ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии
Часть 1

Определение содержания бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов

СТ РК ИСО 10304-1-2009

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, IDT

Издание официальное

Комитет по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан (Госстандарт)

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 ПОДГОТОВЛЕН И ВНЕСЕН Республиканским государственным предприятием «Казахстанский институт стандартизации и сертификации» Комитета по техническому регулированию и метрологии и ТК по стандартизации № 71 в области экологической безопасности «Объекты окружающей среды. Промышленные отходы».

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Председателя Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан от «17» сентября 2009 г. № 470-од.

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 бромида, хлорида, фторида, нитрата, нитрита, фосфата и сульфата).

Степень соответствия – идентичная (IDT).

4 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ **2014 год**
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ **5 лет**

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Нормативные документы по стандартизации», а текст изменений – в ежемесячных информационных указателях «Государственные стандарты». В случае пересмотра (отмены) или замены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Государственные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Комитета по техническому регулированию и метрологии Министерства индустрии и торговли Республики Казахстан

Содержание

	Введение	IV
1	Область применения	1
2	Нормативные ссылки	1
3	Мешающие влияния	2
4	Принцип	2
5	Реактивы	3
6	Приборы и оборудования	5
7	Отбор проб и предварительная обработка проб	7
8	Методика	8
9	Вычисление	9
10	Выражение результатов	9
11	Протокол испытаний	9
	Приложение А (информационное). Данные измерений	11
	Приложение Б (информационное). Проверенные помехи	16
	Библиография	17

Введение

Пользователь должен осознавать, что для определенных проблем может понадобиться спецификация дополнительных условий, не представленных в настоящем стандарте.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии
Часть 1
Определение содержания бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов

Дата введения 2010.07.01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения растворенных бромида, хлорида, фторида, нитрата, нитрита, фосфата, и сульфата в воде жидкостной ионной хроматографией и распространяется на питьевую, поверхностную, сточную, морскую воду.

Нижний предел чувствительности составляет 0,05 мг/дм^3 для бромида и нитрита, и 0,1 мг/дм^3 – для хлорида, фторида, нитрата, ортофосфата и сульфата. Нижний предел чувствительности зависит от образца и мешающих влияний.

Рабочий диапазон можно расширить до более низких концентраций (например, до 0,01 мг/дм^3), если применяется соответствующая предварительная обработка пробы (например, условия для следового анализа, метод (техника) предварительной концентрации) и если используется ультрафиолетовый (УФ) детектор (для бромида, нитрата и нитрита).

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

СТ РК 1.9-2007 Государственная система технического регулирования Республики Казахстан. Порядок применения международных, региональных и национальных стандартов иностранных государств других нормативных документов по стандартизации в Республике Казахстан.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ИСО 3696-1987* Вода для лабораторного анализа. Технические условия и методы испытаний.

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

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

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

Издание официальное

* применяется в соответствии с СТ РК 1.9

ПРИМЕЧАНИЕ При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов и классификаторов по ежегодно издаваемому информационному указателю «Нормативные документы по стандартизации» по состоянию на текущий год и соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) документом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающий эту ссылку.

3 Мешающие влияния

3.1 Органические кислоты

Алифатические органические кислоты, такие как моно- или дикарбоновые кислоты, могут препятствовать отделению анионов.

3.2 Сульфит

Сульфит может вызвать положительное смещение для сульфата вследствие автоокисления. В этом случае, образец можно отрегулировать до pH 10 и при необходимости, добавляют раствор формальдегида для того, чтобы стабилизировать сульфит.

3.3 Металлы

Присутствие металлов (например, щелочноземельных металлов, переходных металлов, тяжелых металлов), сталкивающихся с определяемыми анионами, должно проверяться, и может быть устранено с помощью специальных катионообменников (например, картриджей фильтрующего элемента в H-форме или Na-форме).

ПРИМЕЧАНИЕ В зависимости от матрицы проб, использование катионообменников в H-форме, может привести к потерям фторида и нитрита.

4 Принцип

Пробу предварительно обрабатывают для того, чтобы удалить твердую фазу по 7, ионы сульфита и металлов, при необходимости. Определяемые анионы (бромид, хлорид, фторид, нитрат, нитрит, ортофосфат и сульфат), отделяются жидкостной хроматографией с применением анионообменной смолы в виде неподвижной среды, а водные растворы солей слабых одно- и двуосновных кислот в виде элюентов для изократического или градиентного элюирования (например, карбонатного, гидрокарбонатного, гидроксидного элюента) по 5.10. Обнаружение проводится при использовании детектора проводимости (ДП).

При использовании ДП (детекторов проводимости), важно, чтобы элюенты показывали достаточно низкую проводимость. По этой причине, ДП обычно сочетают с устройством подавления (катионообменником), который снижает проводимость элюента и преобразует образцы проб в соответствующие им кислоты.

ПРИМЕЧАНИЕ Для проведения настоящего анализа не требуется ультрафиолетовый детектор, но он может использоваться для бромида, нитрата или нитрита, если требуется более высокая чувствительность и в случае матричных помех для ДП. При его использовании, бромид, нитрат и нитрит, могут измеряться при длине волны (λ) от 200 нм до 215 нм.

Разрешающую способность (разрешение (R)), проверяют на соответствие требуемым условиям разделения по 6.2. Ультрафиолетовая область спектра может использоваться в сочетании с ДП. Ультрафиолетовая область спектра непосредственно (напрямую) измеряет абсорбцию.

Калибровка проводится, как определено в ИСО 8466-1 или ИСО 8466-2 по 8.2. В некоторых случаях, применяться расширенные рабочие диапазоны (например, две группы из десяти концентраций).

Для проверки достоверности калибровочной функции необходимо проведение контрольных экспериментов. Могут потребоваться повторные определения. Когда ожидаются мешающие влияния, может потребоваться применение метода стандартного добавления по 8.3.

5 Реактивы

Используют только химически чистые реактивы. Взвешивание реактивов проводят с точностью ± 1 % от номинальной массы, если не указаны другие требования. Реактивы, перечисленные по 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 могут считаться типичными примерами для приготовления элюентов по 5.10.

5.1 Вода, соответствующая степени чистоты 1, по ИСО 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 Основные стандартные растворы фторида, нитрата, нитрита, ортофосфата и сульфата, каждый с массовой концентрацией 1000 мг/дм^3.

Основные растворы с одним видом аниона или со смесью анионов с соответствующей и требуемой спецификацией, имеются в продаже. Настоящие растворы устойчивы в течение нескольких месяцев.

Альтернативное приготовление основных растворов в соответствии с Таблицей 1. Соли растворяют согласно ей, после соответствующей предварительной обработки.

Таблица 1 – Массовая доля и предварительная обработка основных растворов

Определяемый анион	Определяемая соль[1)]	Масса, г	Предварительная обработка высушиванием при (105 ± 5) ^{0}C не менее
Бромид	NaBr	1,2877	6 ч
Хлорид	NaCl	1,6484	2 ч
Фторид	NaF	2,2100	1 ч
Нитрат	$NaNO_3$	1,3707	24 ч
Нитрит	$NaNO_2$	1,4998	1 ч
Ортофосфат	KH_2PO_4	1,4330	1 ч
Сульфат	Na_2SO_4	1,4786	1 ч
[1)] Допускается использование альтернативных солей с требуемой спецификацией			

5.7 Стандартные растворы бромида, хлорида, фторида, нитрата, нитрита, ортофосфата и сульфата

5.7.1 Общие положения

В зависимости от ожидаемых концентраций, готовят одиночные или смешанные стандартные растворы, с концентрацией бромида, хлорида, фторида, нитрата, нитрита, фосфата, и сульфата из основного стандартного раствора по 5.6. Хранят стандартные растворы в полиэтиленовых бутылках.

5.7.2 Приготовление смешанного стандартного раствора бромида, хлорида, фторида, нитрата, нитрита, ортофосфата, и сульфата, с массовой концентрацией 10 мг/дм^3.

Пипеткой отмеривают 1,0 см^3 каждого из основных стандартных растворов по 5.6 в мерную колбу на 100 см^3 и доводят до объема водой по 5.1.

Растворы устойчивы в течение 1 недели, при хранений в полиэтиленовых бутылках в темном месте от 2 °С до 8 °С.

5.8 Калибровочные растворы бромида, хлорида, фторида, нитрата, нитрита, фосфата, и сульфата

В зависимости от концентрации, ожидаемой в пробе, используют стандартный раствор по 5.7.2 для приготовления, например от 5 до 10 калибровочных растворов, распределенных равномерно по ожидаемому рабочему диапазону.

Для диапазона от 0,05 мг/дм^3 до 0,5 мг/дм^3, делают следующие разведения: пипеткой отмеряют в мерные колбы на 20 см^3, следующие объемы: 100; 200; 300; 400; 500; 600; 700; 800; 900 и 1000 см^3 стандартного раствора по 5.7.2 и доводят до объема водой по 5.1.

Концентрации анионов в этих калибровочных растворах: 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35; 0,4; 0,45 и 0,5 мг/дм^3 соответственно.

Калибровочные растворы готовят в день их использования.

5.9 Холостая проба

Мерную колбу на 100 см^3 наполняют водой по 5.1.

5.10 Элюенты

5.10.1 Общие положения

Воду, используемую для приготовления элюента, дегазируют. Для того чтобы не допустить обсеменение бактериями или ростом водорослей, элюенты готовят через каждые три дня.

Выбор элюента зависит от выбранной колонки и детектора (например, ультрафиолетовой области спектра или проводимости). Выбранное сочетание разделительной колонки и элюента, должно соответствовать требованиям разрешающей способности по 6.2.

Пример состава элюента по 5.10.3 относится к технике ДП с подавлением. В настоящий метод включается техника ДП без подавления, а также обнаружение ультрафиолетовой областью спектра.

Выбор реагентов (реактивов) для обычных элюентов по 5.2, 5.3, 5.4, 5.5.

5.10.2 Концентрат карбоната натрия (гидрокарбоната натрия)

Для приготовления концентрата элюента: помещают 28,6 г карбоната натрия по 5.3 и 8,4 г гидрокарбоната натрия по 5.2 в мерную колбу на 1000 см^3. Растворяют в воде по 5.1 и доводят до объема водой.

Раствор содержит 0,27 моль/дм^3 карбоната натрия и 0,1 моль/дм^3 гидрокарбоната натрия.

Настоящий раствор устойчив в течение нескольких месяцев, если хранится при температуре от 2 °С до 8 °С в стеклянных или полиэтиленовых бутылках.

5.10.3 Элюент карбоната натрия (гидрокарбоната натрия)

Элюент применяется для определения анионов в соответствии с настоящим стандартом: пипеткой отмеряют 20 см^3 концентрата по 5.10.2 в мерную колбу на 2000 см^3 и доводят до объема водой по 5.1.

Раствор содержит 0,0027 моль/дм^3 карбоната натрия 0,001 моль/дм^3 гидрокарбоната натрия.

6 Приборы и оборудование

6.1 Ионная хроматографическая система. Она состоит из следующих компонентов в соответствии с Рисунком 1.

6.1.1 Емкость (резервуар) для элюента и дегазационная установка.

6.1.2 Не содержащий металла, насос НВЖХ (насос для высокоэффективной жидкостной хроматографии).

6.1.3 Система ввода пробы, включающая в себя испытательный трубопровод пробы соответствующего объема (например, 0,02 $см^3$) или устройство автоматического пробозаборника.

6.1.4 Разделительная колонка, с установленными (заданными) разделительными характеристиками по 6.2.

6.1.5 Детектор проводимости (ДП).

6.1.6 Детектор ультрафиолетовой области спектра (УФ), например, спектрофотометр, функционирующий в диапазоне длины волны от 190 нм до 400 нм, добавочно используемый в сочетании с детектором проводимости или в качестве альтернативы, при определении бромида, нитрата или нитрита.

6.1.7 Записывающее устройство (компьютер с программным обеспечением для сбора и оценки данных).

6.1.8 Форколонки (при необходимости) по 3.3.

6.1.9 Весы аналитические высокого класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,001 г, по ГОСТ 24104;

6.1.10 Секундомер с ценой деления 0,2 с;

6.1.11 pH-метр, с диапазоном измерения преобразователя (в режиме измерения активности от минус 1,0 до 19,99 единиц, pX).

ПРИМЕЧАНИЕ Допускается использовать аппаратуру имеющую аналогичные метрологические характеристики или выше.

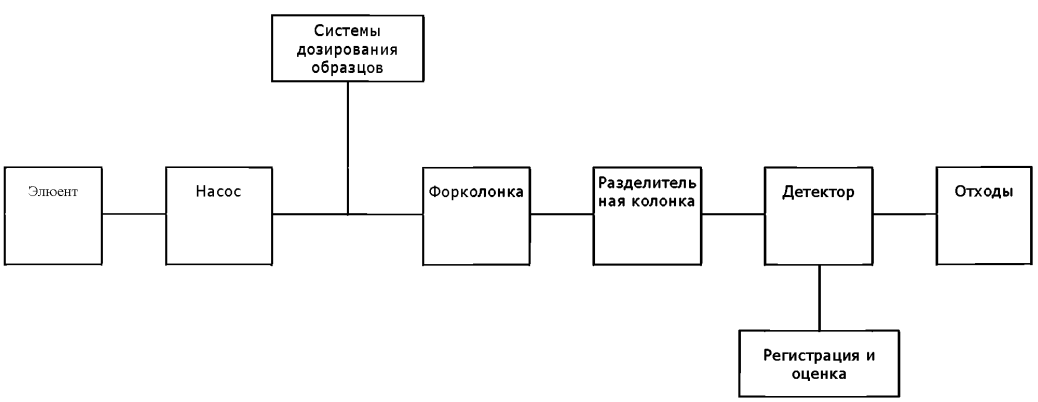


Рисунок 1-Схема системы ионной хроматографии

6.2 Требования к качеству разделительной колонки

В хроматограммах проб и стандартных растворов в соответствии с Рисунком 2, разрешение пика (R), между определяемым анионом, и его ближайшим пиком, не опускающимся ниже 1,3 по Формуле (1) и Рисунку 3.

Условия разделения должны быть такими, чтобы возможные мешающие (интерферирующие) анионы не интерферировали с определяемыми анионами (не мешали анионам).

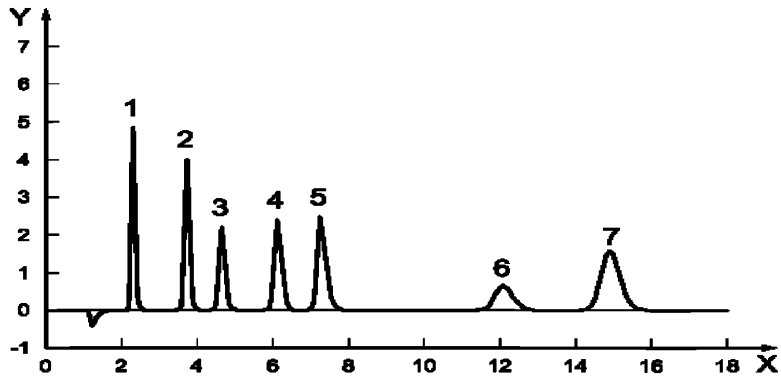


Рисунок 2 – Пример хроматограммы стандартного раствора

где X – время удержания (t_R), мин;
Y – проводимость, См.

Пик	Ион	Концентрация, мг/дм^3
1	Фторид	3
2	Хлорид	5
3	Нитрит	5
4	Бромид	10
5	Нитрат	10
6	Ортофосфат	10
7	Сульфат	10

Условия измерения:

Форколонка	Ионообменник
Колонка	Ионообменник
Элюент	2,7 ммоль/дм^3 Na_2CO_3 + 1,0 ммоль $NaHCO_3$
Скорость потока элюента	1,2 см^3/мин
Обнаружение	ДП
Вводимый объем	25 см^3

ПРИМЕЧАНИЕ 1 Последовательность элюирования и время удерживания (t_R) могут варьироваться, в зависимости от вида колонки и состава элюента.

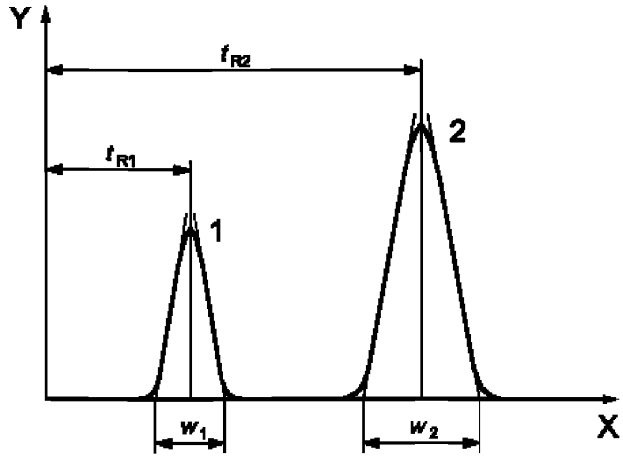


Рисунок 3 – Графическое представление параметров для расчета разрешения пика, (R)

где X - время удержания, t_R, с;
Y - сигнал;
W - ширина пика, с;
1 - пик 1;
2 - пик 2.

Вычисляют разрешение пика (R), по Формуле (1):

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

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

ПРИМЕЧАНИЕ 2 Ширину основных пиков w_1 и w_1, получают построением равнобедренного треугольника над Гауссовыми пиками.

7 Отбор проб и предварительная обработка проб

Отбор проб производят по ИСО 5667-3.
Для отбора проб используют чистые полиэтиленовые емкости.
При транспортировке пробы хранят в темном месте при температуре от 2 °С до 8 °С.

ПРИМЕЧАНИЕ Изменение значений pH может привести к образованию осадка в пробе во время анализа. Образование осадка, возможно избежать регулированием pH пробы до pH элюента перед введением.

Перед введением в анализатор, образец профильтровывают через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм) для удаления любых твердых частиц и бактерий, при необходимости.

Предотвращают возможное загрязнение образца от мембраны (ополаскивают мембрану небольшим объемом образца и сливают первую часть фильтрата).

Калибровочные растворы и бесцветный (холостой раствор) обрабатывают таким же способом, что и растворы образцов.

8 Методика

8.1 Общие положения

Ионную хроматографическую систему по 6.1 устанавливают в соответствии с инструкциями производителя.

Пропускают элюент и ожидают получения устойчивых исходных данных.

Осуществляют калибровку по 8.2. Проводят измерение образцов, калибровочного по 5.8 и холостого раствора по 8.3.

ПРИМЕЧАНИЕ Настоящим методом определяются низкие концентрации (например, более 0,01 мг/дм^3), но эта возможность ограничивается условиями среды лаборатории и оборудованием. Также качество воды и используемых реактивов будет влиять на точность результатов анализа. Для достижения нижних пределов применения, может использоваться техника предварительной концентрации.

8.2 Калибровка

Когда аналитическая система (система анализа) оценивается в первый раз и затем через определенные промежутки времени, для проведения измерения устанавливают калибровочную функцию в соответствии с ИСО 8466-1 (ИСО 8466-2). Ниже приведен пример.

Калибровочные растворы готовят, по 5.8 и 7.

Вводят калибровочные растворы по 5.8 и 7.

Идентифицируют пики для конкретных анионов сравнением их времени удерживания со временем удерживания калибровочных растворов по 5.8. Отклонение времени удерживания не должно превышать (± 10) % в пределах серии.

Используют полученные данные для вычисления линии регрессии.

Метод калибровки не ограничивается методикой калибровки, охватывающей единственную группу из десяти концентраций, в соответствии с ИСО 8466-1 (ИСО 8466-2). Когда осуществляют калибровку в большем диапазоне, чем одна группа из десяти концентраций, может произойти потеря точности, по сравнению с той, которая установлена в ИСО 8466-1 (ИСО 8466-2).

При необходимости регулируют установленную калибровочную функцию (измеряют стандартные растворы различных анионных концентраций в нижней и верхней трети рабочего диапазона).

8.3 Измерение

После установления калибровочной функции, вводят пробу по 7 в хроматограмму и измеряют пики по 8.2.

ПРИМЕЧАНИЕ Твердые частицы и органические соединения (такие как минеральные масла, моющие вещества и гуминовые кислоты) сокращают срок службы разделительной колонки. Они могут быть отделены фильтрацией через неполярную фазу (например, картридж).

Использование предварительной колонки рекомендуется не только для анализов воды, с высокой концентрацией органических веществ по 3.1, но также для защиты аналитической разделительной колонки.

ПРИМЕЧАНИЕ Могут быть использованы два различных вида предварительных колонок: колонки, содержащие одинаковое или схожее смолистое вещество, как и аналитическая разделительная колонка, и колонки, упакованные макропористым полимером.

Если концентрация анализируемого вещества, превышает диапазон калибровки, образец разбавляют или устанавливают отдельную калибровочную функцию для более высокого рабочего диапазона, и заново анализируют его.

Если концентрация анализируемого вещества, не достигает диапазона калибровки, устанавливают отдельную калибровочную функцию для более низкого рабочего диапазона, и заново анализируют, при необходимости.

Если ожидаются интерференции (мешающие влияния), используют метод стандартного добавления для подтверждения результатов (пики проверяют сравнением времени удерживания обогащенной пробы со временем удерживания исходной пробы).

Холостой раствор по 5.9 измеряют тем же способом, что и пробу.

9 Вычисление

Вычисляют массовую концентрацию (ρ), в мкг/дм^3 или в мг/дм^3 анионов в растворе, используя площади пиков или высоту пиков в соответствии с используемой калибровочной функцией по 8.2.

Принимают во внимание все этапы разбавления.

10 Выражение результатов

Результат выражают в виде двух значащих цифр.

ПРИМЕР: Сульфат (SO_4^{2-}) 51 мг/дм^3;
Нитрат (NO_3^-) 0,64 мг/ дм^3.

Результаты нитрата, нитрита и ортофосфата также могут быть выражены в виде: NO_3^-N, NO_2^-N и PO_4^-P.

Таблица 2 – Коэффициенты пересчета

Определяемые анионы	Коэффициент пересчета	Для данных
NO_3^-	0,2259	NO_3^-N
NO_3^-N	4,4268	NO_3^-
NO_2^-	0,3045	NO_2^-N
NO_2^-N	3,2846	NO_2^-
PO_4^{3-}	0,3261	PO_4-P
PO_4^-P	3,0662	PO_4^{3-}

11 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) ссылку на настоящий стандарт;

б) наименование (обозначение) образца воды;

в) выражение результатов по 10;

г) описание предварительной обработки пробы, при необходимости;

д) любое отклонение от настоящего метода и сообщения об обстоятельствах, которые могли повлиять на результаты.

Приложение А
(информационное)

Данные измерений

Межлабораторные испытания проводились в лабораториях Австрии, Бельгии, Франции, Германии, Италии, Нидерланд и Объединенного Королевства.

Описание образцов по Таблице А.1.

Данные измерений в соответствии с ИСО 5725-2, представлены в таблицах А.2 – А.8.

Коэффициенты вариаций процедуры CV_{xo} (полученные из определенных калибровочных функций, аналогичных ИСО 8466-1), перечислены в таблице А.9. Данные представлены лабораториями, принимающими участие в вышеупомянутых межлабораторных испытаниях.

Таблица А.1 – Описание образцов проб (М)

№	Образец	Дата
М1	Синтетический продукт	1986
М2	Питьевая вода	1986
М3	Обогащенная питьевая вода	1986
М4	Поверхностная вода (река Рейн)	1986
М5	Очищенные промышленные сточные воды (ХПК, О (кислород): 770 мг/дм^3)	Март 1987
М6	Очищенные коммунально-бытовые сточные воды (COD, О: 90 мг/дм^3)	Март 1987
М7	Очищенные коммунально-бытовые сточные воды (ХПК, О: 90 мг/дм^3)	Март 1987
М8	Промышленные сточные воды	Октябрь 1987
М9	Коммунально-бытовые сточные воды (ХПК, О: 300 мг/дм^3; РОУ, С: 47 мг/ дм^3))	Ноябрь 1987
М10	Очищенные коммунально-бытовые сточные воды (меченый образец М 9)	Ноябрь 1987
М11	Очищенные коммунально-бытовые сточные воды (ХПК, О: 60 мг/дм^3; РОУ, С: 13 мг/дм^3)	Ноябрь 1987
М12	Очищенные коммунально-бытовые сточные воды (обогащенный образец М11)	Ноябрь 1987
М13	Очищенные промышленные сточные воды (ХПК, О: 400 мг /дм^3, Cl: 3500 мг/дм^3)	Ноябрь 1987
М14	Очищенные промышленные сточные воды (обогащенный образец 13)	Ноябрь 1987
М15	Синтетические сточные воды, обогащенные глюкозой (РОУ, С: 165 мг/дм^3)	Ноябрь 1987
М16	Синтетический стандартный раствор	Март 1989
М17	Коммунально-бытовые сточные воды	Март 1989
М18	Очищенные коммунально-бытовые сточные воды (ХПК, О: 550 мг/дм^3; электропроводимость 1100 См	Март 1989

Продолжение таблицы А.1

М19	Синтетический стандартный раствор	Октябрь 1988
М20	Речная вода с высокой нагрузкой по органическим веществам (река Рейн)	Октябрь 1988
М21	Речная вода (обогащенный образец М 20)	Октябрь 1988
М22	Синтетическая морская вода	Октябрь 1988
М23	Просачивание (фильтрат) воды из свалки отбросов с высокой нагрузкой по органическим и неорганическим веществам	Октябрь 1988
М24	Болотная вода. Определение в соответствии с методом ионной хроматографии (а также в соответствии с другими методами, например, фотометрии), не представлялось возможным из-за высокой нагрузки гуминовыми кислотами.	Октябрь 1988
ХПК: химически потребляемый кислород РОУ: растворенный органический углерод		

Таблица А.2 - Данные измерений для бромида

Проба	**Образец**	***l***	***n***	***o*** **%**	x_{ref} **мг/дм^3**	$\bar{\bar{x}}$ **мг/дм^3**	η **%**	s_R **мг/дм^3**	CV_R **%**	s_r **мг/дм^3**	CV_r **%**
М1	Синтетическая	29	109	9,2	2,00	1,97	98,6	0,129	6,5	0,08	4,0
М3	Питьевая вода	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	Коммунально-бытовая	16	57	3,5	-	0,17	-	0,044	25,7	0,014	8,2
М10	Коммунально-бытовая	26	95	4,2	8,17	8,32	102	0,49	5,9	0,181	2,2
М11	Коммунально-бытовая	18	65	1,5	-	0,20	-	0,052	25,7	0,013	6,3
М12	Коммунально-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	Синтетические сточные воды	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	Коммунально-бытовая	12	44	6,4	-	0,65	-	0,04	6,1	0,03	3,8
М18	Коммунально-бытовая	12	47	0,0	-	0,49	-	0,05	9,8	0,03	6,9

Обозначение символов

l – число индивидуальных аналитических (расчетных) значений без отклоняющихся (резко выделяющихся) значений на уровень;

n – число лабораторий после устранения отклоняющегося значения;

o – процентное количество отклоняющихся значений, полученных из повторных определений;

x_{ref} – принятое ссылочное (справочное) значение;

$\bar{\bar{x}}$ - общее среднее;

η - скорость возврата (восстановления);

s_R – стандартное отклонение воспроизводимости;

CV_R – коэффициент варианта (модификации) воспроизводимости;

s_r – стандартное отклонение повторяемости;

CV_r – коэффициент варианта повторяемости.

Таблица А.3 - Данные измерений для хлорида

Проба	Образец	l	n	o %	x_{ref} мг/дм^3	$\bar{\bar{x}}$ мг/дм^3	η %	s_R мг/дм^3	CV_R %	s_r мг/дм^3	CV_r %
М1	Синтетическая	33	122	5,4	15,0	15,4	103	0,947	6,2	0,279	1,8
М2	Питьевая вода	30	108	15,6	-	21,6	-	1,03	4,8	0,313	1,5
М3	Питьевая вода	30	111	12,6	31,6	29,9	94,7	1,44	4,8	0,580	1,9
М4	Речная вода	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	Коммунально-бытовая	7	27	0,0	236	228	96,5	11,3	4,9	5,02	2,2
М7	Коммунально-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
Определение символов смотреть в таблице А.2											

Таблица А.4 - Данные измерений для хлорида

Проба	Образец	l	n	o %	x_{ref} мг/дм^3	$\bar{\bar{x}}$ мг/дм^3	η %	s_R мг/дм^3	CV_R %	s_r мг/дм^3	CV_r %
М1	Синтетическая	29	104	13,3	1,00	1,03	103	0,07	6,7	0,028	2,7
М3	Питьевая вода	27	98	15,5	2,14	2,09	97,5	0,189	9,1	0,086	4,1
Определение символов смотреть в таблице А.2											

