

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

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

Ростов-на-Дону  
1995

## 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 14

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 365

7 ВЗАМЕН РД 52.24.14-84

**По вопросу приобретения  
методик просим обращаться:**

**СПб ОУ "Эколого-аналитический  
информационный центр - СОЮЗ"  
191119 Санкт-Петербург ул. К.Заслонова, 6  
т/ф.: (812) 575-5081, 575-5407 ф. (812) 325-3479  
E-mail: help@christmas-plus.ru**

## Введение

Натрий является одним из главных компонентов химического состава природных вод и по распространённости среди катионов стоит на первом месте, составляя больше половины общего содержания всех остальных катионов в природной воде.

Основным источником поступления натрия в поверхностные воды суши являются изверженные, осадочные породы и самородные растворимые хлористые, сернокислые и углекислые соли натрия. Большое значение имеют также биологические процессы, протекающие на водосборе, в результате которых образуются растворимые соединения натрия. Кроме того, натрий поступает в природные воды с хозяйственно-бытовыми и промышленными сточными водами и с водами, сбрасываемыми с орошаемых полей.

В поверхностных водах натрий мигрирует преимущественно в растворённом состоянии. Концентрация его в речных водах колеблется от 0,6 до 300 мг/дм<sup>3</sup> в зависимости от физико-географических условий и геологических особенностей бассейнов водных объектов. В подземных водах концентрация натрия колеблется в широких пределах - от миллиграммов до граммов и десятков граммов в кубическом дециметре. Это определяется составом водовмещающих пород, глубиной залегания подземных вод и другими условиями гидрологической обстановки. Для водных объектов рыбохозяйственного назначения предельно-допустимая концентрация (ПДК) натрия составляет 120 мг/дм<sup>3</sup>; для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения ПДК равна 200 мг/дм<sup>3</sup>.

## РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

---

### МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАТРИЯ 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 ионов натрия в пробах поверхностных и очищенных сточных вод в диапазоне 2,3 - 2300 мг/дм с ионселективным электродом.

#### 2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 погрешность выполнения измерений массовой концентрации натрия в природных водах не должна превышать  $\pm 15\%$  в диапазоне от 1,0 до 50,0 мг/дм<sup>3</sup> и  $\pm 10\%$  - свыше 50,0 мг/дм<sup>3</sup>. Для сточных вод норма погрешности составляет  $\pm 10\%$  при концентрациях от 10,0 до 100 мг/дм<sup>3</sup> и  $\pm 5\%$  - свыше 100 мг/дм<sup>3</sup>.

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 натрия. Величина потенциала зависит от содержания ионов натрия в пробе воды.

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

Диапазон измеряемых концентраций натрия, С, мг/дм <sup>3</sup>	Характеристики составляющих погрешности, %		Характеристика погрешности, %
	случайной, $\sigma(\dot{\Delta})$	систематической $\Delta_c$	
2,3 - 2300	7	4	14

Мешающее влияние водородных ионов устраняют введением в анализируемую пробу 0,1 моль/дм<sup>3</sup> раствора аммиака.

#### 4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

##### 4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Ионномер любого типа или рН-метр, работающий в режиме милливольтметра, снабжённый магнитной мешалкой.

4.1.2 Электрод измерительный ЭСЛ-51-07 по ТУ 25-05.1744-77 или другого типа с аналогичными характеристиками.

4.1.3 Электрод вспомогательный хлорсеребрянный ЭВЛ-1МЗ 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 1344.

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

100 см<sup>3</sup> - 1  
250 см<sup>3</sup> - 1  
500 см<sup>3</sup> - 1

4.1.8 Пипетка градуированная не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью:

1 см<sup>3</sup> - 1

5 см<sup>3</sup> - 1

10 см<sup>3</sup> - 1

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

10 см<sup>3</sup> - 1

4.1.10 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью: 25 см<sup>3</sup> - 2

4.1.11 стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью:

50 см<sup>3</sup> - 8

200 см<sup>3</sup> - 1

500 см<sup>3</sup> - 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 ионов натрия или хлорид натрия NaCl по ГОСТ 4233, х.ч.

4.2.2 Хлорид кальция 6-водный CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O по ТУ-6-09-4578, ч.д.а.

4.2.3 Хлорид калия KCl по ГОСТ 4234, х.ч.

