МЕЖГОСУДАРТСВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 15749— 2013

УДОБРЕНИЯ

Определение содержания сульфатов тремя разными методами

(EN 15749:2009, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0–92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2–2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 527 «Химия»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 44-2013 от 14 ноября 2013 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004– 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития Украины

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 15749:2009 Fertilizers - Determination of sulfates content using three different methods (Удобрения. Определение содержания сульфатов тремя разными методами)

Европейский стандарт разработан Европейским комитетом по стандартизации CEN/TC 260 «Удобрения и известковые материалы».

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры европейского регионального стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 733-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 15749—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети «Интернет»

© Стандартинформ, 2013

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения
2 Нормативные ссылки
3 Термины и определения
4 Методы измерений
4.1 Метод А. Гравиметрический метод
4.2 Метод В. Метод ICP-OES
4.3 Метод С. Метод IC
5 Отбор и подготовка проб
6 Метод А: Гравиметрический метод
6.1 Реактивы
6.2 Аппаратура
6.3 Проведение испытания
6.4 Обработка результатов
7 Метод В. Метод ICP-OES
7.1 Реактивы
7.2 Аппаратура
7.3 Приготовление экстракта
7.4 Проведение испытания
7.5 Определение
7.6 Обработка результатов
8 Метод С: Метод IC
8.1 Реактивы
8.2 Аппаратура
8.3 Отбор и подготовка проб
8.4 Проведение испытания
8.5 Обработка результатов
9 Прецизионность методов А, В и С
10 Протокол испытания
Приложение А (справочное) Статистические результаты межлабораторных испытаний
Библиография
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам

Введение

Настоящий стандарт устанавливает три разных метода определения серы. На основании статистических результатов межлабораторных испытаний, полученных на одних и тех же образцах, три метода дали одни и те же результаты и, следовательно, могут быть использованы все три метода по усмотрению пользователя и наличию оборудования в его распоряжении.

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

УДОБРЕНИЯ
Определение содержания сульфатов тремя разными методами

Fertilizers. Determination of sulfates content using three different methods

Дата введения – 2015-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает три разных метода (A, B и C) определения серы, присутствующей в экстрактах удобрений в форме сульфатов. Метод A устанавливает гравиметрический метод. Метод B устанавливает метод с использованием оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES). Метод C устанавливает метод с использованием ионной хроматографии (IC).

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

EN 1482-2 Fertilizers and liming materials — Sampling and sample preparation — Part 2: Sample preparation (Удобрения и известковые материалы — Отбор проб и подготовка проб — Часть 2. Подготовка проб)

Издание официальное

EN 12944-1:1999 Fertilizers and liming materials – Vocabulary – Part 1: General terms (Удобрения и известковые материалы. Словарь. Часть 1. Общие термины)

EN 12944-2:1999 Fertilizers and liming materials – Vocabulary – Part 2: Terms relating to fertilizers (Удобрения и известковые материалы. Словарь. Часть 2. Термины, относящиеся к удобрениям)

CEN/TS 15925 Fertilizers – Extraction of total sulphur present in various forms (Удобрения. Выделение общей серы, присутствующей в различных формах)[1)]

CEN/TS 15926 Fertilizers – Extraction of water soluble sulphur where the sulphur is in various forms (Удобрения. Выделение растворимой в воде серы, присутствующей в различных формах)[2)]

CEN/TS 15960 Fertilizers – Extraction of total calcium, total magnesium, total sodium and total sulfur in the forms of sulfates (Удобрения. Выделение общего кальция, общего магния, общего натрия и общей серы в форме сульфатов)[3)]

CEN/TS 15961 Fertilizers – Extraction of water soluble calcium, magnesium, sodium and sulfur in the forms of sulfates (Удобрения. Выделение растворимых в воде кальция, магния, натрия и серы в форме сульфатов)[4)]

EN ISO 3696 Water for analytical laboratory use – Specification and test methods (ISO 3696:1987) [Вода для лабораторного анализа. Технические требования и

[1)] Действует EN 15925:2011 Fertilizers – Extraction of total sulfur present in various forms (Удобрения. Выделение общей серы, присутствующей в различных формах).

[2)] Действует EN 15926:2011 Fertilizers – Extraction of water soluble sulfur where the sulfur is in various forms (Удобрения. Выделение растворимой в воде серы, присутствующей в различных формах).

[3)] Действует EN 15960:2011 Fertilizers – Extraction of total calcium, total magnesium, total sodium and total sulfur in the forms of sulfates (Удобрения. Выделение общего кальция, общего магния, общего натрия и общей серы в форме сульфатов).

[4)] Действует EN 15961:2011 Fertilizers – Extraction of water-soluble calcium, magnesium, sodium and sulfur in the form of sulfates (Удобрения. Выделение растворимых в воде кальция, магния, натрия и серы в форме сульфатов).

