ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ ISO 10304-1-2011

Качество воды
Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии
Часть 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БРОМИДОВ, ХЛОРИДОВ, ФТОРИДОВ, НИТРАТОВ, НИТРИТОВ, ФОСФАТОВ И СУЛЬФАТОВ

Якасць вады
Вызначэнне змяшчэння растворaных аніёнаў метадам вадкаснай іонаабменнай храматаграфіі
Частка 1

ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ БРАМІДАЎ, ХЛАРЫДАЎ, ФТАРЫДАЎ, НІТРАТАЎ, НІТРЫТАЎ, ФАСФАТАЎ І СУЛЬФАТАЎ

(ISO 10304-1:2007, IDT)

Издание официальное

БЗ 12-2010

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 628.1.003:543.544.14(083.74)(476) МКС 13.060.50 КП 06 IDT

Ключевые слова: качество воды, растворенные анионы, жидкостная ионообменная хроматография, отбор проб, бромиды, хлориды, фториды, нитраты, нитриты, фосфаты, сульфаты

Предисловие

Цели, основные принципы, положения по государственному регулированию и управлению в области технического нормирования и стандартизации установлены Законом Республики Беларусь «О техническом нормировании и стандартизации».

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 10 января 2011 г. № 1

3 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 10304-1:2007 Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (Качество воды. Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии. Часть 1. Определение содержания бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов).

Международный стандарт разработан подкомитетом SC 2 «Физические, химические и биохимические методы» технического комитета по стандартизации ISO/TC 147 «Качество воды» Международной организации по стандартизации (ISO).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий государственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылочные международные стандарты актуализированы.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2011

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Влияющие факторы 2
4 Сущность метода 2
5 Реактивы 2
6 Аппаратура 4
7 Отбор проб и предварительная подготовка проб 6
8 Проведение анализа 7
9 Расчет 7
10 Обработка результатов 8
11 Протокол испытания 8
Приложение А (справочное) Данные по эффективности 9
Приложение В (справочное) Проверенные влияющие факторы 13
Библиография 14

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Качество воды
Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии
Часть 1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БРОМИДОВ, ХЛОРИДОВ, ФТОРИДОВ, НИТРАТОВ, НИТРИТОВ, ФОСФАТОВ И СУЛЬФАТОВ

Якасць вады
Вызначэнне змяшчэння растворaных аніёнаў метадам вадкаснай іонаабменнай храматаграфіі
Частка 1
ВЫЗНАЧЭННЕ ЗМЯШЧЭННЯ БРАМІДАЎ, ХЛАРЫДАЎ, ФТАРЫДАЎ, НІТРАТАЎ, НІТРЫТАЎ, ФАСФАТАЎ І СУЛЬФАТАЎ

Water quality
Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions
Part 1
Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate

Дата введения 2011-07-01

ПРЕДУПРЕЖДЕНИЕ – Применять настоящий стандарт необходимо после ознакомления с требованиями установившейся лабораторной практики. Настоящий стандарт не устанавливает методов устранения всех проблем безопасности, связанных с его применением, если таковые существуют. Ответственность за соблюдение техники безопасности и охраны здоровья, а также установление соответствующих ограничений по применению настоящего стандарта несет пользователь.

ВНИМАНИЕ – Необходимо, чтобы испытания в соответствии с настоящим стандартом осуществлялись квалифицированным персоналом.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения растворенных бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов в питьевой воде, грунтовых водах, сточных водах, поверхностных водах и морской воде с помощью жидкостной ионообменной хроматографии.

Нижняя граница определения составляет ≥ 0,05 мг/л для бромидов и нитритов и ≥ 0,1 мг/л для хлоридов, фторидов, нитратов, ортофосфатов и сульфатов. Нижняя граница определения зависит от матрицы и учитываемых помех.

Рабочий диапазон можно расширить до более низких концентраций (например, ≥ 0,01 мг/л), если выполнить соответствующую предварительную обработку пробы (например, соблюдение условий для анализа микропримесей, выполнение техники предварительного концентрирования) и/или если используется ультрафиолетовый (УФ) детектор (для бромидов, нитратов и нитритов).

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для недатированных ссылок используют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний

ISO 5667-3:2003 Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Руководство по хранению и обращению с пробами воды

Издание официальное

ISO 8466-1:1990 Качество воды. Калибрование и оценка аналитических методов и определение эксплуатационных характеристик. Часть 1. Статистический метод оценки линейной калибровочной функции

ISO 8466-2:2001 Качество воды. Калибровка и оценка аналитических методов и определение эксплуатационных характеристик. Часть 2. Стратегия калибровки для нелинейных калибровочных функций второго порядка

3 Влияющие факторы

3.1 Органические кислоты

Алифатические органические кислоты, такие как моно- или дикарбоновая кислоты, могут повлиять на разделение анионов.

3.2 Сульфиты

Сульфиты могут стать причиной положительного смещения погрешности для сульфатов в результате самоокисления. В этом случае pH пробы можно довести до 10 и добавить раствор формальдегида, чтобы стабилизировать сульфиты, если необходимо.

3.3 Металлы

Рекомендуется проверить пробу на присутствие металлов (например, щелочноземельных металлов, переходных металлов, тяжелых металлов), возможно препятствующих выявлению представляющих интерес анионов, и устранить их влияние с помощью специальных катионообменников (например, используя картридж в H-форме или Na-форме).

Примечание – В зависимости от матрицы пробы применение катионообменников в H-форме может вызвать потери фторидов и нитритов.

4 Сущность метода

Пробу предварительно обрабатывают для удаления твердых частиц (см. раздел 7), сульфитов и ионов металлов. Представляющие интерес анионы (бромиды, хлориды, фториды, нитраты, нитриты, ортофосфаты и сульфаты) разделяют с помощью жидкостной хроматографии, используя ионообменную смолу в качестве неподвижной фазы, водные растворы солей слабых моно- и двуосновных кислот в качестве элюентов для изократического или градиентного элюирования (например, элюент на основе карбонатов, гидрокарбонатов, гидроксидов) (5.10). Обнаружение осуществляют с помощью детектора электропроводности (ДП).

При использовании ДП важно, чтобы элюенты имели довольно низкую проводимость. По этой причине ДП обычно комбинируют с ограничительным устройством (катионообменником), которое уменьшает электропроводность элюента и преобразовывает компоненты пробы в их соответствующие кислоты.

Примечание – УФ-детектор для данного анализа не требуется, но может использоваться для определения бромидов, нитратов или нитритов в тех случаях, если требуется большая чувствительность, и/или в том случае, если матрица неблагоприятно влияет на ДП. Если используется УФ-детектор, бромиды, нитраты и нитриты можно измерять при длине волны от λ = 200 нм до λ = 215 нм.

Проверяют разрешение пика *R*, чтобы обеспечить его соответствие требуемым условиям разделения (6.2). УФ-детектор можно использовать в сочетании с ДП. УФ-детектор измеряет поглощающую способность напрямую.

Градуировку выполняют в соответствии с ISO 8466-1 или ISO 8466-2 (см. 8.2). В отдельных случаях можно применять расширенные рабочие диапазоны (например, концентрации в двух десятичных разрядах).

Необходимо проводить контрольные опыты, чтобы проверить действенность калибровочной функции. Также могут потребоваться параллельные опыты. Применение метода добавления стандарта может потребоваться, если ожидается мешающее воздействие со стороны матрицы (8.3).

5 Реактивы

Используют реактивы только признанной аналитической чистоты. Взвешивают реактивы с точностью до ±1 % от номинальной массы, если нет иных указаний. Реактивы, перечисленные в 5.2 – 5.5, можно считать репрезентативными примерами для приготовления элюентов (5.10).

5.1 Вода, соответствующая классу 1, в соответствии с ISO 3696.

5.2 Гидрокарбонат натрия, $NaHCO_3$.

5.3 Карбонат натрия, Na_2CO_3.

5.4 Гидроксид натрия, NaOH.

5.5 Гидроксид калия, KOH.

5.6 Исходные стандартные растворы бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов, ρ = 1 000 мг/л каждый.

В продаже имеются исходные растворы отдельных анионов и смеси анионов, соответствующие требованиям технических условий. Эти растворы считаются устойчивыми в течение нескольких месяцев.

При самостоятельном приготовлении исходных растворов (см. таблицу 1) соли растворяют после соответствующей обработки.

Таблица 1 – Масса и предварительная обработка компонентов для исходных растворов

Определяемые анионы	Используемая соль [a]	Масса, г	Предварительная обработка сушкой при температуре (105 ± 5) °C в течение не менее
Бромиды	NaBr	1,287 7	6 ч
Хлориды	NaCl	1,648 4	2 ч
Фториды	NaF	2,210 0	1 ч
Нитраты	$NaNO_3$	1,370 7	24 ч
Нитриты	$NaNO_2$	1,499 8	1 ч
Ортофосфаты	KH_2PO_4	1,433 0	1 ч
Сульфаты	Na_2SO_4	1,478 6	1 ч
[a] Допускается использовать другие соли с адекватными и установленными техническими требованиями.			

5.7 Стандартные растворы бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов

5.7.1 Общие положения

В зависимости от ожидаемых концентраций готовят однокомпонентные или смешанные стандартные растворы с разными концентрациями бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов из исходных стандартных растворов (5.6). Стандартные растворы хранят в полиэтиленовых бутылях.

5.7.2 Пример смешанного стандартного раствора бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов, ρ = 10 мг/л каждый

С помощью пипетки добавляют по 1,0 мл каждого из исходных стандартных растворов (5.6) в мерную колбу объемом 100 мл и доводят до объема водой (5.1).

Растворы стабильны в течение одной недели, если хранить их в темном месте при температуре от 2 °C до 8 °C в полиэтиленовых бутылях.

5.8 Градуировочные растворы бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов

В зависимости от концентрации, ожидаемой в пробе, используют стандартный раствор (5.7.2) для приготовления, например от 5 до 10 градуировочных растворов, концентрации которых по возможности равномерно распределялись по ожидаемому рабочему диапазону.

Например, для диапазона от 0,05 до 0,5 мг/л поступают следующим образом.

С помощью пипетки разливают в серию мерных колб вместимостью 20 мл следующие объемы: 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 или 1 000 мкл стандартного раствора (5.7.2) и доводят до объема водой (5.1).

Концентрации анионов в этих градуировочных растворах составляют: 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3, 0,35, 0,4, 0,45 или 0,5 мг/л соответственно.

Готовят градуировочные растворы в день использования.

5.9 Контрольный раствор

Наполняют мерную колбу (например, колбу вместимостью 100 мл) водой (5.1).

5.10 Элюенты

5.10.1 Общие положения

Дегазируют всю воду, используемую для приготовления элюентов. Чтобы минимизировать рост бактерий или водорослей, элюенты готовят заново каждые 3 сут.

Выбор элюента зависит от выбранной колонки и детектора (например, УФ-детектора или ДП), о которых можно проконсультироваться с поставщиком хроматографической колонки. Выбранная комбинация разделительной колонки и элюента должна соответствовать требованиям к разрешению, установленным в 6.2.

Пример состава элюента в 5.10.3 касается только метода, используемого с ограничителем ДП. Тем не менее метод без ограничителя ДП (так же как и УФ-детектирование) включен в данный метод.

Выбор реактивов для обычных элюентов описывается в 5.2 – 5.5.

Примечание – Приготовление элюента из концентратов оказалось успешным.

5.10.2 Концентрат карбоната натрия/гидрокарбоната натрия

Для приготовления концентрата элюента помещают 28,6 г карбоната натрия (5.3) и 8,4 г гидрокарбоната натрия (5.2) в мерную колбу вместимостью 1 000 мл, растворяют в воде (5.1) и доводят до метки водой.

Раствор содержит 0,27 моль/л карбоната натрия и 0,1 моль/л гидрокарбоната натрия.

Этот раствор стабилен в течение нескольких месяцев, если хранится при температуре от 2 °С до 8 °С в стеклянных или полиэтиленовых бутылях.

5.10.3 Элюент карбоната натрия/гидрокарбоната натрия

Данный элюент применяется для определения анионов в соответствии с настоящим стандартом: приливают 20 мл концентрата (5.10.2) в мерную колбу вместимостью 2 000 мл и доводят до метки водой (5.1).

Раствор содержит 0,002 7 моль/л карбоната натрия и 0,001 моль/л гидрокарбоната натрия.

6 Аппаратура

Для проведения измерений используют обычное лабораторное оборудование:

6.1 Ионообменная хроматографическая система, состоящая из следующих компонентов (см. рисунок 1 и примечание к 8.3).

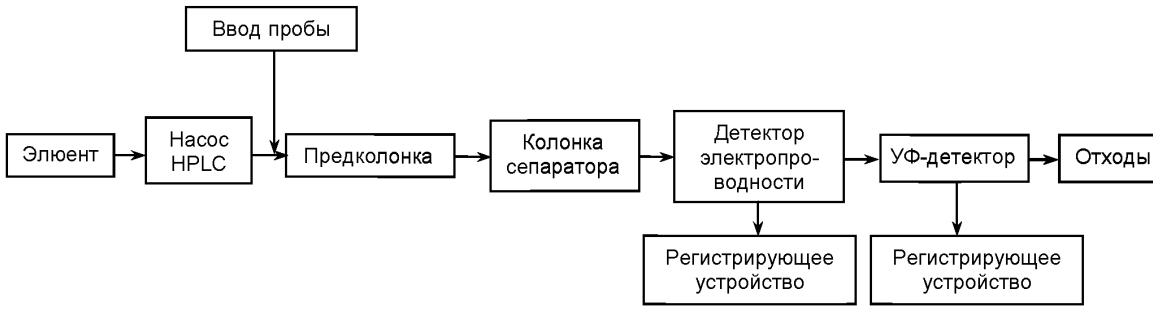


Рисунок 1 – Ионообменная хроматографическая система

6.1.1 Резервуар для элюента и установка для дегазации.

6.1.2 Насос HPLC без содержания металлов.

6.1.3 Система для ввода пробы, включая петлю для пробы различного объема (например, 0,02 мл) или автоматическое устройство для ввода пробы.

6.1.4 Разделительная колонка с установленными характеристиками разделения (6.2).

6.1.5 Детектор по электропроводности (ДП).

6.1.6 УФ-детектор, например спектрофотометр, работающий в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм, который может использоваться в сочетании с ДП или, если необходимо определить только бромиды, нитраты или нитриты, используют ДП.

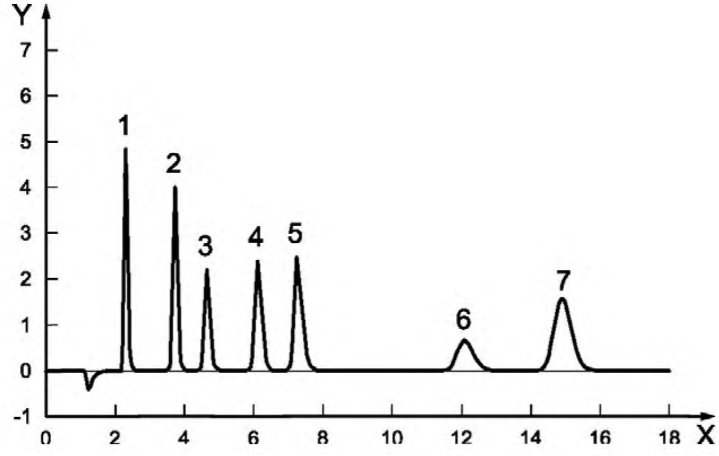
6.1.7 Регистрирующее устройство (например, компьютер с программой для сбора и оценки данных).

6.1.8 Предварительные колонки, если необходимо (см. 3.3 и примечание к 8.3).

6.2 Требования к качеству разделительной колонки

На хроматограммах проб и стандартных растворов (см. рисунок 2) разрешение пика *R* между рассматриваемым анионом и ближайшим к нему пиком не должно быть ниже 1,3 (см. формулу (1) и рисунок 3).

Условия разделения должны быть такими, чтобы возможные мешающие анионы не мешали определению представляющих интерес анионов.



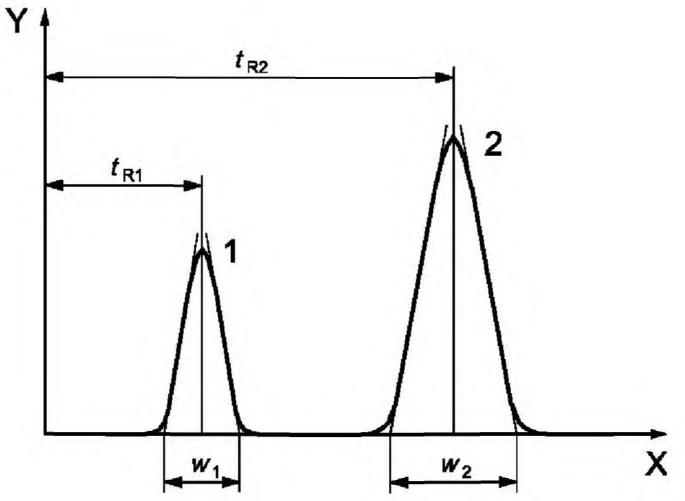
X – время удерживания t_R, мин;
Y – электропроводимость, мкСм·см$^{-1}$

Пик [a)]	**Ион**	**Концентрация, мг/л**
1	Фторид	3
2	Хлорид	5
3	Нитрит	5
4	Бромид	10
5	Нитрат	10
6	Ортофосфат	10
7	Сульфат	10

Условия	
Предколонка	Ионообменник
Колонка	Ионообменник
Элюент	2,7 ммоль/л Na_2CO_3 + 1,0 ммоль/л $NaHCO_3$
Скорость потока элюента	1,2 мл/мин
Детектор	ДП
Объем введенной пробы	25 мкл

[a] Последовательность элюирования и время удерживания t_R могут изменяться в зависимости от типа колонки и состава элюента.

Рисунок 2 – Пример хроматограммы стандартного раствора в соответствии с настоящим стандартом



X – время удерживания t_R, с;
Y – сигнал;
w – ширина пика, с;
1 – пик 1;
2 – пик 2

Рисунок 3 – Графическое представление параметров для расчета разрешения пиков *R*

Рассчитывают разрешение пиков R по формуле

$$R_{2,1} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_2 + w_1}, \quad (1)$$

где t_{R1} – время удерживания первого пика, с;
t_{R2} – время удерживания второго пика, с;
w_1 – ширина пика на оси времени первого пика, с;
w_2 – ширина пика на оси времени второго пика, с.

Примечание – Основную ширину пиков w_1 и w_2 получают при построении касательных треугольников на основании гауссовых пиков.

7 Отбор проб и предварительная подготовка проб

Для отбора проб используют чистые полиэтиленовые бутылки.
Стабилизируют пробы в соответствии с ISO 5667-3.

Примечание 1 – Бактериальная активность и адсорбция анионов на конкретном веществе может вызвать превращение анионов (например, нитратов, нитритов, ортофосфатов). Фильтрование через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм при отборе проб устраняет бактерии и мелкие частицы.

Во время транспортирования пробы хранят в темном месте при температуре от 2 °С до 8 °С.

Примечание 2 – Изменение значения pH может привести к выпадению осадка в пробе во время анализа. Выпадения осадка можно избежать путем корректировки значения pH пробы по отношению к значению pH элюента до помещения пробы в прибор.

Перед помещением пробы в анализатор ее фильтруют через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм) для удаления мелких частиц.

Необходимо предотвратить загрязнение пробы от мембраны (сполоснуть мембрану небольшим объемом пробы и отбросить первую порцию фильтрата).

Градуировочные растворы (5.8) и контрольный раствор (5.9) обрабатывают аналогично раствору пробы.

8 Проведение анализа

8.1 Общие положения

Собирают ионообменную хроматографическую систему (6.1) согласно инструкциям изготовителя.

Пропускают элюент и ждут установления стабильной базовой линии (линии отсчета).

Выполняют градуировку в соответствии с 8.2. Измеряют пробы, градуировочные растворы (5.8) и контрольный раствор (5.9) в соответствии с 8.3.

Примечание – Низкие концентрации (например, ≥ 0,01 мг/л) можно определять данным методом, но такая возможность будет ограничена окружающими условиями в лаборатории и свойствами оборудования. Качество используемой воды и реактивов влияет на точность результатов анализа. Можно использовать технику предварительного концентрирования, чтобы получить возможность определения более низких уровней концентрации.

8.2 Градуировка

При оценке аналитической системы в первый раз и через определенные интервалы в последующем устанавливают калибровочную функцию (в соответствии с ISO 8466-1 или ISO 8466-2) для измерения. Готовят градуировочные растворы в соответствии с 5.8 и разделом 7, вводят градуировочные растворы (см. 5.8 и раздел 7).

Идентифицируют пики для конкретных анионов путем сравнения времени удерживания с показателями градуировочных растворов (5.8). Отклонение времени удерживания не должно превышать ±10 % в пределах партии.

Используют полученные данные для расчета линии регрессии.

Обычно метод калибровки не ограничивается стратегией, охватывающей только одну серию концентраций в соответствии с ISO 8466-1 или ISO 8466-2. При калибровке более широкого диапазона, чем одна декада концентраций, может произойти снижение точности по сравнению с установленной в ISO 8466-1 или ISO 8466-2.

Если необходимо, выверяют установленную калибровочную функцию (например, измеряют стандартные растворы с различной концентрацией аниона в нижней и верхней трети рабочего диапазона).

8.3 Измерение

После установления калибровочной функции помещают пробу (см. раздел 7) в хроматограф и измеряют пики в соответствии с вышеописанным (8.2).

Примечание 1 – Твердые частицы и органические вещества (такие как минеральные масла, моющие средства, гумусовые кислоты) сокращают срок службы разделительной колонки. Их можно удалить, выполняя фильтрование через неполярную фазу (например, картридж).

Рекомендуется использовать предколонку не только для анализа воды с высоким содержанием органики (3.1), но также и для защиты аналитической разделительной колонки.

Примечание 2 – Можно использовать два различных типа предколонок: предколонки, содержащие такую же или аналогичную ионообменную смолу, что и в аналитической разделительной колонке, и предколонки, набитые нефункциональной смолой.

Если концентрация анализируемого вещества (аналита) превышает диапазон калибровки, разводят пробу или устанавливают отдельную калибровочную функцию для более высокого диапазона концентраций и повторяют анализ на этом диапазоне.

Если концентрация аналита не попадает в диапазон калибровки, устанавливают отдельную калибровочную функцию для более низкого диапазона концентраций и повторяют анализ на этом диапазоне.

Если ожидаются помехи со стороны матрицы, используют метод добавления стандарта, чтобы подтвердить результаты (проверяют пики путем сравнения времени удерживания пробы с добавленным стандартом и времени удерживания для исходной пробы).

Контрольный раствор (5.9) измеряют аналогично пробе.

9 Расчет

Рассчитывают массовую концентрацию анионов в растворе ρ, в микрограммах на литр или миллилитрах на литр, по площади пиков или высоте пиков в соответствии с используемой калибровочной функцией (8.2).

Принимают во внимание все действия по разбавлению.

10 Обработка результатов

Результаты округляют с точностью до двух значащих цифр.

Пример
Сульфаты (SO_4^{2-}) 51 мг/л
Нитраты (NO_3^-) 0,64 мг/л

Результаты определения нитратов, нитритов и ортофосфатов можно также выразить как NO_3-N, NO_2-N и PO_4-P.

Таблица 2 – Коэффициенты преобразования

Умножают результат для	на коэффициент преобразования	чтобы получить
NO_3^-	0,225 9	NO_3-N
NO_3-N	4,426 8	NO_3^-
NO_2^-	0,304 5	NO_2-N
NO_2^-N	3,284 6	NO_2^-
PO_4^{3-}	0,326 1	PO_4-P
PO_4-P	3,066 2	PO_4^{3-}

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать следующие сведения:
a) ссылку на настоящий стандарт;
b) идентификацию пробы воды;
c) выражение результатов согласно требованиям, изложенным в разделе 10;
d) описание предварительной обработки пробы, если она проводилась;
e) все отклонения от данного метода и условия, которые могли повлиять на результаты.

Приложение А
(справочное)

Данные по эффективности

Были проведены межлабораторные испытания, в которых приняли участие лаборатории из Австрии, Бельгии, Франции, Германии, Италии, Нидерландов и Соединенного Королевства. Разнообразие примененных приборов и других условий анализа соответствовало критериям качества, установленным для данного метода.

Описание матрицы пробы приведено в таблице А.1.

Данные по эффективности, полученные согласно ISO 5725-2, представлены в таблицах А.2 – А.8.

Коэффициенты вариации процедуры CV_{xo} (полученные по определенным калибровочным функциям аналогично ISO 8466-1) приведены в таблице А.9. Данные выведены из результатов, полученных от лабораторий, участвовавших в вышеупомянутых межлабораторных испытаниях.

Таблица А.1 – Описание матрицы пробы (М)

№	Матрица	Дата
М1	Синтетическая матрица	1986
М2	Питьевая вода	1986
М3	Питьевая вода с добавленным стандартом	1986
М4	Поверхностная вода (река Рейн)	1986
М5	Очищенные промышленные сточные воды (ХПК, О: 770 мг/л)	Март 1987
М6	Очищенные бытовые сточные воды (ХПК, О: 90 мг/л)	Март 1987
М7	Очищенные бытовые сточные воды (ХПК, О: 70 мг/л)	Март 1987
М8	Промышленные сточные воды	Октябрь 1987
М9	Бытовые сточные воды (ХПК, О: 300 мг/л; DOC, С: 47 мг/л)	Ноябрь 1987
М10	Очищенные бытовые сточные воды (проба с добавлением стандарта М9)	Ноябрь 1987
М11	Очищенные бытовые сточные воды (ХПК, О: 60 мг/л; DOC, С: 13 мг/л)	Ноябрь 1987
М12	Очищенные бытовые сточные воды (проба с добавлением стандарта М11)	Ноябрь 1987
М13	Очищенные промышленные сточные воды (ХПК, О: 400 мг/л; Cl: 3 500 мг/л)	Ноябрь 1987
М14	Очищенные промышленные сточные воды (проба с добавлением стандарта 13)	Ноябрь 1987
М15	Синтетические сточные воды с добавлением глюкозы в качестве стандарта (DOC, С: 165 мг/л)	Ноябрь 1987
М16	Синтетический стандартный раствор	Март 1989
М17	Бытовые сточные воды	Март 1989
М18	Очищенные бытовые сточные воды (ХПК, О: 550 мг/л; электропроводимость 1 100 мкСм/см)	Март 1989
М19	Синтетический стандартный раствор	Октябрь 1988
М20	Речная вода с высоким содержанием органики (река Рейн)	Октябрь 1988
М21	Речная вода (проба с добавлением стандарта М20)	Октябрь 1988
М22	Синтетическая морская вода	Октябрь 1988
М23	Сточная фильтрационная вода с высоким содержанием органических и неорганических веществ	Октябрь 1988
М24	Болотная вода. Определение в соответствии с методом IC (а также другими методами, например фотометрии) невозможно ввиду высокого загрязнения гумусовыми кислотами	Октябрь 1988

ХПК – химическое потребление кислорода;
DOC – растворенный органический углерод.

Таблица А.2 – Данные эффективности для бромидов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Синтетическая	29	109	9,2	2,00	1,97	98,6	0,129	6,5	0,08	4,0
М3	Питьевая	26	96	15,8	1,03	1,01	98,1	0,11	10,6	0,057	5,7
М5	Промышленная	9	33	0,0	–	54,9	–	7,66	14,0	1,92	3,5
М9	Бытовая	16	57	3,5	–	0,17	–	0,044	25,7	0,014	8,2
М10	Бытовая	26	95	4,2	8,17	8,32	102	0,49	5,9	0,181	2,2
М11	Бытовая	18	65	1,5	–	0,20	–	0,052	25,7	0,013	6,3
М12	Бытовая	26	98	6,1	3,20	3,19	99,6	0,156	4,9	0,087	2,7
М13	Промышленная	24	89	9,0	–	145	–	6,49	4,5	2,97	2,1
М14	Промышленная	24	92	0,0	175	172	98,7	9,88	5,7	2,85	1,7
М15	Синтетическая сточная	26	95	8,4	6,00	5,98	99,7	0,309	5,2	0,158	2,6
М16	Синтетическая	12	43	8,5	1,50	1,49	99,3	0,06	3,7	0,03	2,5
М17	Бытовая	12	44	6,4	–	0,65	–	0,04	6,1	0,03	3,8
М18	Бытовая	12	47	0,0	–	0,49	–	0,05	9,8	0,03	6,9

Пояснение символов:
l – число несодержащих выбросов отдельных аналитических значений на уровень;
n – число лабораторий после удаления выбросов;
o – процент выбросов для параллельных определений;
x_{ref} – принятое опорное значение;
$\bar{x}$ – общее среднее;
η – скорость восстановления;
s_R – среднеквадратическое отклонение воспроизводимости;
CV_R – коэффициент вариации воспроизводимости;
s_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости;
CV_r – коэффициент вариации повторяемости

Таблица А.3 – Данные эффективности для хлоридов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Синтетическая	33	122	5,4	15,0	15,4	103	0,947	6,2	0,279	1,8
М2	Питьевая	30	108	15,6	–	21,6	–	1,03	4,8	0,313	1,5
М3	Питьевая	30	111	12,6	31,6	29,9	94,7	1,44	4,8	0,580	1,9
М4	Речная	31	112	11,8	–	13,3	–	1,0	7,5	0,275	2,1
М5	Промышленная	7	27	0,0	3670	3658	99,7	122	3,3	52,5	1,4
М6	Бытовая	7	27	0,0	236	228	96,5	11,3	4,9	5,02	2,2
М7	Бытовая	7	27	0,0	404	377	93,4	11,9	3,2	3,71	1,0
М8	Промышленная	13	54	0,0	694	707	102	58,8	9,3	17,7	2,5

Пояснение символов см. в таблице А.2.

Таблица А.4 – Данные эффективности для фторидов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Синтетическая	29	104	13,3	1,00	1,03	103	0,07	6,7	0,028	2,7
М3	Питьевая	27	98	15,5	2,14	2,09	97,5	0,189	9,1	0,086	4,1

Пояснение символов см. в таблице А.2.

Таблица А.5 – Данные эффективности для нитратов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
M1	Синтетическая	31	116	15,9	25,0	25,8	103	1,3	5,1	0,403	1,6
M2	Питьевая	31	116	15,3	–	5,37	–	0,414	7,7	0,112	2,1
M3	Питьевая	35	131	3,0	15,4	14,2	92,6	2,58	18,2	0,4	2,8
M4	Речная	36	131	3,7	–	11,0	–	2,1	19,0	0,223	2,0
M5	Промышленная	9	30	14,3	2,64	3,27	124	0,761	23,3	0,143	4,4
M6	Бытовая	9	28	20,0	1,44	1,36	94,1	0,122	9,0	0,062	4,6
M7	Бытовая	9	27	22,9	2,76	2,73	99,0	0,103	3,8	0,066	2,4
M8	Промышленная	11	39	18,8	–	14,6	–	4,22	28,9	0,362	2,5
M9	Бытовая	8	31	12,9	–	0,114	–	0,05	43,8	0,013	11,4
M11	Бытовая	19	69	13,0	–	0,175	–	0,038	21,5	0,013	7,4
M12	Бытовая	25	93	11,8	3,14	3,21	102	0,122	3,8	0,071	2,2
M13	Промышленная	21	77	13,0	–	4,18	–	0,473	11,3	0,187	4,5
M14	Промышленная	22	83	4,8	34,2	34,1	99,7	2,3	6,8	0,823	2,4
M17	Бытовая	14	50	9,1	–	9,22	–	0,209	2,3	0,11	1,2
M18	Бытовая	14	55	0,0	–	3,91	–	0,106	2,7	0,06	1,5
M19	Синтетическая	9	35	2,8	17,7	17,7	99,7	0,894	5,1	0,655	3,7
M20	Речная	8	29	17,1	–	41,8	–	2,64	6,3	1,27	3,0
M21	Речная	9	34	29	54,1	51,7	95,4	2,62	5,1	0,902	1,8
M22	Морская	6	24	14,3	4,43	3,97	89,7	0,421	10,6	0,39	9,8
M23	Сточная фильт-рационная	9	35	0,0	–	46,5	–	0,249	4,8	1,27	2,7
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.6 – Данные эффективности для нитритов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
M1	Синтетическая	30	110	10,6	2,0	2,11	106	0,179	8,5	0,063	3,0
M3	Питьевая	30	107	10,1	3,77	4,19	111	0,36	8,0	0,146	3,5
M12	Бытовая	21	71	23,9	5,0	5,03	101	0,166	3,3	0,188	2,3
M13	Промышленная	11	36	5,6	–	0,88	–	0,22	25,1	0,08	9,1
M14	Промышленная	18	65	7,7	80,9	82,8	102	4,97	6,0	1,50	1,8
M17	Бытовая	11	42	2,3	–	2,83	–	0,338	12,0	0,12	4,2
M18	Бытовая	11	35	18,6	–	1,27	–	0,08	6,2	0,04	3,0
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.7 – Данные по эффективности для ортофосфатов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
M1	Синтетическая	32	117	0,0	3,0	2,7	90,0	0,838	31,0	0,228	8,4
M3	Питьевая	31	108	1,8	2,0	1,62	81,2	0,594	36,5	0,176	10,8
M6	Бытовая	7	24	11,1	6,30	7,41	117	0,89	12,1	0,35	5,5
M9	Бытовая	22	81	0,0	–	10,5	–	2,13	20,4	0,346	3,3
M10	Бытовая	23	84	4,8	16,5	16,4	99,8	1,92	11,7	0,582	3,6
M12	Бытовая	21	79	7,6	3,0	2,79	93,0	0,245	8,8	0,134	4,8
M13	Промышленная	17	61	0,0	–	4,45	–	0,843	18,9	0,241	5,4
M14	Промышленная	18	68	11,8	14,5	13,9	96,1	1,07	7,7	0,581	4,2
M15	Синтетическая сточная	21	75	17,3	7,0	6,68	95,5	0,51	7,6	0,135	2,0

Окончание таблицы А.7

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М16	Стинтетическая	12	44	6,4	6,0	6,03	101	0,253	4,2	0,06	1,1
М17	Бытовая	12	47	0,0	–	6,30	–	1,05	16,6	0,13	2,1
М18	Бытовая	12	46	2,1	–	5,21	–	0,78	14,9	0,1	2,0
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.8 – Данные эффективности для сульфатов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Синтетическая	32	118	9,2	20,0	20,0	100	0,972	4,9	0,407	2,0
М2	Питьевая	33	118	7,8	–	75,0	–	3,16	4,2	1,03	1,4
М3	Питьевая	33	121	5,5	85,0	82,2	96,6	3,98	4,8	1,3	1,6
М4	Речная	34	123	3,9	–	27,0	–	2,05	2,3	0,62	7,6
М5	Промышленная	10	39	0,0	793	792	99,8	48,3	6,1	13,9	1,8
М6	Бытовая	9	31	11,4	185	180	97,4	5,11	2,8	3,5	1,9
М7	Бытовая	9	35	0,0	92,0	89,0	96,7	3,92	4,4	1,02	1,2
М8	Промышленная	12	49	18,4	720	735	102	25,3	3,4	18,7	2,6
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.9 – Оценка характеристик эффективности в соответствии с ISO 8466-1 по коэффициенту вариации метода (CV_{X0})

Анионы	Исследованный рабочий диапазон, мг/л			CV_{X0}, %
Бромиды	от 0,1 до 1	до	от 1 до 10	от 0,6 до 3,8
Хлориды	от 0,5 до 5	до	от 5 до 50	от 0,5 до 2,5
Фториды	от 0,02 до 0,2	до	от 0,5 до 5	от 1,2 до 3,3
Нитраты	от 0,5 до 5	до	от 10 до 100	от 0,7 до 3,8
Нитриты	от 0,1 до 1	до	от 1 до 10	от 1,2 до 3,5
Ортофосфаты	от 0,5 до 5	до	от 10 до 100	от 1,3 до 3,3
Сульфаты	от 1 до 10	до	от 10 до 100	от 0,8 до 4,5

Приложение В
(справочное)

Проверенные влияющие факторы

Перекрестная чувствительность (недостаток разрешения) наблюдается редко, даже в случае больших различий концентраций между анионами. Данный метод применяется в связи с тем, что разрешение пиков не падает ниже R = 1,3 (см. 6.2, рисунок 3) между рассматриваемым аналитом и ближайшим пиком. Нижеприведенные данные проверены экспериментально для ISO 10304-1:1992 и ISO 10304-2:1995. Они предлагаются пользователю только для информации.

Таблица В.1 – Проверенные влияющие факторы

Отношение массовых концентраций растворенных ионов/мешающих ионов (ДП, если нет иных указаний)		Максимальные проверенные концентрации мешающих ионов, мг/л	
Br^-/Cl^-	1 : 500	Cl^-	500
Br^-/PO_4^{3-}	1 : 100	PO_4^{3-}	100
Br^-/NO_3^-	1 : 50	NO_3^-	100
Br^-/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
Br^-/SO_3^{2-}	1 : 50	SO_3^{2-}	Мешает всегда
Cl^-/NO_2^-	1 : 50	NO_3^-	5
Cl^-/NO_3^-	1 : 500	NO_3^-	500
Cl^-/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
F^-/Cl^-	1 : 500	Сумма всех ионов	400
NO_3^-/Br^-	1 : 100	Br^-	100
NO_3^-/Cl^-	1 : 500	Cl^-	500
NO_3^-/Cl^- (UV)	1 : 2 000	Cl^-	500
NO_3^-/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
NO_3^-/SO_4^{2-} (UV)	1 : 1 000	SO_4^{2-}	500
NO_3^-/SO_3^{2-}	1 : 50	SO_3^{2-}	Мешает всегда
NO_2^-/Cl^-	1 : 250	Cl^-	100
NO_2^-/Cl^- (UV)	1 : 10 000	Cl^-	500
NO_2^-/NO_3^-	1 : 500	NO_3^-	500
NO_2^-/PO_4^{3-}	1 : 50	PO_4^{3-}	20
NO_2^-/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
NO_2^-/SO_4^{2-}(UV)	1 : 1 000	SO_4^{2-}	500
PO_4^{3-}/Br^-	1 : 100	Br^-	100
PO_4^{3-}/Cl^-	1 : 500	Cl^-	500
PO_4^{3-}/NO_3^-	1 : 500	NO_3^-	500
PO_4^{3-}/NO_2^-	1 : 100	NO_2^-	500
PO_4^{3-}/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
PO_4^{3-}/SO_3^{2-}	1 : 50	SO_3^{2-}	Мешает всегда
SO_4^{2-}/Cl^-	1 : 500	Cl^-	500
SO_4^{2-}/NO_3^-	1 : 500	NO_3^-	400
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	1 : 50	SO_3^{2-}	Мешает всегда
SO_4^{2-}/I^-	1 : 500	I^-	–
$SO_4^{2-}/S_2O_3^{2-}$	1 : 500	$S_2O_3^{2-}$	–

Библиография

[1] ISO 5667-1 Water quality. Sampling. Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques
(Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ и методикам отбора проб)

[2] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
(Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения)

[3] HADDAD, P.R., JACKSON, P.E. Ion chromatography. Principles and applications, Elsevier, Amsterdam, 1990, 776 pp. (Journal of chromatography library, Vol. 46)
(Ионная хроматография. Принципы и применение)

[4] WEISS, J. Handbook of ion chromatography, 3rd edition, 2 volumes, Weiss T., translator, Wiley – VCH, Weinheim, 2004, 894 pp.
(Руководство по ионной хроматографии)

[5] MEYER, V.R. Errors in the area determination of incompletely resolved chromatographic peaks. *J. Chromatogr. Sci.*, 33, 1995, pp. 26 – 33
(Ошибки в области определения частично разрешенных хроматографических пиков)

[6] GRIZE, Y.-L., SCHMIDLI, H., BORN, J. Effect of integration parameters on high-performance liquid chromatographic method development and validation. *J. Chromatogr. A*, 686, 1994, pp. 1 – 10
(Эффект интеграции параметров разработки и проверки достоверности метода высокоэффективной жидкостной хроматографии)

[7] FRITZ, J.S., GJERDE, D.T. Ion chromatography, 3rd edition, Wiley–VCH, Weinheim, 2000, 254 pp.
(Ионная хроматография)

Ответственный за выпуск *В. Л. Гуревич*

Сдано в набор 28.01.2011. Подписано в печать 28.02.2011. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,09 Уч.- изд. л. 0,96 Тираж 25 экз. Заказ 407

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
ЛИ № 02330/0552843 от 08.04.2009.
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.

gost.e-ecolog.ru