Таблица А.5 - Данные измерений для бромида

Проба	Образец	l	n	o %	x_{ref} мг/дм^3	$\bar{\bar{x}}$ мг/дм^3	η %	s_R мг/дм^3	CV_R %	s_r мг/дм^3	CV_r %
М1	Синтетическая	31	116	15,9	25,0	25,8	103	1,3	5,1	0,403	1,6
М2	Питьевая вода	31	116	15,3	-	5,37	-	0,414	7,7	0,112	2,1
М3	Питьевая вода	35	131	3,0	15,4	14,2	92,6	2,58	18,2	0,4	2,8
М4	Речная вода	36	131	3,7	-	11,0	-	2,1	19,0	0,223	2,0
М5	Промышленная	9	30	14,3	2,64	3,27	124	0,761	23,3	0,143	4,4
М6	Коммунально-бытовая	9	28	20,0	1,44	1,36	94,1	0,122	9,0	0,062	4,6
М7	Коммунально-бытовая	9	27	22,9	2,76	2,73	99,0	0,103	3,8	0,066	2,4
М8	Промышленная	11	39	18,8	-	14,6	-	4,22	28,9	0,362	2,5
М9	Коммунально-бытовая	8	31	12,9	-	0,114	-	0,05	43,8	0,013	11,4
М11	Коммунально-бытовая	19	69	13,0	-	0,175	-	0,038	21,5	0,013	7,4
М12	Коммунально-бытовая	25	93	11,8	3,14	3,21	102	0,122	3,8	0,071	2,2
М13	Промышленная	21	77	13,0	-	4,18	-	0,473	11,3	0,187	4,5
М14	Промышленная	22	83	4,8	34,2	34,1	99,7	2,3	6,8	0,823	2,4

Продолжение таблицы А.5

М17	Коммунально-бытовая	14	50	9,1	-	9,22	-	0,209	2,3	0,11	1,2
М18	Коммунально-бытовая	14	55	0,0	-	3,91	-	0,106	2,7	0,06	1,5
М19	Синтетическая	9	35	2,8	17,7	17,7	99,7	0,894	5,1	0,655	3,7
М20	Речная вода	8	29	17,1	-	41,8	-	2,64	6,3	1,27	3,0
М21	Речная вода	9	34	29	54,1	51,7	95,4	2,62	5,1	0,902	1,8
М22	Морская вода	6	24	14,3	4,43	3,97	89,7	0,421	10,6	0,39	9,8
М23	Просачивание (фильтрат) воды из свалки отбросов	9	35	0,0	-	46,5	-	0,249	4,8	1,27	2,7
Определение символов смотреть в таблице А.2											

Таблица А.6 - Данные измерений для нитрита

Проба	**Образец**	***l***	***n***	***o*** **%**	x_{ref} **мг/дм^3**	$\bar{\bar{x}}$ **мг/дм^3**	η **%**	s_R **мг/дм^3**	CV_R **%**	s_r **мг/дм^3**	CV_r **%**
М1	Синтетическая	30	110	10,6	2,0	2,11	106	0,179	8,5	0,063	3,0
М3	Питьевая вода	30	107	10,1	3,77	4,19	111	0,36	8,0	0,146	3,5
М12	Коммунально-бытовая	21	71	23,9	5,0	5,03	101	0,166	3,3	0,188	2,3
М13	Промышленная	11	36	5,6	-	0,88	-	0,22	25,1	0,08	9,1
М14	Промышленная	18	65	7,7	80,9	82,8	102	4,97	6,0	1,50	1,8
М17	Коммунально-бытовая	11	42	2,3	-	2,83	-	0,338	12,0	0,12	4,2
М18	Коммунально-бытовая	11	35	18,6	-	1,27	-	0,08	6,2	0,04	3,0
Определение символов смотреть в таблице А.2											

Таблица А.7 - Данные измерений для ортофосфата

Проба	**Образец**	***l***	***n***	***o*** **%**	x_{ref} **мг/дм^3**	$\bar{\bar{x}}$ **мг/дм^3**	η **%**	s_R **мг/дм^3**	CV_R **%**	s_r **мг/дм^3**	CV_r **%**
М1	Синтетическая	32	117	0,0	3,0	2,7	90,0	0,838	31,0	0,228	8,4
М3	Питьевая вода	31	108	1,8	2,0	1,62	81,2	0,594	36,5	0,176	10,8
М6	Коммунально-бытовая	7	24	11,1	6,30	7,41	117	0,89	12,1	0,35	5,5
М9	Коммунально-бытовая	22	81	0,0	-	10,5	-	2,13	20,4	0,346	3,3
М10	Коммунально-бытовая	23	84	4,8	16,5	16,4	99,8	1,92	11,7	0,582	3,6
М12	Коммунально-бытовая	21	79	7,6	3,0	2,79	93,0	0,245	8,8	0,134	4,8
М13	Промышленная	17	61	0,0	-	4,45	-	0,843	18,9	0,241	5,4

Продолжение таблицы А.5

М14	Промышленная	18	68	11,8	14,5	13,9	96,1	1,07	7,7	0,581	4,2
М15	Синтетические сточные воды	21	75	17,3	7,0	6,68	95,5	0,51	7,6	0,135	2,0
М16	Синтетическая	12	44	6,4	6,0	6,03	101	0,253	4,2	0,06	1,1
М17	Коммунально-бытовая	12	47	0,0	-	6,30	-	1,05	16,6	0,13	2,1
М18	Коммунально-бытовая	12	46	2,1	-	5,21	-	0,78	14,9	0,1	2,0
Определение символов смотреть в таблице А.2											

Таблица А.8 - Данные измерений для сульфата

Проба	**Образец**	***l***	***n***	***o*** **%**	x_{ref} **мг/дм^3**	$\bar{\bar{x}}$ **мг/дм^3**	η **%**	s_R **мг/дм^3**	CV_R **%**	s_r **мг/дм^3**	CV_r **%**
М1	Синтетическая	32	118	9,2	20,0	20,0	100	0,972	4,9	0,407	2,0
М2	Питьевая вода	33	118	7,8	-	75,0	-	3,16	4,2	1,03	1,4
М3	Питьевая вода	33	121	5,5	85,0	82,2	96,6	3,98	4,8	1,3	1,6
М4	Речная вода	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	Коммунально-бытовая	9	31	11,4	185	180	97,4	5,11	2,8	3,5	1,9
М7	Коммунально-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
Определение символов смотреть в таблице А.2											

Таблица А.9 – Оценка рабочих характеристик, как определено в ИСО 8466-1, обозначенная коэффициентом вариаций процедуры (CV_{xo})

Анион	**Изучаемый рабочий диапазон мг/дм^3**			**CV_{xo} %**
Бромид	0,1 - 1	до	1 - 10	0,6 – 3,8
Хлорид	0,5 - 5	до	5 - 10	0,5 – 2,5
Фторид	0,02 – 0,2	до	0,5 - 5	1,2 – 3,3
Нитрат	0,5 - 5	до	10 - 100	0,7 – 3,8
Нитрит	0,1 - 1	до	1 - 10	1,2 – 3,5
Ортофосфат	0,5 - 5	до	10 - 100	1,3 – 3,3
Сульфат	1 - 10	до	10 - 100	0,8 – 4,5

Приложение Б
(информационное)

Проверенные помехи

Поперечная чувствительность (недостаток разрешения) наблюдается редко, даже в случае большой разницы в концентрации между анионами. Настоящий метод применяется до тех пор пока разрешение, R пика не падает ниже 1,3 по 6.2 и Рисунку (3) между анализируемым веществом, представляющим интерес и ближайшим пиком. Нижеследующие данные проверены экспериментально для настоящего стандарта и ИСО 10304:1995. Они представлены для пользователя только в качестве информации.

Таблица 2 - Проверенные помехи

Коэффициент массовой концентрации иона (интерферирующий ион)		Максимально допустимая абсолютная концентрация интерферирующих ионов, мг/дм^3	
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		
Cl^- / NO_2^-	1:50	NO_2^-	5
Cl^- / NO_3^-	1:500	NO_3^-	500
Cl^- / SO_4^{2-}	1:500	SO_4^{2-}	500
NO_3^- / Br^-	1:100	Br^-	100
NO_3^- / Cl^-	1:500 (ДП) 1:2000 (УФ)	Cl^-	500
NO_3^- / SO_4^{2-}	1:500 (ДП) 1:1000 (УФ)	SO_4^{2-}	500
NO_3^- / SO_3^{2-}	1:50	SO_3^{2-}	500
NO_2^- / Cl^-	1:250 (ДП) 1:10000 (УФ)	Cl^- (ДП) Cl^- (ДП)	100 500
NO_2^- / PO_4^{3-}	1:50	PO_4^{3-}	20
NO_2^- / NO_3^-	1:500	NO_3^-	500
NO_2^- / SO_4^{2-}	1:500 (ДП) 1:10000 (УФ)	SO_3^{2-} SO_4^{2-}	500 500
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^-	400
PO_4^{3-}/ NO_2^-	1:100	NO_2^-	100
PO_4^{3-}/ SO_4^{2-}	1:500	SO_3^{2-}	500
PO_4^{3-}/ SO_3^{2-}	1:50		
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_4^{2-} / $S_2O_3^{2-}$	1:500		
SO_4^{2-} / I^-	1:500		

Библиография

[1] ГОСТ ИСО 5725-1:1994 Точность (правдивость и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

[2] ГОСТ ИСО 5725-2, Точность (правдивость и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

УДК 628.16:006.35 **МКС 13.060**

Ключевые слова: жидкостная ионообменная хроматография, элюент, концентрат, разделение ионов.

gost.e-ecolog.ru