методы испытаний (ИСО 3696:1987)]

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по EN 12944-1:1999 и EN 12944-2:1999.

4 Методы измерений

4.1 Метод А. Гравиметрический метод

Серу выделяют из образца в соответствии с методами CEN/TS 15925, CEN/TS 15926, CEN/TS 15960 или CEN/TS 15961 и определяют на основе гравиметрического определения в виде сульфата бария.

4.2 Метод В. Метод ICP-OES

Серу выделяют из образца в соответствии с методами, описанными в CEN/TS 15925, CEN/TS 15926, CEN/TS 15960 или CEN/TS 15961 и определяют ее концентрацию в экстракте оптико-эмиссионной спектроскопией с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES).

4.3 Метод С. Метод IC

Серу выделяют из удобрения в соответствии с методами CEN/TS 15925, CEN/TS 15926, CEN/TS 15960 или CEN/TS 15961 в виде сульфата. Концентрацию сульфата в экстракте измеряют ионной хроматографией (IC) на аппаратуре, оснащенной устройством для защиты от перегрузок и детектором проводимости.

5 Отбор и подготовка проб

Отбор проб не является частью методов настоящего стандарта. Рекомендуемый метод отбора проб приведен в стандарте [1].

Подготовку проб осуществляют в соответствии с EN 1482-2.

6 Метод А. Гравиметрический метод

6.1 Реактивы

Используют реактивы только квалификации не ниже ч. д. а. и дистиллированную или деминерализованную воду (3-й степени чистоты в соответствии с EN ISO 3696).

6.1.1 Кислота соляная, водный раствор 1:1 по объему

Смешивают один объем соляной кислоты ($\rho(HCl)$ = 1,18 г/см^3) с одним объемом воды.

6.1.2 Бария хлорид, водный раствор, $\rho(BaCl_2 \cdot 2\,H_2O)$ = 122 г/дм^3.

6.1.3 Серебра нитрат, водный раствор, ρ = 5 г/ дм^3.

6.2 Аппаратура

6.2.1 Тигель фарфоровый.

6.2.2 Баня водяная.

6.2.3 Шкаф сушильный с устанавливаемой температурой (105 ± 1) °С.

6.2.4 Печь электрическая с температурой (800 ± 50) °С.

6.3 Проведение испытания

6.3.1 Отбор проб из раствора

Отбирают пипеткой аликвотную часть одного из раствора экстракта, содержащего от 20 до 100 мг серы или от 50 до 250 мг SO_3.

В стакан подходящей вместимостью с помощью пипетки переносят аликвотную часть анализируемого раствора, добавляют 20 см^3 раствора соляной кислоты (6.1.1) и доводят водой приблизительно до 300 см^3.

6.3.2 Подготовка осадка

Нагревают раствор до кипения. В кипящий раствор при непрерывном перемешивании добавляют по капле примерно 20 см^3 раствора хлорида бария (6.1.2).

Помещают стакан с раствором, накрытый часовым стеклом, в кипящую водяную баню и кипятят в течение 1 ч. Затем раствор выдерживают при температуре приблизительно 60 °С, пока верхний слой жидкости не станет прозрачным. Отфильтровывают прозрачный раствор через беззольный фильтр медленной фильтрацией. Остаток на фильтре промывают горячей водой до исчезновения реакции на хлорид-ион. Проверку осуществляют с использованием раствора нитрата серебра (6.1.3).

6.3.3 Прокаливание и взвешивание осадка

Помещают фильтровальную бумагу и осадок в предварительно взвешенный с точностью до 0,1 мг фарфоровый тигель (6.2.1). Высушивают в сушильном шкафу (6.2.3) и озоляют примерно при 800 °С в течение получаса (6.2.4). Дают остыть в сушильном шкафу и взвешивают с точностью до 0,1 мг.

6.4 Обработка результатов

1 мг сульфата бария соответствует 0,137 мг серы или 0,343 мг SO_3.

Результат определения в виде массовой доли серы w_S, %, вычисляют по формуле

$$w_S = m_1 0{,}0137 \frac{v_1}{v_2 \cdot m_2} \cdot \quad (1)$$

Результат определения в виде массовой доли оксида серы SO_3 w_{SO_3}, %, вычисляют по формуле

$$w_{SO_3} = w_S \cdot 2{,}5 \ , \quad (2)$$

где m_1 – масса осадка сульфата бария, мг;

0,0137 — коэффициент пересчета сульфата бария на серу

m_2 – масса навески для анализа, г;

v_1 – объем раствора экстракта, см^3;

v_2 – объем аликвотной части, см^3;

2,5 — коэффициент пересчета серы на оксид серы SO_3.

7 Метод B. ICP-OES метод

7.1 Реактивы

Используют реактивы только квалификации не ниже ч. д. а. и воду 2-й степени чистоты в соответствии с EN ISO 3696.

Маточные растворы хранят не более 1 г., разбавленные стандартные растворы хранят не более 1 мес.

7.1.1 Кислота соляная, $\rho \approx$ около 1,18 г/ см^3.

7.1.2 Кислота соляная разбавленная: смешивают 40 см^3 соляной кислоты (7.1.1) и 1 л воды.

7.1.3 Раствор серы маточный, соответствующий 1000 мг/дм^3 серы.

Несколько грамм сульфата натрия (Na_2SO_4) высушивают в сушильном шкафу при 105 °С в течение 1 ч. Охлаждают в эксикаторе. Взвешивают примерно 4,4375 г сульфата натрия (Na_2SO_4) с точностью до 0,1 мг. Растворяют взвешенную навеску в небольшом количестве воды в мерной колбе номинальной вместимостью 1000 см^3, доводят до метки водой.

Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при условии хранения при 4 °С –6 °С.

Примечание – Маточный раствор серы 1000 мг/дм^3 можно приобрести на рынке и использовать вместо указанного.

7.2 Аппаратура

Обычное лабораторное оборудование и стеклянная посуда, а также

оборудование в соответствии с 7.2.1 и 7.2.2.

7.2.1 Весы аналитические точностью взвешивания до 0,1 мг.

7.2.2 Оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой

Оптико-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) с радиальным обзором плазмы и одновременным измерением сигналов эмиссии.

Для измерения серы на длинах волн менее 190 нм оптическая система должна быть вакуумной или заполненной, или постоянно насыщаться инертным газом в соответствии с рекомендациями изготовителя прибора для получения высоких и стабильных по интенсивности сигналов.

Прибор должен быть оснащен радиальной плазмой или осевой плазмой, что в равной степени приемлемо, если результаты статистически эквивалентны результатам, полученным с осевой плазмой. Должна быть выполнена корректировка фона. Регулировка условий работы (например, просмотр высоты, расхода газа или мощности плазмы, интенсивности поглощения образца, времени интегрирования, количества повторений) должна быть оптимизирована согласно инструкции производителя.

7.3 Приготовление экстракта

Выделяют серу из образца в соответствии с одним из методов CEN/TS 15925, CEN/TS 15926, CEN/TS 15960 или CEN/TS 15961.

7.4 Проведение испытания

7.4.1 Общие положения

Осуществляют калибровку при помощи дополнительного стандартного оборудования. Этот метод позволяет проводить испытания удобрений с неизвестным составом матрицы или с матрицей, которую нельзя легко

искусственно воспроизвести.

7.4.2 Приготовление испытуемого раствора

Разбавляют раствор экстракта разбавленной соляной кислотой (7.1.2) для получения концентрации от 10 до 150 мг/дм^3 серы.

7.4.3 Подготовка раствора для холостого опыта

Проводят холостой опыт в то же время, что и выделение серы, используя только реактивы.

7.4.4 Подготовка калибровочных растворов

Концентрация добавок перед разбавлением должна составлять примерно 20 %, 50 % и 100 % ожидаемого содержания серы. После добавления разбавляют каждый образец разбавленной соляной кислотой (7.1.1).

Метод внешней калибровки может быть также использован вместо метода стандартных добавок, если аналитические результаты статистически равны. Должен быть проведен соответствующий подбор матрицы калибровочных растворов, при использовании (внешнего) калибровочного метода.

7.5 Определение

7.5.1 Основные положения

Настраивают прибор в соответствии с инструкцией производителя, при соответствующих условиях и с включенной системой подходящей коррекции фона.

Для каждого используемого прибора селективность, пределы обнаружения и определения, прецизионность, линейную рабочую область и мешающие сигналы устанавливают отдельно.

7.5.2 Определение с помощью ICP-OES

Раствор для холостого опыта (7.4.3), испытуемый раствор (7.4.2) и различные добавки (7.4.4) в порядке возрастания концентрации отдельно

распыляют в плазму и измеряют эмиссию серы. Выполняют не менее двух определений и вычисляют среднее значение, если полученные значения находятся в пределах допустимого диапазона. После каждого измерения распыляют воду или разбавленную соляную кислоту (7.1.2).

Для прецизионности и правильности проведения анализа удобрений можно использовать следующие специальные методики для точного и правильного анализа удобрений с высоким содержанием серы

a) оптимизированные настройки инструмента;

b) одновременное измерение сигналов анализируемого элемента и соответствующего элемента внутреннего стандарта;

c) настройку матрицы калибровочных растворов к матрице образца;

d) совместную идентичную обработку образцов и калибровочных растворов во время их подготовки и измерения или использование разведения по массе вместо объемного разведения;

e) корректировку дрейфа прибора и фона (при необходимости).

Таблица 1 —Основные аналитические условия для определения серы методом ICP-OES

Длина волны, нм	181,978 или 180,676
Корректировка шумов	Да
Рабочий диапазон, мг/ дм^3	От 1 до 150
Возможный внутренний стандарт, нм: молибден	202,030, 281,615

7.6 Обработка результатов

Примечание – Полученный сигнал определяют как количество подсчетов в единицу времени при выбранной длине волны с корректировкой влияния фона.

7.6.1 Вычисление результатов

В случае использования нескольких добавок для определения концентрации серы в испытуемом растворе используют метод регрессии линейной модели переменной y, как функции переменной x. Эта модель может быть вычислена по формуле

$$y_i = a + bx_i . \quad (3)$$

В данном конкретном случае из трех стандартных добавок:

$$y_i = S_i \ (i = 0,1,2,3); \quad (4)$$

$$x_i = p_s V_i \ (i = 0,1,2,3); \quad (5)$$

где p_s – концентрация стандартного раствора, мг/дм^3;

V_i – различные объемы добавленного стандартного раствора, дм^3;

S_i – чистые сигналы после различных добавок.

Вычисляют значения a и b по следующим формулам:

$$b = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \quad (6)$$

$$a = \frac{\sum y_i - b\sum x_i}{n}, \quad (7)$$

где n – число измерений раствора ($n = 4$ в случае с тремя добавками).

Концентрацию серы ρ_f, мг/дм^3, в фильтрате испытуемой пробы, вычисляют по формуле

$$\rho_f = \frac{a/b}{V_f}, \quad (8)$$

где V_f – объем фильтрата испытуемой пробы, использованного для приготовления испытуемого раствора, дм^3.

7.6.2 Запись результатов содержания серы в образце

Содержание серы в образце или массовую долю серы w_s, выраженную в мг на кг удобрения, определяют по формуле

$$w_s = \frac{(\rho_f - \rho_{b1})}{m} V_t, \quad (9)$$

где ρ_f – рассчитанная концентрация фильтрата испытуемой пробы, как это указано в формуле (8), мг/дм^3;

ρ_{b1} – концентрация раствора для холостого испытания, мг/дм^3;

m – масса образца, взятого для выделения, скорректированная на содержание воды, кг;

V_t – общий объем экстракта (фильтрата испытуемого образца), дм^3.

Содержание серы во вторичных питательных веществах удобрения должно быть выражено в пересчете на оксид (SO_3) или элементарную форму (S). Т.к. результат выражают в пересчете на серу (S), должны быть использованы следующие преобразования:

S = 0,400 SO_3.

8 Метод С. Метод IC

8.1 Реактивы

Используют реактивы только квалификации не ниже ч. д. а. и воду 2-й степени чистоты согласно EN ISO 3696.

Маточные растворы хранят не более 1 г., разбавленные стандартные растворы хранят не более 1 мес.

8.1.1 Кислота соляная, плотность ρ ≈1,18 г/см^3.

8.1.2 Маточный стандартный раствор сульфата натрия с массовой концентрацией сульфат-ионов 1000 мг/дм^3.

Высушивают достаточное количество безводного сульфата натрия (Na_2SO_4) до постоянной массы в сушильном шкафу при (150 ± 2) °С. Охлаждают в эксикаторе. Взвешивают с точностью до 0,1 мг примерно 1,4790 г высушенного сульфата натрия (Na_2SO_4). Растворяют в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки водой.

Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при температуре 4 °С – 6 °С.

Примечание – Стандартный раствор сульфата концентрацией 1000 мг/дм^3 также можно приобрести на рынке и использовать взамен этого.

8.1.3 Стандартный раствор сульфата натрия с массовой концентрацией сульфат-ионов 100 мг/дм^3; готовят десятикратным разбавлением маточного стандартного раствора (8.1.2) водой.

8.1.4 Элюент

Можно использовать различные элюенты, при этом необходимо соблюдать инструкции производителя колонки.

Например, при ионной хроматографии с использованием устройства для

защиты от перегрузок и генератора тока для электролиза раствор гидроксида калия применяют в качестве элюента.

Примечание – Также можно использовать автоматическую генерацию элюента.

8.2 Аппаратура

8.2.1 Основные положения

Обычное лабораторное оборудование и стеклянная посуда, в частности оборудование в соответствии с 8.2.2 – 8.2.4.

Обыкновенная стеклянная посуда.

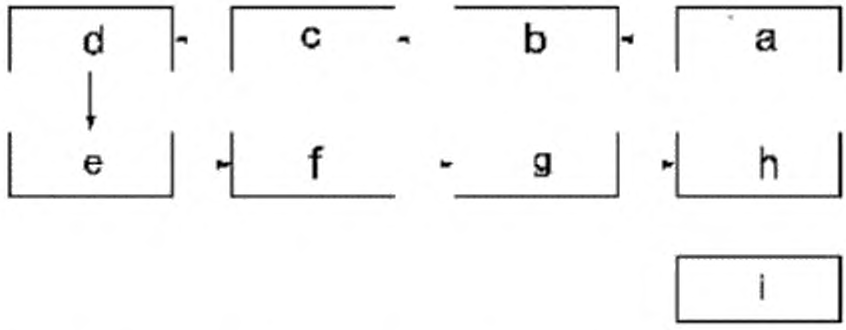
8.2.2 Весы аналитические с точностью взвешивания до 0,1 мг.

8.2.3 Ионный хроматограф

Желательно использовать ионный хроматограф с устройством для защиты от перегрузок и генератором тока для электролиза. Его следует эксплуатировать в соответствии с инструкциями производителя.

Основными минимальными требованиями к ионной хроматографической системе, которые следует применять в рамках настоящего стандарта, являются нижеследующие:

8.2.4 Аппаратура для IC метода (рисунок 1)



a – регенератор элюента; b – источник элюента; c – насос с характеристиками для высокоэффективной жидкостной хроматографии (например, высокопроизводительной ионной хроматографии); d – система ввода пробы в пробоотборную петлю (как правило, 25 мкл); e – преколонка (например, содержащая тот же материал смолы, что и колонка аналитического сепаратора или заполненная крупнопористым полимером); f – разделительная колонка с неподвижной фазой ионообменной смолы, связанной с инертными полимерными частицами, способными отделять сульфаты от других присутствующих ионов; g – анионная саморегенерирующая защита от перегрузок (I = 140 мА); h – кондуктометрический детектор; i – записывающее устройство

Рисунок 1 — Аппаратура для метода IC

8.2.5 Дополнительное оборудование для метода IC

Мембранные фильтрующие аппараты с мембранными фильтрами с размером пор 0,45 мкм, разрешающей способностью IC.

8.3 Отбор и подготовка проб

Выделяют серу из удобрений в соответствии с одним из методов CEN/TS 15925, CEN/TS 15926, CEN/TS 15960 или CEN/TS 15961 в форме сульфатов.

8.4 Проведение испытания

8.4.1 Приготовление испытуемого раствора

Разбавляют раствор экстракта, приготовленный в соответствии с методами

CEN/TS 15925, CEN/TS 15926, CEN/TS 15960 или CEN/TS 15961, водой до получения концентрации 10–100 мг/дм^3 SO_4.

8.4.2 Приготовление калибровочных растворов

Примечание – Метод калибровочной кривой (внешний) может быть также использован вместо метода стандартных добавок, если наблюдается статистическое равенство аналитических результатов.

8.4.2.1 Калибровка с использованием стандартных добавок

Ниже приведен пример стандартных добавок к экстракту с ожидаемой концентрацией 40 мг/дм^3 SO_4.

8.4.2.1.1 Добавка 1

Переносят пипеткой 50,00 см^3 испытуемого раствора (8.4.1) в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 4,00 см^3 стандартного раствора сульфата натрия (8.1.3), 0,40 см^3 соляной кислоты и разбавляют до метки водой.

8.4.2.1.2 Добавка 2

Переносят пипеткой 50,00 см^3 испытуемого раствора (8.4.1) в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 10,00 см^3 стандартного раствора сульфата натрия (8.1.3), 0,40 см^3 соляной кислоты (8.1.1) и разбавляют до метки водой.

8.4.2.1.3 Добавка 3

Переносят пипеткой 50,00 см^3 испытуемого раствора (8.4.1) в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 20,00 см^3 стандартного раствора сульфата натрия (8.1.3), 0,40 см^3 соляной кислоты (8.1.1) и разбавляют до метки водой.

8.4.2.2 Внешняя калибровка

Готовят серию калибровочных растворов в мерных колбах вместимостью 1000 см^3 каждая в соответствии с таблицей 2 и доводят до метки водой.

Таблица 2 — Подготовка калибровочных растворов

Количество калибровочных растворов	1	2	3	4	5
Объем маточного стандартного раствора сульфата натрия (8.1.2), $см^3$	0	10	20	50	100
Объем соляной кислоты (8.1.1), $см^3$	4	4	4	4	4
Концентрация серы (в форме SO_4), $мг/дм^3$	0	10	20	50	100

8.4.3 Определение

8.4.3.1 Общие положения

Настраивают прибор в соответствии с инструкциями производителя, используя соответствующие условия.

Для каждого использованного прибора селективность, пределы обнаружения и определения, прецизионность, линейную рабочую область и мешающие сигналы устанавливают отдельно.

8.4.3.2 Определение методом ионной хроматографии (IC)

Проводят хроматографическое разделение ионов жидкости с использованием разделительной колонки. Используют анионообменник как стационарную фазу и, как правило, водные растворы солей одно- и двуосновных кислот как подвижную фазу (элюент, см. 8.1.4). Детектор проводимости объединяют с устройством для защиты от перегрузок, которое уменьшает проводимость растворителя и преобразует разделенные анионы в соответствующие кислоты.

Концентрацию соответствующих анионов определяют общей процедурой калибровки.

До введения в анализатор фильтруют образец через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм (8.2.5), чтобы удалить любые присутствующие твердые частицы.

8.4.3.3 Проведение испытания

Настраивают ионный хроматограф в соответствии с инструкциями производителя. Прибор готов к работе, как только основная линия стабилизируется, а повторяемость пика вводимого стандартного раствора будет находиться в допустимых пределах.

8.4.3.4 Калибровка

Определяют пики сульфатов. При вычислении концентраций используют пропорциональность площади пика концентрации сульфатов.

a) Подготавливают калибровочные растворы, как описано в 8.4.2.1 или 8.4.2.2, в зависимости от того, используют стандартную добавку или метод внешней калибровки.

b) Проводят хроматографическое определение калибровочных растворов.

c) Используют полученные данные для вычисления линии регрессии (отклоняют их, если она не линейна).

d) Вычисляют наклон калибровочной функции *b* и точку ее пересечения с ординатой *a*.

8.4.3.5 Измерение

Вводят образец в хроматограф и измеряют пик сульфата.

Проверяют, находится ли испытуемый образец в диапазоне калибровки. Если нет, изменяют разбавление и повторяют.

8.4.3.6 Проверка достоверности функции калибровки

После каждой серии образцов, но не менее чем после двадцати измерений, измеряют два калибровочных раствора различных концентраций в нижней и

верхней частях рабочего диапазона для того, чтобы проверить, продолжает ли функция калибровки оставаться верной.

8.5 Обработка результатов

8.5.1 Вычисление результатов с использованием стандартного дополнительного оборудования

В случае использования нескольких добавок для определения концентрации сульфата в испытуемом растворе используют метод регрессии линейной модели переменной *y* как функции переменной *x*. Эта модель может быть вычислена по формуле

$$y_i = a + bx_i . \tag{10}$$

В данном конкретном случае из трех стандартных добавок:

$$y_i = S_i \text{ (для } i = 0, 1, 2, 3); \tag{11}$$

$$x_i = \rho_s \cdot V_i \text{ (для } i = 0, 1, 2, 3), \tag{12}$$

где ρ_s – концентрация стандартного раствора, мг/дм^3;

V_i – различные объемы добавленного стандартного раствора, дм^3;

S_i – полученные сигналы после различных добавок.

Значения *b* и *a* вычисляют по формулам:

$$b = \frac{n\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}; \tag{13}$$

$$a = \frac{\sum y_i - b\sum x_i}{n}, \tag{14}$$

где n – число измерений раствора ($n = 4$ в случае с тремя добавками).

Концентрацию серы ρ_f, мг/дм^3, в фильтрате испытуемой пробы, вычисляют

по формуле

$$\rho_f = \frac{a/b}{V_f}, \quad (15)$$

где V_f – объем фильтрата испытуемой пробы, используемый для приготовления испытуемого раствора, дм^3.

Вычисляют содержание сульфата в образце как массовую долю сульфата, w_{SO_4}, выраженную в мг на кг удобрения, по формуле

$$w_{SO_4} = \frac{(\rho_f - \rho_{bl})}{m} V_t, \quad (16)$$

где ρ_f – массовая концентрация фильтрата испытуемой пробы, как это указано в уравнении (15), мг/дм^3;

ρ_{bl} – массовая концентрация раствора для холостого испытания, мг/дм^3;

m – масса образца взятого для выделения, с корректировкой по содержанию воды, кг;

V_t – общий объем экстракта (фильтрата испытуемого образца), дм^3.

8.5.2 Расчет результатов с помощью внешней калибровки

Оценивают массовую концентрацию ρ, мг/дм^3, аниона в растворе, используя площадь пика, и изменяют уравнение калибровки следующим образом:

$$\rho = \frac{(y - a)}{b}, \quad (17)$$

где y – площадь сульфатного пика испытуемого образца;

a – точка пересечения калибровочной функции с ординатой [см. формулу (14)];

b – наклон калибровочной функции [см. формулу (13)].

Учитывают все разбавления.

Вычисляют содержание сульфата в образце как массовую долю сульфата w_{SO_4}, выраженную в мг на кг удобрения, используя следующую формулу

$$w_{SO_4} = \frac{V_0 / 1000 \rho D 100}{M_0}, \quad (18)$$

где V_0 – объем выделенного раствора, см^3;

ρ – массовая концентрация, измеряемая IC методом и рассчитываемая с помощью уравнения (17), мг/дм^3;

D – разбавление раствора экстракта, вводимого в хроматограф с учетом любых разбавлений, сделанных на стадии выделения образца (CEN/TS 15925, CEN/TS 15926, CEN/TS 15960 или CEN/TS 15961);

M_0 – количество взвешенной пробы (до экстракции), г.

Содержание серы во вторичных питательных веществах удобрения должно быть выражено в пересчете на оксид (SO_3) или элементарную серу (S). Чтобы результаты измерения были записаны в пересчете на сульфаты (SO_4), должны быть использованы следующие коэффициенты пересчета:

$$S = 0{,}333 SO_4;$$

$$SO_3 = 0{,}833 SO_4$$

9 Прецизионность методов A, B и C

9.1 Межлабораторные испытания

Подробности межлабораторных испытаний на прецизионность методов приведены в приложении А. Значения, полученные в данных испытаниях, не могут

быть применены к концентрационным пределам и матрицам, отличным от настоящих.

9.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение между двумя результатами независимых единичных испытаний, полученными одним и тем же методом на идентичном анализируемом материале в одной и той же лаборатории одним и тем же исполнителем с использованием одного и того же оборудования в течение короткого промежутка времени, будет не более чем в 5 % случаев превышать значения пределов повторяемости *r,* приведенные в таблице 3 (метод А), таблице 4 (метод В) и таблице 5 (метод С).

9.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя результатами независимых единичных испытаний, полученными одним и тем же методом на идентичном анализируемом материале в разных лабораториях разными исполнителями использующими разное оборудование, будет не более чем в 5 % случаев превышать значения воспроизводимости *R,* приведенные в таблице 3 (метод А), таблице 4 (метод В) и таблице 5 (метод С).

Таблица 3 – Данные прецизионности метода А

Образцы	Метод выделения	$\bar{x}$, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
NPK(16-16-8+4S)	CEN/TS 15960	10,22	0,39	0,84
NS (основный на AN)	CEN/TS 15960	15,66	0,31	0,78
NPK(16-16-8+4S)	CEN/TS 15960	10,25	0,36	0,45
Urea+S	CEN/TS 15925	13,85	0,42	1,13
Urea+S (повтор)	CEN/TS 15925	14,08	0,32	1,74
NPK(16-16-8+4S)	CEN/TS 15961	9,83	0,37	1,01
NS (основный на AN)	CEN/TS 15961	14,32	0,5	3,69

Окончание таблицы 3

Образцы	Метод выделения	$\bar{x}$, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
NS (основный на AN)) (повтор)	CEN/TS 15961	14,1	0,7	4,4
UAN+S	CEN/TS 15926	16,35	0,52	4,63
UAN+S (повтор)	CEN/TS 15926	17,43	0,24	0,27

Таблица 4 – Данные прецизионности метода B

Образцы	x, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
NPK(16-16-8+4S)	10,09	0,34	1,63
NS (основный на AN)	15,05	0,71	3,17
UAN+S	13,55	0,42	2,56

Таблица 5 – Данные прецизионности метода C

Образцы	$\bar{x}$, мг/кг	*r*, мг/кг	*R*, мг/кг
NPK(16-16-8+4S)	10,25	0,18	1,13
NS (основанный на AN)	14,8	0,8	3,5
UAN+S	13,95	0,6	5,3

10 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;

b) используемый метод испытания (A, B или C) со ссылкой на настоящий стандарт;

c) полученные результаты испытаний, представленные как массовая доля серы в удобрении (%);

d) дату отбора проб и методику отбора проб (если известно);

e) дату завершения испытания;

f) было ли выполнено требование предела повторяемости;

g) все детали операций, не указанные в настоящем стандарте или рассматриваемые как дополнительные, а также сведения о любых случаях, которые имели место во время выполнения метода, которые могут повлиять на результат(ы) испытания.

Приложение А
(справочное)

Статистические результаты межлабораторных испытаний

Прецизионность метода была установлена в 2005 и 2006 г. рабочей группой 7 «Химический анализ» CEN/TC 260 «Удобрения и известковые материалы» в межлабораторных испытаниях, оцененных в соответствии со стандартом [2]. Статистические результаты приведены в таблице А.1 (метод А), таблице А.2 (метод В) и таблице А.3 (метод С).

Примечание – На основании статистических результатов, описанных в настоящем приложении можно сделать вывод, что методы для определения серы дают плохие статистические результаты, в частности, в условиях воспроизводимости. Два альтернативных инструментальных метода, использующих ICP-OES (метод В) и IC (метод С) были протестированы и выполняются одинаково.

Учитывая статистические данные обоих альтернативных методов, определение предела воспроизводимости, а также допуски по регламенту [3] (приложение II), можно сделать вывод, что в большинстве случаев возникают трудности. Значение *R* уже превышает разрешенный максимальный допуск 0,9 %, поскольку данный допуск предназначен для учета изменений в производстве, отборе проб и испытаниях.

Таблица А.1 — Статистические результаты межлабораторных испытаний метода А

Образец	Метод экстракции	Количество лабораторий	Количество лабораторий после исключения выбросов	Среднее значение $\bar{x}$	Стандартное отклонение повторяемости s_r, %	Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r	Предел повторяемости r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, %	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R	Предел воспроизводимости R, %
NPK(16-16-8+4S)	8.1	19	19	10,22	0,14	1,4	0,39	0,3	2,9	0,84
NS (основный на AN))	8.1	18	17	15,66	0,11	0,7	0,31	0,28	1,8	0,78
NPK(16-16-8+4S) (повтор)	8.1	10	10	10,25	0,13	1,3	0,36	0,16	1,6	0,45
Urea+S	8.2	13	11	13,85	0,15	1,1	0,42	0,4	2,9	1,13
Urea+S (повтор)	8.2	7	7	14,08	0,11	0,8	0,32	0,62	4,4	1,74
NPK(16-16-8+4S)	8.3	19	19	9,83	0,13	1,3	0,37	0,36	3,7	1,01
NS (AN основный)	8.3	18	18	14,32	0,18	1,3	0,5	1,32	9,2	3,69
NS (AN основный) (повтор)	8.3	10	10	14,1	0,2	1,7	0,7	1,6	11,11	4,4
UAN+S	8.4	15	14	16,35	0,19	1,1	0,52	1,65	10,1	4,63
UAN+S (повтор)	8.4	8	6	17,43	0,09	0,5	0,24	0,09	0,5	0,27

Таблица А.2 — Статистические результаты межлабораторных испытаний метода В

Образец	Количество лабораторий	Количество лабораторий после исключения выбросов	Среднее значение $\bar{x}$	Стандартное отклонение повторяемости s_r	Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r	Предел повторяемости r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, %	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R	Предел воспроизводимости R, %
NPK(16-16-8+4S)	16	16	10,09	0,12	1,2	0,34	0,58	5,8	1,63
NS(AN основный)	16	16	15,05	0,25	1,7	0,71	1,13	7,5	3,17
UAN+S	12	10	13,55	0,15	1,1	0,42	0,91	6,7	2,56

Таблица А.3 — Статистические результаты межлабораторных испытаний метода С

Образец	Количество лабораторий	Количество лабораторий после исключения выбросов	Среднее значение $\bar{x}$	Стандартное отклонение повторяемости s_r	Относительное стандартное отклонение повторяемости RSD_r	Предел повторяемости r, %	Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, %	Относительное стандартное отклонение воспроизводимости RSD_R	Предел воспроизводимости R, %
NPK (16-16-8+4S)	8	6	10,25	0,06	0,6	0,18	0,4	3,9	1,13
NS (AN основный)	8	8	14,8	0,3	1,9	0,8	1,2	8,3	3,5
UAN+S	7	6	13,9	0,2	1,4	0,6	1,9	13,6	5,3

Библиография

[1] EN 1482-1 Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation – Part 1: Sampling (Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка образцов. Часть 1. Отбор проб)

[2] ISO 5725-1 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 1: General principles and definitions [Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений – Часть 1. Общие положения и определения]

[3] Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and the Council of 13 October 2003 relating to fertilizers, Official Journal L 304, 21/11/2003, P. 0001-0194, Annex IV, method 8.9, Annex II (Регламент Европейского парламента и совета № 2003/2003/ЕС «Об удобрениях» от 13 октября 2003г. Официальный журнал L 304, 21/11/2003, P. 0001-0194 приложение IV, метод 8.9, приложение II.)

Приложение Д.А

(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам

Таблица Д.А.1

Обозначение и наименование европейского регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN 1482-2:2007 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб	IDT	ГОСТ EN 1482-2 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб
EN 12944-1:1999 Удобрения и известковые материалы. Словарь. Часть 1. Общие термины	—	*
EN 12944-2:1999 Удобрения и известковые материалы. Словарь. Часть 2. Термины, относящиеся к удобрениям	—	*
EN 15925:2011 Удобрения. Выделение общей серы, присутствующей в различных формах	IDT	ГОСТ EN 15925–2012 Удобрения. Экстрагирование общей серы, присутствующей в различных формах
EN 15926:2011 Удобрения. Выделение растворимой в воде серы, присутствующей в различных формах	—	*

Окончание таблицы Д.А.1

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN 15960:2011 Удобрения. Выделение общего кальция, общего магния, общего натрия и общей серы в форме сульфатов	—	*
EN 15961:2011 Удобрения. Выделение растворимых в воде кальция, магния, натрия и серы в форме сульфатов)	—	*
EN ISO 3696:1995 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний (ИСО 3696:1987)	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного европейского регионального стандарта. Перевод данного стандарта находится в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Примечание – В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

IDT – идентичные стандарты.

УДК 631.82.543.42:006.354 МКС 65.080 IDT

Ключевые слова: удобрения, определение содержания, сульфаты, испытание, три разных метода

Руководитель организации-разработчика
И.о. директора
ФГУП «ВНИЦСМВ» Д.О. Скобелев

Руководитель разработки
Начальник отдела 120
ФГУП «ВНИЦСМВ» Н.М. Муратова

Ответственный исполнитель
Инженер отдела 120
ФГУП «ВНИЦСМВ» С.А. Лимонов

gost.e-ecolog.ru