ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии
Часть 3
Определение содержания хроматов, йодидов, сульфитов, тиоцианатов и тиосульфатов

СТ РК 1881-3-2009
(ИСО 10304-3:1997, NEQ)

Издание официальное

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

Астана

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН 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 учитывает требования международного стандарта ISO 10304-3:1997 Water quality – Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions – Part 3: Determination of chromate, iodide, sulfite, thiocyanate and thiosulfate. (Качество воды. Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии. Часть 3. Определение хроматов, йодидов, сульфитов, тиоцианатов и тиосульфатов).

Степень соответствия - неэквивалентная (NEQ).

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

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Сущность метода	2
4 Требования к выполнению измерений	3
5 Аппаратура, материалы и реактивы	3
6 Определение йодида, тиоцианата и тиосульфата	4
7 Определение сульфита	10
8 Определение хромата	13
9 Контроль точности измерений	14
10 Внутрилабораторные испытания	14
Приложение А (информационное)	15
Приложение Б (информационное)	17

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии
Часть 3
Определение содержания хроматов, йодидов, сульфитов, тиоцианатов и тиосульфатов

Дата введения 2010-07-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения хроматов, йодидов, сульфитов, тиоцианатов и тиосульфатов из растворенных анионов в водном растворе методом жидкостной ионообменной хроматографии.

Соответствующая предварительная обработка образца (например, разбавление) и применение детектора проводимости (далее ДП), УФ-детектора или амперометрического детектора (далее АД) используется при рабочих диапазонах, приведенных в Таблице 1.

Таблица 1-Рабочие диапазоны

Анион	Диапазон измерений	Детектор
Хромат (CrO_4)	0,05-50 мг/дм^3	УФ (λ=365 нм)
Йодид (I)	0,1- 50 мг/дм^3	ДП или УФ (λ=205-236 нм), АД (0,7-1,1 В)
Сульфит (SO_3)	0,1-50 мг/дм^3 0,5-50 мг/дм^3	ДП или УФ (λ=205-220 нм)
Тиоцианат (SCN)	0,1-50 мг/дм^3	ДП или УФ (λ=205-220 нм) АД (0,7-1,1 В)
Тиосульфат (S_2O_3)	0,1-50 мг/дм^3	ДП или УФ (λ=205-220 нм) АД (0,7-1,1 В)
ПРИМЕЧАНИЕ Рабочий диапазон ограничен обменной способностью колонок. При необходимости допускается растворить образец в рабочем диапазоне.		

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные нормативные документы:

СТ РК 1174-2003 ССБТ Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

СТ РК ГОСТ Р 51592-2003 Вода. Общие требования к отбору проб.

ГОСТ 8.395-1980 Нормальные условия измерений при поверке. Общие требования.

Издание официальное

ГОСТ 12.1.004-1991 ССБТ. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.005-1991 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.

ГОСТ 12.1.009-1983 ССБТ. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 12.1.019-1979 ССБТ. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 1770-1974 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 2603-1979 Реактивы. Ацетон. Технические условия.

ГОСТ 4328-1977 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4530-1976 Реактивы. Кислота фталевая. Технические условия.

ГОСТ 6259-1975 Реактивы. Глицерин. Технические условия.

ГОСТ 6709-1972 Вода дистиллированная. Технические условия.

ГОСТ 6995-1977 Реактивы. Метанол – яд. Технические условия.

ГОСТ 8595-1983 Лития гидроокись техническая. Технические условия.

ГОСТ 9656-1975 Реактивы. Кислота борная. Технические условия.

ГОСТ 10873-1973 Аммоний сернокислый (сульфат аммония) очищенный. Технические условия.

ГОСТ 11841-1976 Реактивы. Алюминия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 27068-1986 Реактивы. Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия.

ГОСТ 29230-1991 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 4. Пипетки выдувные.

ГОСТ ИСО 5725-1-2003. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Основные положения и определения.

ГОСТ ИСО 5725-2-2003. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.

3 Сущность метода

3.1 Для разделения ионов применяют жидкостную хроматографию с использованием разделительных колонок. Теплообменник с низкой емкостью аниона используется в качестве стационарной фазы, а водные растворы солей слабой одноосновной и двухосновной кислот - как подвижные фазы.

3.2 Добавление к элюенту 4-гидроокиси бензонитрила или органического растворителя ускоряет элюирование и уменьшает хвостовые эффекты. Данный эффект необходим для анализа более сильных поляризуемых ионов йодида, тиоцианата и тиосульфата.

3.3 Обнаружение проводят с помощью детекторов: ДП, УФ и АД.

3.3.1 При использовании детекторов проводимости необходимо, чтобы элюенты имели достаточно низкую проводимость. Поэтому детекторы проводимости часто сочетаются с устройствами подавления (катионообменниками), которые позволяют уменьшить проводимость элюентов и обеспечить преобразование проверяемых видов в соответствующие им кислоты.

3.3.2 УФ-детектор замеряет или непосредственно адсорбцию (Таблицу 1), или, при анионах, которые являются прозрачными в УФ-диапазоне, снижение фоновой адсорбции,

вызванной УФ-поглощающим элюентом (косвенное измерение). Если используется косвенное УФ-обнаружение, то замер длины волн зависит от состава элюента.

3.3.3 Амперометрические датчики измеряют количество тока, выделившегося при окислении анионов. Напряжение окисления, требуемое для рассматриваемых анионов зависит от значения pH элюента.

3.4 Перед определением концентрации соответствующих анионов необходима калибровка. В отдельных случаях требуется калибровка с применением стандартного образца.

4 Требования к выполнению измерений

4.1 Условия безопасного проведения работ

4.1.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.005.

4.1.2 Электробезопасность при работе с электороустановками по ГОСТ 12.1.019.

4.1.3 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.1.009 и СТ РК 1174.

4.2 Требования к квалификации операторов

Измерения может проводить специалист, владеющий техникой работы на автоматических газоанализаторах и изучивший инструкцию по эксплуатации, используемой аппаратуры.

4.3 Условия выполнения измерений

Измерения проводят в нормальных лабораторных условиях по ГОСТ 8.395:

- температура окружающего воздуха (20 ± 2) °С;
- атмосферное давление от 84 кПа до 107 кПа;
- относительная влажность от 30 % до 80 %;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц;
- напряжение в сети (220 ± 10) В.

5 Аппаратура, материалы и реактивы

- жидкостный хроматограф: с режимом детектора на УФ-область в диапазоне длин волн от 190 нм до 400 нм с диапазоном расхода элюента насоса микрошприцевого от 0,002 $см^3$/min до 0,9 $см^3$/min с допускаемым отклонением ± 2 %, время выхода хроматографа на режим не более 1 ч;
- весы аналитические высокого класса точности с наибольшим пределом допускаемой абсолютной погрешности ± 0,001 г, по ГОСТ 24104;
- секундомер с ценой деления 0,2 с;
- pH-метр, с диапазоном измерения преобразователя (в режиме измерения активности от минус 1,0 до 19,99 единиц, pX);
- дозаторы, с пределом допускаемой относительной погрешности ± 3%;
- разделительная колонка;
- детектор проводимости с устройством подавления;
- детектор проводимости без устройства подавления;
- амперометрический детектор;
- эксикатор;
- мерные колбы емкостью 100; 1000 и 5000 $см^3$ по ГОСТ 1770;
- мерные пластмассовые колбы емкостью 100 $см^3$;
- мерные пипетки емкостью от 1 $см^3$ до 10 $см^3$ по ГОСТ 29230;

- мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм;
- колонки с RP C18 или поливинилпирролидоном;
- катионообменник в Ba-форме;
- катионообменник в H-форме;
- катионообменник в Ag-форме;
- карбонат водорода натрия, ч.д.а.;
- карбонат натрия, ч.д.а.;
- фталевая кислота, по ГОСТ 4530, ч.д.а.;
- двунатриевый тетраборат, ч.д.а.;
- натриевая соль глюконовой кислоты, ч.д.а.;
- метанол, по ГОСТ 6995, ч.д.а.;
- борная кислота, по ГОСТ 9656, ч.д.а.;
- глицерин, по ГОСТ 6259, ч.д.а.;
- ацетонитрил, ч.;
- гидроксида натрия, по ГОСТ 4328 раствор 0,1 моль/дм^3;
- 4-гидроксибензонитрил;
- трис-(гидроксиметил)-аминометан;
- тиосульфат натрия, пентагидрат, по ГОСТ 27068 ч.д.а.;
- йодид натрия;
- тиоцианат калия;
- сульфит натрия;
- формальдегид, 37 %-ный водный раствор;
- гидроксид алюминия, по ГОСТ 11841, ч.д.а.;
- пиридин-2, 6-дикарбоновая кислота;
- двунатриевый фосфат водорода;
- ацетат натрия;
- ацетон, по ГОСТ 2603, ч.д.а.;
- сульфат аммония, по ГОСТ 10873, ч.д.а.;
- хромат калия;
- гидроксид лития, по ГОСТ 8595;
- дистиллированная вода, по ГОСТ 6709.

6 Определение йодида, тиоцианата и тиосульфата

6.1 Общие требования к используемым элюентам

Выбор элюентов зависит от типа разделительной колонки и детектора. Необходимо следовать инструкциям завода-изготовителя колонок по точному составу элюента. Необходимо дегазировать все элюенты или использовать для их подготовки дегазированную воду. Избегать газонасыщения элюентов во время работы (например, наложение гелия). Чтобы не допустить обсеменение микроорганизмами, необходимо хранить элюенты в затемненном месте и обновлять каждые 2 - 3 дня.

ПРИМЕЧАНИЕ Допускается использовать дегазированную воду с электрической проводимостью менее 0,01 См. Вода не должна содержать твердые частицы размером более 0,45 мкм.

6.1.1 Примеры элюентов для ионообменной хроматографии с использованием технологии подавления.

При использовании технологии подавления, применяется гидроксид натрия и растворы солей слабо диссоциированных кислот, таких как карбонат натрия, карбонат водорода натрия и тетраборат натрия.

6.1.1.1 Концентрат карбоната натрия и карбоната водорода натрия

Добавление следующего концентрата элюента в образец показало успешность предварительной обработки образца и подготовки элюента.

В мерную колбу емкостью 1000 $см^3$ добавляют 36,0 г карбоната натрия и 36,1 г карбоната водорода натрия и доливают водой до метки. Раствор содержит 0,34 $моль/дм^3$ карбоната натрия и 0,43 $моль/дм^3$ карбоната водорода натрия. Концентрат элюента остается стабильным 2-3 месяца при температуре от 4 °С до 6 °С.

6.1.1.2 Элюент карбоната натрия, карбоната водорода натрия.

Элюент применяется для определения йодида, тиоцианата, тиосульфата.

В мерную колбу емкостью 5000 $см^3$ добавляют 50,0 $см^3$ концентрата элюента (6.1.1.1), прибавляют 500,0 $см^3$ воды, затем 0,75 г 4- гидроксибензонитрила и разбавляют водой до метки. Раствор содержит 0,0034 $моль/дм^3$ карбоната натрия, 0,0034 $моль/дм^3$ карбоната водорода натрия и 0,0013 $моль/дм^3$ 4-гидроксибензонитрила. Обновлять элюент необходимо каждые 2 - 3 дня.

4-гидроксибензонитрил добавляется для ускорения элюирования или уменьшения хвостовых эффектов при анализе йодида, тиоцината и тиосульфата. Но, при использовании УФ-детектора 4-гидроксибензонитрил может оказать мешающее влияние на определение йодида, тиоцианата и тиосульфата.

Для ускорения растворимости, 4-гидроксибензонитрил растворяют в небольшом количестве метанола или этанола, после чего раствор перемешивают не менее 8 ч.

6.1.2. Примеры элюентов для ионной хроматографии без технологии подавления

Для ионной хроматографии без устройств подавления используют солевые растворы. Например, гидрогенфталит калия, 4-гидроксибензоат, борат натрия, бензоат натрия. Концентрация солей находится в диапазоне от 0,0005 $моль/дм^3$ до 0,01 $моль/дм^3$. Концентрат и элюент готовят по 6.1.1.1 и 6.1.1.2 соответственно.

6.1.2.1 Концентрат фталевой кислоты

Используется для предварительной обработки образца и подготовки элюента.

В мерную колбу емкостью 1000 $см^3$ добавляют 4,485 г фталевой кислоты, приливают 800,0 $см^3$ воды, 100,0 $см^3$ ацетонитрила и доливают водой до метки. С помощью трис-(гидроксиметил)-аминометана устанавливают водородный показатель среды (pH 4). Трис-(гидроксиметил)-аминометан добавляют в виде раствора или в твердом виде. Раствор содержит 0,027 $моль/дм^3$ фталевой кислоты и 10 % ацетонитрила.

6.1.2.2 Элюент фталевой кислоты

Элюент используют для определения йодида, тиоцианата и тиосульфата.

100,0 $см^3$ концентрата 6.1.2.1 добавляют в мерную колбу объемом 1000 $см^3$ и доливают водой до метки.

Раствор содержит 0,0027 $моль/дм^3$ фталевой кислоты и 1 % ацетонитрила. pH раствора должен быть в диапазоне от 4,0 до 4,5. Необходимо обновлять элюент каждые 2 - 3 дня.

6.1.2.3 Концентрат бората и глюконата

В мерную колбу емкостью 1000 $см^3$ приливают 500,0 $см^3$ воды, добавляют 16,0 г глюконовой кислоты натриевой соли, 18,0 г борной кислоты и 25,0 г динатриевого тетрабората, 250,0 $см^3$ глицерина и доводят водой до метки. Раствор содержит 0,073 $моль/дм^3$ глюконовой кислоты, 0,291 $моль/дм^3$ борной кислоты, 0,124 $моль/дм^3$ динатриевого тетрабората и 25 % глицерина. При температуре хранения от 4 °С до 6 °С раствор остается стабильным в течение от 2 - 4 месяцев.

6.1.2.4 Элюент бората и глюконата

Элюент используется для определения йодида, тиоцианата и тиосульфата.

В мерную колбу емкостью 1000 $см^3$ добавляют 500,0 $см^3$ воды, 23,5 $см^3$ концентрата по 6.1.2.3, 120,0 $см^3$ ацетонитрила и доводят объем водой до метки.

Раствор содержит 0,0017 моль/дм^3 глюконовой кислоты, 0,0068 моль/дм^3 борной кислоты, 0,0029 моль/дм^3 динатриевого тетрабората, 0,6 % глицерина и 12 % ацетонитрила. Значение pH раствора должно быть в диапазоне от 8,3 до 8,7. Элюент необходимо обновлять каждые 2 - 3 дня.

6.1.3 Исходные растворы

Для каждого из анионов йодида, тиоцианата и тиосульфата готовятся исходные растворы концентрацией 1000,0 мг/дм^3. В мерные колбы емкостью 1000 см^3 переносят каждое из веществ, подготовленных согласно требованиям Таблицы 2, доливают колбы водой на ¼ их объема, перемешивают и доводят объем водой до метки. При температуре хранения от 4 °С до 6 °С в полиэтиленовой посуде раствор остается стабильным в течение 2-4 месяцев.

Если значения pH выходят за пределы диапазона от 4,0 до 4,5 возможно увеличение времени удержания или пиковое разрешение R менее 1,3 (для критериев R).

Таблица 2-Массовая концентрация и предварительная обработка исходных растворов

Анион	Соль	Время высушивания, ч	Температура, °С	Массовая концентрация растворов, г/дм^3
Йодид	NaI	3	103-106	1,1812
Тиоцианат	KSCN	1	103-106	1,6732
Тиосульфат[1)]	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	Не сушить		2,2134
[1)] Перед использованием необходимо установить титр.				

Перед использованием вещества подвергают сушке и хранят в эксикаторе.

6.1.4 Смешанные стандартные растворы

В зависимости от предполагаемой концентрации, готовят стандартные растворы определенного состава и концентрации анионов. С уменьшением концентрации аниона возрастает риск изменений концентрации, вызванный взаимодействием с посудой. Стандартные растворы необходимо хранить в полиэтиленовой посуде. Чтобы избежать перекрестного загрязнения, необходимо использовать одну и ту же посуду для одинаковых анионов и концентраций.

6.1.4.1 Смешанный стандартный раствор 1 (из йодида, тиоцината и тиосульфата)

Массовая концентрация йодида, тиоцианата и тиосульфата в растворе составляет 100,0 г/дм^3.

В мерную колбу емкостью 100 см^3 добавляют 10,0 см^3 каждого исходного стандартного раствора и доводят водой до метки. Хранят в полиэтиленовой посуде. Раствор остается стабильным 5 - 7 дней при температуре от 4 °С до 6 °С.

6.1.4.2 Смешанный стандартный раствор 2 (из йодида, тиоцианата и тиосульфата)

Массовая концентрация йодида, тиоцианата и тиосульфата в растворе составляет 10,0 г/дм^3.

В мерную колбу емкостью 100 см^3 приливают 10,0 см^3 смешанного анионного стандартного раствора (6.1.4.1) и разбавляют водой до метки. Раствор остается стабильным 1 - 2 дня при температуре от 4 °С до 6 °С. Затем стандартные растворы готовят разбавлением смешанного стандартного раствора 1.

6.1.5 Растворы анионные для калибровки

В зависимости от предполагаемой концентрации аниона, используют исходный раствор или смешанные стандартные растворы для подготовки от 5 до 10 калибровочных растворов, которые охватывают предполагаемые рабочие диапазоны.

Для анионов йодида, тиоцианата и тиосульфата в диапазоне от 1,0 мг/дм^3 до 10,0 мг/дм^3 готовят серию мерных колб емкостью 100 см^3. В каждую колбу приливают пипеткой по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0;10,0 см^3 смешанного стандартного раствора 1, разбавляют водой и добавляют по 0,1 см^3 раствора гидроксида натрия.

6.1.6 Контрольный раствор

В колбу приливают 100,0 см^3 воды и 0,1 см^3 раствора гидроксида натрия.

Допускается использовать концентрат элюента по 6.1.1.1 и 6.1.2.3.

Добавление 0,1 см^3 раствора гидроксида натрия или 0,1 см^3 концентрата элюента способствует снижению концентрации контрольного раствора. Данный эффект компенсируется за счет равной обработки образца.

Примеры системы ионной хроматографии и хроматограммы колонки приведены в Приложении А, рисунок А.1, рисунок А.2.

Рассчитывают пиковое разрешение (по Приложению А, рисунок А.3) для пиковой пары 2 и 1 ($R_{2,1}$) используя формулу 1.

$$R_{2,1} = \left(\frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{W_2 + W_1}\right), \qquad (1)$$

где t_{R_1} – время удержания пика 1 в с;

t_{R_2} – время удержания пика 2 в с;

W_1 – ширина пика в секундах по оси времени 1 пика;

W_2 – ширина пика в секундах по оси времени 2 пика.

ПРИМЕЧАНИЕ W_1, W_2 являются шириной основания равностороннего треугольника, показывающего 4 раза стандартное отклонение Гауссовского пика.

6.2 Мешающее влияние

На проведение анализа влияют:

- органические кислоты (моно- и дикарбоновые кислоты) могут оказывать мешающее влияние на определение;
- перекрестная чувствительность (отсутствие разрешающей способности) при определении тиоционата и тиосульфата наблюдается редко, даже в случае больших различий в концентрации между анионами;
- наличие сульфата может стать причиной помех при определении йодида. Сульфат удаляется с помощью специальных обменников;
- наличие органических веществ в элюенте может препятствовать определению йодида, тиоцианата или тиосульфата при использовании УФ-детектора;
- твердый материал и органические соединения (минеральные масла, моющие средства и гуминовые кислоты) сокращают срок службы разделительных колонок. Поэтому, они должны быть исключены из образца до проведения анализа.

6.3 Отбор пробы и предварительная обработка образца

Отбор проб производят в соответствии с СТ РК ГОСТ Р 51592.

Для отбора проб необходимо использовать чистую посуду из стекла и полиэтилена.

После взятия пробы необходимо довести pH образцов при помощи 0,1 моль/дм^3 раствора гидроксида натрия до pH 10. Если у образцов высокая кислотность, допускается использовать концентрированный раствор гидроксида натрия.

Добавление 0,1 см^3 раствора гидроксида натрия или 0,1 см^3 концентрата элюента способно уменьшить концентрацию контрольного раствора.

Для предотвращения дальнейшей абсорбции ионов на твердые частицы или обсеменении анионов микроорганизмами необходимо отфильтровать пробу через мембранный фильтр (размер пор не более 0,45 мкм) сразу после отбора пробы.

Если экстренный анализ невозможен, необходимо стабилизировать отфильтрованный образец охлаждением от 4 °С до 6 °С или глубоким замораживанием от (-16) °С до (-2) °С.

До подачи образца в хроматограф следует повторно отфильтровать его через мембранный фильтр (размер пор не более 0,45 мкм). Мембранный фильтр промывают 5,0 см^3 испытательного образца и отбрасывают первую часть фильтрата.

Контрольный и калибровочный растворы обрабатывают тем же способом что и испытательный образец.

Добавление 0,1 см^3 раствора гидроксида натрия или 0,1 см^3 концентрата элюента уменьшает концентрацию контрольного раствора. Данный эффект создается равномерной обработкой образца.

До ввода образца в систему, необходимо проверить его pH, и при необходимости отрегулировать значение его pH к pH-значению элюента.

Предварительная обработка образцов для предотвращения мешающего влияния сульфата:

- растворенную пробу проводят через кислотный катионообменник в Н-форме;
- фильтрат проводят через катионит в Ва-форме;
- фильтрат проводят через катионит в Н-форме;
- контрольный и калибровочный растворы проводят через катионообменники Н- и Ва-формы.

6.4 Калибровка

Перед калибровкой необходимо настроить хроматограф в соответствии с руководством по эксплуатации завода-изготовителя. Далее выполняется калибровка и измерение образца и контрольного раствора.

После введения калибровочных растворов, следует идентифицировать пики для конкретных анионов путем сопоставления времени удержания со стандартными растворами. Время удержания может зависеть от концентрации и матрицы. При расчете концентрации, необходимо использовать характеристики площади (высоты) пика (сигнала), которая пропорциональна концентрации аниона. Калибровку производят при запуске прибора в эксплуатацию и перед каждым испытанием.

Порядок калибровки:

- подготовить калибровочные растворы;
- проанализировать калибровочные растворы на хроматографе;
- использовать полученные данные для расчета линии регрессии. Отклонить, если оно не является линейным.

Калибровочная функция, применяется для иона иодида, который должен быть определен по формуле:

$$y_i=b_i \cdot p_i+a_0, \qquad (2)$$

где y_1- измеренное значение (размер сигнала) на основе высоты пика или площади пика, в мм или мкВ/с;

b_1- наклон калибровочной функции, мм/мг;

p_1- массовая концентрация иодида иона в мг/дм^3;

a_0- пересечение ординат калибровочной функции (контрольной), в мм.

6.5 Проведение испытания

После проведения калибровки, необходимо ввести предварительно обработанный образец в хроматограф и замерить пики.

Рекомендуется использовать специальные колонки, особенно для ввода воды, содержащей органические соединения.

Допустимо использование двух типов колонок: содержащих тот же смолистый материал, что и аналитическая колонка разделителя и, колонки, упакованные макропористым полимером.

Если ионная концентрация анализируемого образца превышает диапазон калибровки, необходимо разбавить образец и проанализировать его или установить калибровку для более низкого диапазона концентраций. Если возможно мешающее влияние матрицы, используют добавку стандартного образца, для того, чтобы гарантировать результаты (пики проверяются путем сравнения времени удерживания пикового образца с исходным образцом). Контрольный раствор измеряется подобным образом.

Для проверки калибровки, необходимо измерить минимум два калибровочных раствора различной концентрации, низкой и высокой. Проверку проводят после включения прибора, после каждого испытания образца, или после 10 - 20 измерений.

Массовую концентрацию проанализированных калибровочных растворов измеряют, используя обратную функцию калибровки. Концентрации должны быть в границах доверительного интервала.

6.6 Расчет

Массовую концентрацию аниона (p_1) рассчитывают, в мг/дм^3, используя пиковые участки или пиковые высоты и нижеуказанной формулы обратной калибровки.

$$p_i = \frac{y_i - a_0}{b_i} \quad , \qquad (3)$$

где y_i - измеренное значение (размер сигнала) на основе высоты пика или площади пика соответственно, в мм/мкВ с;

a_0 - пересечение ординат калибровочной функции (контрольная), мм;

b_1 - наклон калибровочной функции, мм·/мг;

6.7 Выражение результатов

Результат выражают в виде двух значащих цифр.

ПРИМЕР:

- йодид (I^-): $1{,}5 \cdot 10^3$ мг/дм^3;
- тиосульфат ($S_2O_3^{2-}$): 12 мг/дм^3;
- тиоцианат (SCN^-): 1,1 мг/дм^3.

Протокол испытания должен содержать следующие сведения:

- ссылку на данный стандарт;
- результат испытания;
- описание метода.

7 Определение сульфита

Рабочие диапазоны для проведения испытаний приведены в Таблице 1

При проведении анализа необходимо использовать инструкцию завода-изготовителя по точному составу элюентов из колонки.

7.1.Примеры элюентов для ионной хроматографии с использованием технологии подавления.

7.1.1. Концентрат карбоната натрия и водородного карбоната натрия

Добавление данного концентрата элюента эффективно для обработки образца и для подготовки элюента.

В мерную колбу на 1000,0 $см^3$ помещают 21,2 г карбоната натрия и 6,3 г водородного карбоната натрия. Раствор содержит 0,2 моль/$дм^3$ карбоната натрия и 0,075 моль/$дм^3$ водородного карбоната натрия. Раствор остается стабильным в течение нескольких месяцев при температуре хранения от 4 °С до 6 °С.

7.1.2 Элюент карбоната натрия и водородного карбоната натрия

В мерную колбу емкостью 5000,0 $см^3$ помещают 50,0 $см^3$ концентрата и разбавляют объем водой до метки. Раствор содержит 0,002 моль/$дм^3$ карбоната натрия и 0,00075 моль/$дм^3$ водородного карбоната натрия.

Элюент обновляют каждые 2 - 3 дня.

7.2 Примеры элюентов для ионной хроматографии без использования техники подавления

7.2.1 Концентрат фталевой кислоты

Добавление следующего концентрата элюента эффективно для предварительной обработки образца и для подготовки элюента:

В 200,0 $см^3$ воды растворяют при нагревании 4,485 г фталевой кислоты. Добавляют 0,1 г гидроксида алюминия и кипятят до растворения. В мерную колбу емкостью 1000,0 $см^3$ приливают 100,0 $см^3$ охлажденного ацетонитрила и разбавляют водой до метки. Доводят pH до 3,8, добавляя трис-(гидроксиметил)-аминометан (добавляется в твердой форме или в виде 1,0 моль/$дм^3$ раствора).

Раствор содержит 0,027 моль/$дм^3$ фталевой кислоты и 10 % ацетонитрила. Концентрат остается стабильным в течение 2-6 месяцев при температуре хранения от 4 °С до 6 °С.

7.2.2 Элюент фталевой кислоты

В мерную колбу емкостью 2000,0 $см^3$ помещают 200,0 $см^3$ концентрата и доводят до метки водой. Раствор содержит 0,0027 моль/$дм^3$ фталевой кислоты и 1 % ацетонитрила. pH раствора должен быть в пределах от 4,0 до 4,5. Элюент необходимо обновлять каждые 2 - 3 дня.

ПРИМЕЧАНИЕ Значения pH элюента менее 4,0 или более 4,5 способны увеличить время удержания или вызвать пиковое разрешение с R более 1,3.

7.2.3 Элюент и концентрат бората и глюконата (6.1.2.3 и т.1.2.4)

Состав концентрата и элюента возможно использовать для определения сульфита.

7.2.4 Стандартный исходный раствор сульфита.

Исходный раствор массовой концентрации сульфита 1000,0 мг/$дм^3$ готовят перед анализом.

В мерную колбу емкостью 1000,0 $см^3$ приливают 800,0 $см^3$ дегазированной воды (подготовленной продувкой азотом или гелием) и добавляют 1,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия. Растворяют 1,6 г сульфита натрия в данном растворе и доводят водой до метки. Сразу после подготовки йодометрического раствора устанавливают титр. Быстро

добавляют раствор формальдегида в оставшийся раствор (в пропорции 1 часть формальдегида к 1000 части исходного раствора). Соль содержит сульфат и устойчива в сухом воздухе при температуре выше 100 °С. Низко концентрированные растворы сульфита реагируют с атмосферным кислородом. Поэтому раствор готовят щелочным и стабилизируют добавлением раствора формальдегида. Йодометрическое титрование сульфита зависит от попадания формальдегида. Содержание сульфида устанавливают перед добавлением формальдегида.