4.2.4 Аммиак водный 25% NH<sub>4</sub>OH по ГОСТ 3760, х.ч.

4.2.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

4.2.6 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 хлорида кальция**

На технических весах взвешивают в химическом стакане вместимостью 200 см<sup>3</sup> 110 г хлорида кальция и растворяют в дистиллированной воде. Раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

#### **6.1.2 Раствора аммиака 0,1 моль/дм<sup>3</sup>**

Отбирают 1,9 см<sup>3</sup> 25%-ного аммиака в мерную колбу вместимостью 500 см<sup>3</sup>. Объем раствора доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

#### **6.1.3 Насыщенный раствор хлорида калия**

Взвешивают 60 г хлорида калия, навеску переносят в стакан и растворяют в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при температуре 50 - 60 °С. Охлаждают раствор до комнатной температуры.

### **6.2 Приготовление градуировочных растворов**

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления готовят из стандартного образца ионов натрия или хлорида натрия.

Приготовление градуировочных растворов из стандартного образца или хлорида натрия 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<sup>3</sup> погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 1 %, для градуировочных растворов  $6,00 \cdot 10^{-4}$  -  $1,00 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> - 2 % относительно приписанного значения концентрации ионов натрия.

#### **6.2.1 Раствор хлорида натрия $1,00 \cdot 10^{-1}$ моль/дм<sup>3</sup>**

Раствор готовят из стандартного образца ионов натрия в соответствии с инструкцией по его применению, или 1,46 г NaCl, предварительно высушенного при температуре 110 °С до постоянной

массы, растворяют в мерной колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup> и доводят дистиллированной водой до метки на колбе.

6.2.2 Раствор хлорида натрия  $1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> (2,0 рNa)

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

6.2.3 Раствор хлорида натрия  $1,00 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (3,0 рNa)

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

6.2.4 Раствор хлорида натрия  $6,00 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (3,2 рNa)

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

6.2.5 Раствор хлорида натрия  $2,00 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> (3,7 рNa)

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

6.2.6 Раствор хлорида натрия  $1,00 \cdot 10^{-4}$  моль/дм (4,0 рNa)

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

Градуировочные растворы хлорида натрия концентрации  $1,00 \cdot 10^{-1}$  -  $1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 1 мес,  $1,00 \cdot 10^{-3}$  -  $1,00 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> 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<sup>3</sup> вносят по 30 см<sup>3</sup> растворов хлорида натрия с концентрацией  $1,00 \cdot 10^{-4}$ ;  $2,00 \cdot 10^{-4}$ ;  $6,00 \cdot 10^{-4}$ ;  $1,00 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup> и добавляют по 4 см<sup>3</sup> раствора хлорида кальция и 1 см<sup>3</sup> раствора аммиака. Стаканы устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды и проводят измерение потенциала в градуировочных растворах от меньшей концентрации ионов натрия ( $1,00 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) к большей ( $1,00 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>). Глубина погружения электродов и скорость перемешивания должны быть одинаковыми во всех измерениях. Показания прибора записывают после установления постоянного значения потенциала. Время установления постоянного значения потенциала зависит от концентрации ионов натрия 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 рNa градуировочных растворов (отрицательный логарифм концентрации ионов натрия -  $\lg[\text{Na}^+]$ , моль/дм<sup>3</sup>) - соответствующие им значения потенциала.

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

30 см<sup>3</sup> анализируемой пробы вносят в стакан вместимостью 50 см<sup>3</sup>, приливают 4 см<sup>3</sup> раствора хлорида кальция и 1 см<sup>3</sup> раствора аммиака. Стакан устанавливают на магнитную мешалку, погружают в раствор электроды, ожидают установления равновесного значения потенциала и записывают показания прибора. После окончательного 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

Значение  $pNa$  в анализируемых пробах находят по градуировочной зависимости. Массовую концентрацию ионов натрия  $C_x$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по следующим соотношениям:

$$pNa = -\lg[Na^+]; C_{Na} = 10^{-pNa} \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_x = 10^{-pNa} \cdot 22,9 \cdot 10^3 \text{ мг/дм}^3$$

или находят из таблицы 2 для значений  $pNa$  в диапазоне 3-4. Для перевода в мг/дм<sup>3</sup> значений  $pNa$  в диапазоне 2-3 увеличивают табличные значения в 10 раз. Например,  $pNa$ , равный 3,32 соответствует 11,0 мг/дм<sup>3</sup>, равный 2,32 - 110 мг/дм<sup>3</sup>.

