежуточного раствора алюминия, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора до метки бидистиллированной водой. Хранят не более суток.

6.3 Установление градуировочной зависимости

В кварцевые пробирки помещают 40 $см^3$ бидистиллированной воды и приливают пипеткой вместимостью 2 $см^3$ 0; 0,4; 0,8, 1,2; 1,6; 2,0 $см^3$ рабочего раствора алюминия с массовой концентрацией 1,00 $мкг/см^3$, что соответствует содержанию алюминия в пробе 0; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0 мкг. Добавляют 1-2 капли раствора серной кислоты с концентрацией 2 $моль/дм^3$, 0,3 $см^3$ раствора персульфата калия, перемешивают, помещают в устройство для обработки проб воды УФ-облучением и облучают 20 мин. Далее проводят обработку проб, как описано в разделе 7.

Измеряют оптическую плотность проб с добавками рабочего градуировочного раствора алюминия по отношению к холостой пробе (не содержащей добавки) на фотоколориметре (λ = 590-630 нм) или спектрофотометре (λ = 630 нм) в кюветах длиной 5 см.

Градуировочную зависимость строят в координатах: содержание алюминия в пробе в мкг - оптическая плотность графически или рассчитывают методом наименьших квадратов.

Проверку градуировочной зависимости осуществляют не реже одного раза в квартал, а также при использовании сульфохрома, цетилпиридиния и тиогликолевой кислоты из новой партии или другого измерительного прибора.

7 Выполнение измерений

40 $см^3$ анализируемой воды отмеряют цилиндром вместимостью 50 $см^3$, помещают ее в кварцевую пробирку, добавляют 0,3 $см^3$ раствора персульфата калия , перемешивают, помещают в устройство для обработки проб воды УФ-облучением и облучают 20 мин.

После охлаждения пробу переносят в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 0,5 $см^3$ раствора тиогликолевой кислоты и оставляют на 5 мин. Затем, добавляя по каплям растворы аммиака 1 моль/$дм^3$ и 0,1 моль/$дм^3$, доводят pH пробы до величины 6,0 ±0,2, контролируя величину pH на pH-метре.

Переносят пробу в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, споласкивают электроды и стакан 2-3 $см^3$ бидистиллированной воды и помещают промывную воду в ту же колбу. Добавляют 0,5 $см^3$ раствора сульфохрома и 1,5 $см^3$ раствора хлорида цетилпиридиния с концентрацией 1 ммоль/$дм^3$, 2 $см^3$ буферного раствора с pH 6,0, доводят до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоколориметре (λ = 590-630 нм) или спектрофотометре(λ = 630 нм) в кюветах длиной 5 см по отношению к холостой пробе. Холостой опыт выполняют аналогично, используя 40 $см^3$ бидистиллированной воды.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение с меньшей аликвотой анализируемой воды, разбавленной до объема 40 $см^3$ бидистиллированной водой.

8 Вычисление результатов измерений

Содержание алюминия в отобранной для анализа аликвоте анализируемой воды находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию алюминия в анализируемой пробе воды рассчитывают по формуле

$$C_x = \frac{a \cdot 1000}{V}, \qquad (3)$$

где C_x - массовая концентрация алюминия в анализируемой пробе воды, мкг/дм^3 ;

a - содержание алюминия, найденное по градуировочной зависимости, мкг;

V - объём аликвоты воды, взятой для анализа, см^3.

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

$$C_x \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \qquad (4)$$

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

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

9 Контроль погрешности измерения

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 алюминия 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 составлять 40-60 % от содержания алюминия в исходной пробе.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$\left| C_{рд} - C_p - C_д \right| + \left| n \cdot C_p - C_x \right| \le K_п \qquad (5)$$

Норматив контроля погрешности ($K_п$) рассчитывают по формуле (6):

$$K_п = \Delta_c + 3{,}31\,\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right) \quad (P=0{,}95), \qquad (6)$$

где Δ_c и $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерений массовой концентрации алюминия в пробе без добавки C_x (таблица).

При концентрации алюминия в исходной пробе ниже минимально определяемой величина добавки должна быть равна минимально определяемой концентрации.

Если в исходной пробе алюминий не обнаружен, 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 алюминия 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 ко 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 оператора

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 - 4,0 чел.-ч.

На установление градуировочной зависимости - 2,5 чел.-ч.

На определение алюминия в единичной пробе - 1,0 чел.-ч.; в серии из 10 проб - 3,5 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 103
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации алюминия в водах фотометрическим методом с сульфохромом.

ОСНОВАНА на взаимодействии алюминия при pH 6 с органическим реагентом трифенилметанового ряда сульфохромом в присутствии катионного поверхностно-активного вещества - хлорида цетилпиридиния - с образованием окрашенного в фиолетовый цвет комплексного соединения. Оптическую плотность образовавшегося соединения измеряют на фотоколориметре (λ = 590-630 нм) или спектрофотометре (λ = 630 нм) в кювете длиной 5 см.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом, МНПП "Акватест".

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.449-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом совместно с Саратовским госуниверситетом на основании результатов экспериментальных исследований в 1989 г., и метрологической экспертизы материалов в 1994 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 алюминия, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мкг/дм^3		Характеристика погрешности, мкг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\overset{\circ}{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
5,0 – 50,0	0,6	0,4+0,03·C	1,3+0,03·C

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.449-95.

3. Дата выдачи свидетельства март 1994 г.

Главный метролог ГГИ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru