МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 13368-1— 2016

УДОБРЕНИЯ

Определение хелатообразователей методом ионной хроматографии

Часть 1

EDTA, HEDTA и DTPA

(EN 13368-1:2001, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 5 европейского регионального стандарта

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

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 20 апреля 2016 г. № 87–П)

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
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 13 сентября 2016 г. № 1123–ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 13368-1—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 марта 2017 г.

5 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 13368-1:2001 «Удобрения. Определение хелатообразователей в удобрениях методом ионной хроматографии. Часть 1. EDTA, HEDTA и DTPA» («Fertilizers – Determination of chelating agents in fertilizers by ion chromatography – Part 1: EDTA, HEDTA and DTPA», IDT).

Европейский стандарт разработан Европейским комитетом по стандартизации CEN/TC260 «Удобрения и известковые материалы».

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных европейских региональных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном приложении ДА

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 (*gost.e-ecolog.ru

© Стандартинформ, 2016

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 Сущность метода

4 Влияющие факторы

5 Реактивы

6 Аппаратура

7 Подготовка пробы

8 Проведение анализа

9 Обработка результатов

10 Прецизионность

11 Протокол испытаний

Приложение А (справочное) Полные наименования хелатообразователей

Приложение В (справочное) Хроматограмма

Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов межгосударственным стандартам

Библиография

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 хелатообразователей методом ионной хроматографии

Часть 1

EDTA, HEDTA и DTPA

Fertilizers. Determination of chelating agents in fertilizers by ion chromatography. Part 1. EDTA, HEDTA and DTPA

Дата введения — 2017 — 03 — 01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения общего содержания каждого из отдельных хелатообразователей EDTA, HEDTA и DTPA ионной хроматографией в удобрениях, содержащих одно или более этих веществ. Метод позволяет идентифицировать и определить общее содержание водорастворимой части этих хелатообразователей.

Примечание – EDTA, HEDTA и DTPA являются сокращениями, используемыми в настоящем стандарте. Полные наименования хелатообразователей приведены в приложении А.

Настоящий метод применим к удобрениям, содержащим хелаты одного или более из следующих микроэлементов: кобальт, медь, железо, марганец, цинк и другие с массовой долей не менее 0,1 %.

Издание официальное

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

EN 1482 (all parts), Fertilizers and liming materials – Sampling and sample preparation [Удобрения и известковые материалы. Отбор и подготовка проб (все части EN 1482)]

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

3 Сущность метода

Микроэлементы, соединенные с хелатообразователями, присутствующими в водном экстракте образца, заменяют железом (III). Хелаты железа отделяют и определяют методом ионной хроматографии. Разделение основано на анионном обмене, путем элюирования растворов нитрата и ацетата. Обнаружение основано на УФ-фотометрии при 330 нм, после постколоночной реакции с разбавленной хлорной кислотой.

4 Влияющие факторы

Некоторые вещества могут оказывать влияние, в значительной мере зависящее от типа используемой колонки. При использовании колонки по 6.2 наблюдались следующие отклонения:

a) впрыскивание растворов с высокими концентрациями солей влияет на время удерживания, в основном уменьшая его по сравнению со стандартными растворами. В таких случаях пики можно определить с помощью метода добавок;

b) растворы с высокими концентрациями солей могут также создавать сильный

сигнал в объеме пустот колонки, который трудно отличить от пика HEDTA;

c) высокие концентрации нитратов, карбонатов, сульфатов и фосфатов на определение влияния не оказывают. С другой стороны, высокое содержание хлоридов вызывает перед пиком DTPA обратный пик, плохо отличимый от него и меняющий его форму;

d) соединения, относящиеся к группе полиамино-поликарбоновых кислот, оказывают влияние на определение. Пока не обнаружены сигналы EDDHA, EDDHMA и EDDHSA, наблюдают относительно слабые сигналы NTA и CDTA. При некоторых условиях NTA может совместно элюироваться с HEDTA или EDTA.

Примечание – EDDHA, EDDHMA, EDDHSA, NTA и CDTA являются сокращениями, используемыми в настоящем стандарте. Полные наименования приведены в приложении А;

e) сигналы не были обнаружены в следующих комплексообразователях: цитрате, оксалате, тартрате, фталате и 20 аминокислотах, встречающихся в природе.

5 Реактивы

5.1 Общие требования

a) Используют реактивы только аналитической степени чистоты.

b) Воду по EN ISO 3696 перед использованием дегазируют кипячением.

5.2 Азотная кислота, раствор c (HNO_3) = 7,2 моль/дм^3: разбавляют водой 1 + 1.

5.3 Натрия гидроксид, раствор c (NaOH) = 0,5 моль/дм^3: растворяют в воде 20 г гранулированного NaOH в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят до метки водой и перемешивают.

5.4 Основной раствор EDTA, c (EDTA) = 2 ммоль/дм^3: растворяют 372 мг 2-водной динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в 400 см^3 воды в мерной колбе вместимостью 500 см^3. После растворения доводят до метки водой и

перемешивают. Хранят в пластиковой бутылке.

5.5 Основной раствор HEDTA, *c* (HEDTA) = 2 ммоль/дм³: растворяют 380 мг 2-водной тринатриевой соли гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусной кислоты в 400 см³ воды в мерной колбе вместимостью 500 см³. После растворения доводят до метки водой и перемешивают. Хранят в пластиковой бутылке.

5.6 Основной раствор DTPA, *c* (DTPA) = 2 ммоль/дм³: растворяют 393 мг диэтилентриаминпентауксусной кислоты в 10 см³ NaOH (5.3) в мерном стакане вместимостью 50 см³. После растворения количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Хранят в пластиковой бутылке.

5.7 Стандартные смеси EDTA/HEDTA/DTPA

В набор из трех колб по 100 см³ переносят пипеткой соответственно 2,5, 5 и 10 см³ каждого из основных растворов концентрацией 2 ммоль/дм³ (5.4, 5.5 и 5.6), доводят до метки водой и перемешивают. Эти растворы содержат смеси EDTA, HEDTA и DTPA концентрациями соответственно 0,05; 0,1 и 0,2 ммоль/дм³. Их необходимо использовать в течение двух дней.

5.8 Элюент нитрата (50 ммоль/дм³) и ацетата (50 ммоль/дм³)

Растворяют 4,10 г безводного ацетата натрия ($NaCH_3COO$) в смеси 800 см³ воды и 6,95 см³ азотной кислоты (5.2) в мерной колбе вместимостью 1 дм³. Доводят до метки водой и перемешивают. Доводят значение pH элюента до 2,75 ± 0,20. После использования фильтруют раствор через мембранный фильтр пористостью 0,45 мкм (6.3).

Примечание – Концентрация элюента оказывает влияние на скорость и эффективность разделения, которое может быть выполнено при концентрациях элюента в пределах от 25 до 75 ммоль/дм³ нитрата и ацетата. При низких концентрациях получают лучшее разделение между свободным сигналом, пиками HEDTA и EDTA, тогда как при высоких концентрациях наблюдают лучшую форму DTPA пика.

5.9 Раствор нитрата железа (III)

Растворяют 5 г нонагидрата нитрата железа [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] в смеси 800 см^3 воды и 21 см^3 азотной кислоты (5.2) в мерной колбе вместимостью 1 дм^3. Доводят до метки водой и перемешивают. Хранят в пластиковой бутылке.

Примечание – Азотную кислоту добавляют для того, чтобы стабилизировать раствор и остановить замещение других хелатообразующих микроэлементов железом (III).

5.10 Хлорная кислота, раствор 2 %: доводят 29 см^3 хлорной кислоты (70 % $HClO_4$, ρ = 1,67 г/см^3) до 1 дм^3 водой.

6 Аппаратура

Используют обычное лабораторное оборудование, посуду и:

6.1 Ротационный встряхиватель

Ротационный встряхиватель с частотой вращения примерно от 35 до 45 мин$^{-1}$.

6.2 Ионный хроматограф

Ионный хроматограф, оборудованный:

a) изократическим насосом, доставляющим элюент (5.8) при скорости потока 0,5 см^3/мин;

b) нагнетательным клапаном с петлевым дозатором 50 мм^3;

c) разделительной колонкой с анионным обменом, заполненной частицами размером 10 мкм, состоящими из 2 %-ного связующего при емкости в колонке 100 мэкв субстрата *x* и алкила четвертичного аммония со среднесильной гидрофобностью.

Примечания

1 Колонка по перечислению c) не является единственно возможной. Любая разделительная колонка с анионным обменом, обеспечивающая сопоставимые емкость, гидрофобность и селективность, может быть использована.

2 В исходном состоянии колонки наблюдают некоторую чувствительность к различным анионам (нитрат, сульфат, фосфат), которая исчезает после обработки колонки избытком железа. Это может быть необходимым условием эксплуатации колонки перед проведением повторных впрысков, не менее 10, раствора железа (III) (5.9), с последующим уравновешиванием потока элюента не менее 6 ч.

3 После многочисленных впрысков, в особенности продуктов с комплексной матрицей, колонка может потерять часть своей вместимости и эффективность разделения. Вещества, такие как фенольные соединения (например, EDDHA, гуминовые кислоты), могут сильно поглощаться в частях колонки. Суспендированные и коллоидные вещества могут засорить вход колонки и нарушить течение элюента. Инструкции по очистке от производителей колонки содержат информацию по подходящей процедуре очистки колонки.

4 Впрыск нерастворенного вещества сильно уменьшает срок эксплуатации колонки. Растворы перед впрыском всегда должны быть кондиционированы и затем профильтрованы через мембранный фильтр пористостью 2 мкм;

d) постколоночным реакционным модулем подачи, подающим реактив (5.10) со скоростью потока от 0,5 до 0,6 $см^3$/мин.

Примечание – Постколоночные реактивы стабилизируют элюируемые хелаты железа (III) и подавляют сигнал некоторых возможных мешающих веществ. Для анализов образцов с простыми матрицами постколоночную реакцию можно считать излишней;

e) UV/VIS детектор с фильтром 330 нм, диапазоном измерений оптической плотности на уровне 0,1.

Примечание – Хелаты железа EDTA, HEDTA и DTPA имеют приемлемую оптическую плотность при длине волны от 250 до 350 нм. Измерение оптической плотности при длине волны 254 нм обладает большей чувствительностью, но при этом создает шумный фон, более чувствительный к помехам;

f) интегратором

6.3 Мембранные фильтры

Микромембранные фильтры, стойкие к водным растворам, пористостью соответственно 0,45 и 0,2 мкм.

7 Подготовка пробы

Готовят пробу в соответствии с EN 1482.

Примечания

1 Пробу можно также подготовить в соответствии с методом 1 директивы [1].

2 Для измельчения образца с высоким содержанием хелатообразователей не рекомендуется использовать высокоскоростную лабораторную дробилку. Удобнее использовать ступку для измельчения образца до размера частиц менее чем 1 мм.

8 Проведение анализа

8.1 Приготовление раствора образца

Взвешивают 5 г образца (m) с точностью до 1 мг в мерную колбу (V_0) вместимостью 250 см^3. Добавляют 200 см^3 воды и ставят на ротационный встряхиватель (6.1) на 1 ч. Доводят до метки водой, перемешивают и фильтруют через бумажный фильтр. При необходимости разбавляют фильтрат водой для того, чтобы получить концентрацию хелатообразователя от 0,02 до 0,2 ммоль/дм^3. Коэффициент разбавления принимают как D. Пипеткой переносят 20 см^3 раствора в мерную колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 5 см^3 раствора нитрата железа (III) (5.9), перемешивают и дают постоять 15 мин.

Примечание – Добавление железа может привести к осаждению, особенно если фосфат присутствует в растворе образца. По этой причине осадок должен отстояться, и раствор кондиционируют в течение 15 мин.

8.2 Приготовление стандартных растворов

От каждой стандартной смеси EDTA/HEDTA/DTPA концентрацией соответственно 0,05; 0,1 и 0,2 ммоль/дм^3 (5.7) пипеткой отбирают по 20 см^3 в набор

мерных стаканов вместимостью 100 см^3 каждый. Добавляют 5 см^3 раствора железа (III) (5.9), перемешивают и дают отстояться 15 мин.

8.3 Ионно-хроматографический анализ

Непосредственно перед впрыском все растворы должны быть отфильтрованы через мембранный фильтр (6.3) пористостью 0,2 мкм. Впрыскивают стандартные растворы (8.2) в хроматографическую систему (6.2). Время удерживания хелатов железа определяют в следующем порядке: HEDTA < EDTA < DTPA. Регулируют затухание на интеграторе для того, чтобы получить приблизительно 75 % диапазона измерений для пика EDTA от наиболее концентрированного стандартного раствора. Пример хроматограммы представлен в приложении В. Измеряют время удерживания и площади пиков для трех хелатообразователей. Впрыскивают раствор образца (8.1). После элюирования определяют хелатообразователь по времени удерживания и измеряют соответствующую площадь пика. Для каждого соответствующего хелатообразователя строят градуировочный график зависимости значений площади пика стандартных растворов от соответствующей концентрации C_s (моль/дм^3) хелатообразователя. Концентрацию хелатообразователя в растворе образца (моль/дм^3) определяют, используя соответствующий градуировочный график.

9 Обработка результатов

Массовую долю хелатообразователя (EDTA, HEDTA или DTPA), %, выражают как свободную кислоту в удобрении и вычисляют по формуле

$$\text{Хелатирующий агент} = \frac{C_s D M_w V_0}{10^4 m}, \quad (1)$$

где C_s – концентрация хелатообразователя в растворе образца, моль/дм^3, определяемая по градуировочному графику (8.3);

D – коэффициент разбавления (8.1);

M_w – молярная масса хелатообразователя в кислотной форме, г/моль, равная

для:

- EDTA – 292,

- HEDTA – 278,

- DTPA – 393;

V_0 – полный объем экстракта (8.1), см^3;

m – масса образца, взятого для экстракции, г.

10 Прецизионность

Результаты основаны на трех различных межлабораторных испытаниях 9 и 10 лабораторий, из которых только 5 включают в себя полный спектр испытаний [2].

Когда речь идет только о качественном анализе продукта, данные повторяемости и воспроизводимости не нужны, т. к. никаких затруднений не наблюдается.

Помимо этого, настоящий стандарт можно использовать, чтобы вычислить количество хелатообразователя при доверительной вероятности 95 %, пределы повторяемости и воспроизводимости при этом равны:

- предел повторяемости $r = 6$ %;

- предел воспроизводимости $R = 25$ %.

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;

c) результаты анализа;

d) все этапы методики, не указанные в настоящем стандарте или

рассматриваемые как необязательные, а также данные о любых отклонениях от метода настоящего стандарта, которые могли повлиять на результаты анализа.

Приложение А

(справочное)

Полные наименования хелатообразователей

EDTA — этилендиаминтетрауксусная кислота

$C_{10}H_{16}N_2O_8$ № CAS 60-00-4

HEDTA – гидроксиэтилэтилендиаминтриуксусная кислота

$C_{10}H_{18}N_2O_7$ № CAS 150-39-0

DTPA — диэтилентриаминпентауксусная кислота

$C_{14}H_{23}N_3O_{10}$ № CAS 67-43-6

EDDHA – этилендиамин-ди-(*о*-гидроксифенил) уксусная кислота

$C_{18}H_{20}N_2O_6$ № CAS 1170-02-1

EDDHMA – этилендиамин-ди-(*о*-гидрокси-*п*-метилфенил) уксусная кислота

$C_{20}H_{24}N_2O_6$ № CAS 109172-81-8

EDDHSA – этилендиамин- ди-(*о*-гидроксисульфофенил) уксусная кислота

$C_{18}H_{20}N_2O_{12}S_2$ № CAS 57368-07-7 и 642045-40-7

NTA нитрилотриуксусная кислота

$C_6H_9NO_6$ № CAS 139-13-9

CDTA – циклогексилендиаминтетрауксусная кислота

$C_{14}H_{22}N_2O_8$ № CAS 482-54-2

Приложение В

(справочное)

Хроматограмма

Хроматограмма, полученная после впрыска стандартной смеси, которая содержит 0,1 ммоль/дм³ EDTA, HEDTA и DTPA (8.2).



1 – показания оптической плотности; *2* – HEDTA; *3* – EDTA; *4* – DTPA;

5 – время в минутах

Рисунок В.1

Приложение ДА

(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочного европейского регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
EN 1482:2007 (all parts)	IDT	ГОСТ EN 1482 «Удобрения и известковые материалы. Отбор и подготовка проб» (все части)
EN ISO 3696:1995	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его принятия рекомендуется использовать перевод на русский язык европейского регионального стандарта ISO 3696:1987.

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

IDT – идентичные стандарты.

Библиография

[1] Directive 77/535/EEC 22.6.1977 on the approximation of the laws of Member States relating to methods of sampling and analysis for fertilizers. OJ N° 213 of 22.8.1977 [Директива 77/535/EEC 22.06.1977 г. О согласовании законов государств-участников о методах отбора проб и анализа проб удобрений, официальное издание № 213 от 22.08.1977 г.]

[2] 260 N 268 Technical report – Mandate M/051. Study and standardization remit assigned to CEN concerning the analytical method for chelated trace element content in fertilizers [260 № 268 Технический отчет – Приказ M/051. Изучение и сфера компетенции стандартизации, закрепленной за CEN, относительно аналитических методов определения хелатного содержания микроэлементов в удобрениях]

- J. Weiss, Handbook of Chromatography, Dionex Co, Sunnyvale, CA USA, 1986, p. 55, 71 (Дж. Вейс, Справочник по хроматографии, Dionex Co, г. Саннивейл, шт. Калифорния, США, 1986 г. с. 55, 71)

- I. Van de Gucht, Determination of chelating agents by ionchromatography, J.Chrom., Vol 671, June 1994, p. 359–365 (И. Ван де Гюхт, Определение хелатированных агентов с помощью ионной хроматографии, Дж. Хром, т. 671, июнь 1994, с. 359–365)

УДК 631.82:006.354 МКС 65.080 IDT

Ключевые слова: удобрения, определение хелатообразователей, метод ионной хроматографии, EDTA, HEDTA и DTPA

Руководитель разработки
Зам. начальника отдела 11
ФГУП «ВНИИ СМТ» И.А. Косоруков

Ответственный исполнитель
Инженер отдела 11
ФГУП «ВНИИ СМТ» А.С. Кузьмина

gost.e-ecolog.ru