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

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

$$C_x \pm \frac{\Delta \cdot C_x}{100}, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95) \quad (1)$$

где  $\Delta$  - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов натрия (таблица 1).

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

Таблица 2 - Пересчет значений рNa в концентрацию ионов натрия

рNa	С, мг/дм <sup>3</sup>						
3,00	23,0	3,26	12,6	3,51	7,1	3,76	4,0
3,01	22,4	3,27	12,3	3,52	6,9	3,77	3,9
3,02	21,9	3,28	12,1	3,53	6,8	3,78	3,8
3,03	21,4	3,29	11,8	3,54	6,6	3,79	3,7
3,04	21,0	3,30	11,5	3,55	6,5	3,80	3,6
3,05	20,5	3,31	11,3	3,56	6,3	3,81	3,6
3,06	20,0	3,32	11,0	3,57	6,2	3,82	3,5
3,07	19,6	3,33	10,7	3,58	6,0	3,83	3,4
3,08	19,1	3,34	10,5	3,59	5,9	3,84	3,3
3,09	18,7	3,35	10,3	3,60	5,8	3,85	3,2
3,10	18,2	3,36	10,0	3,61	5,6	3,86	3,2
3,11	17,8	3,37	9,8	3,62	5,5	3,87	3,1
3,12	17,4	3,38	9,6	3,63	5,4	3,88	3,0
3,13	17,0	3,39	9,4	3,64	5,3	3,89	3,0
3,14	16,6	3,40	9,1	3,65	5,1	3,90	2,9
3,15	16,3	3,41	8,9	3,66	5,0	3,91	2,8
3,16	15,9	3,42	8,7	3,67	4,9	3,92	2,8
3,17	15,5	3,43	8,5	3,68	4,8	3,93	2,7
3,18	15,2	3,44	8,3	3,69	4,7	3,94	2,6
3,19	14,8	3,45	8,2	3,70	4,6	3,95	2,6
3,20	14,5	3,46	8,0	3,71	4,5	3,96	2,5
3,21	14,2	3,47	7,8	3,72	4,4	3,97	2,5
3,22	13,8	3,48	7,6	3,73	4,3	3,98	2,4
3,23	13,5	3,49	7,4	3,74	4,2	3,99	2,4
3,24	13,2	3,50	7,3	3,75	4,1	4,00	2,3
3,25	12,9						

## 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 ионов натрия в исходной пробе ( $C_x$ ), в пробе, разбавленной в  $n$  раз ( $n = 1,5 \div 2,5$ ) ( $C_p$ ) и в пробе, разбавленной в  $n$  раз с введенной добавкой ( $C_{pd}$ ). Величина добавки ( $C_d$ ) должна соответствовать содержанию ионов натрия в исходной пробе

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

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$|C_{pd} - C_p - C_d| + |n \cdot C_p - C_x| \leq K_n \quad (2)$$

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

$$K_n = \Delta_c + 3,31 \sigma(\overset{\circ}{\Delta}) \quad (P=0,95), \quad (3)$$

где  $\Delta_c$  и  $\sigma(\overset{\circ}{\Delta})$  - характеристики систематической и случайной

составляющих погрешности измерения концентрации ионов натрия в исходной пробе.

Если в исходной пробе ионы натрия 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 ионов натрия 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., Гидрометеиздат, 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 2,5 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результата анализа единичной пробы - 0,12 чел.-ч.

На выполнение измерений и вычисление результатов анализа серии из 10 проб - 1,2 чел.-ч.

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

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ  
И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

**СВИДЕТЕЛЬСТВО N 14  
об аттестации МВИ**

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

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

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом, МНПП "Акватест".

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.365-95.

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

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1989 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 <sup>3</sup>	Характеристики составляющих погрешности, %		Характеристика погрешности, %
	случайной, $\sigma(\Delta)$	систематической $\Delta_c$	
2,3 - 2300	7	4	14

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 5 РД 52.24.365-95.

3. Дата выдачи свидетельства март 1995 г.

Главный метролог



А.А. Назарова