Раствор готовят в день использования.

7.2.5 Стандартные растворы

7.2.5.1 Общие требования, предъявляемые к стандартным растворам

При подготовке стандартного раствора сульфита или калибровочных растворов сульфита, реактивы необходимо добавлять в следующей последовательности:

- вода;
- раствор гидроксида натрия;
- раствор формальдегида;
- исходный раствор сульфита натрия или стандартный раствор сульфита натрия.

Стандартные растворы в необходимой концентрации готовят из стандартного исходного раствора.

Чем ниже концентрация аниона, тем выше вероятность изменения в концентрации, вызванная взаимодействием с материалом емкости или атмосферным кислородом. Стандартные растворы необходимо хранить в полиэтиленовой посуде. Для одинаковых значений концентраций, используют ту же емкость, чтобы избежать опасности перекрестного загрязнения.

7.2.5.2 Стандартный раствор сульфита

В мерную колбу емкостью 100,0 $см^3$ приливают 80,0 $см^3$ воды, 1,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 0,1 $см^3$ раствора формальдегида, 10,0 $см^3$ исходного раствора и доливают водой до метки.

Массовая концентрация сульфита раствора 100,0 $мг/дм^3$.

Раствор готовят перед использованием. Последующие стандартные растворы готовят путем разбавления данного стандартного раствора.

7.2.5.3 Калибровочные растворы сульфита.

В зависимости от ожидаемой концентрации аниона, следует использовать стандартный раствор для подготовки 5 - 10 растворов, необходимый для проведения испытаний. Например, для диапазона 1,0 $мг/см^3$ до 10 $мг/см^3$ сульфита: в серию мерных колб емкостью 100,0 $см^3$ помещают около 80,0 $см^3$ воды, 1,0 $см^3$раствора гидроксида натрия и 0,1 $см^3$ раствора формальдегида. Добавляют 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 $см^3$ стандартного раствора и разбавляют водой до метки. Концентрация сульфита в калибровочных растворах составляет соответственно 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10 $мг/дм^3$.

Калибровочные растворы готовят в день использования.

7.2.5.4 Контрольный раствор

Контрольный раствор готовят по 6.1.6.

7.3 Оборудование

Дополнительно при испытании используется катионообменник в Ag-форме (патрон).

7.4 Мешающее влияние

Мешающие влияния устраняются по 6.2.

Галоиды удаляются с помощью специальных обменников. Должны быть учтены следующие требования, приведенные в Таблице 3.

Таблица 3-Перекрестная чувствительность аниона

Соотношение массы концентрации растворенного вещества к пересекающемуся иону	Режим обнаружения ДП (детекторы проводимости)
SO_3^{2-}/SO_4^{2-}	1:1000 ДП с подавлением
SO_3^{2-}/PO_4^{3-}	1:100 ДП с подавлением
SO_3^{2-}/PO_4^{3-}	1:50 ДП без подавления
SO_3^{2-}/F^-	1:10 ДП без подавления
SO_3^{2-}/Cl^-	1:50[1] ДП без подавления

7.5 Отбор образцов и предварительная обработка образца

При использовании данного метода ионы кальция, присутствующие в высокой концентрации способны вызвать оседание сульфита кальция, и, следовательно, привести к ошибочно низким результатам.

7.5.1 Общие требования

Отбор пробы и предварительная обработка образца по 6.3.

Необходимо использовать только стеклянную посуду для отбора пробы. После отбора образца значение pH устанавливается гидроксидом натрия (1,0 $см^3$ гидроксида натрия на 1,0 $дм^3$ образца) и добавляется раствор формальдегида в пропорции 1:1000. Обработать контрольный раствор и калибровочные растворы таким же образом.

7.5.2 Предварительная обработка образца для удаления хлорида

В зависимости от вида разделительной колонки, элюента и режима обнаружения, хлорид способен повлиять на определение сульфита. Необходимо приготовить раствор в пропорции 50:1 (хлорида и сульфита, соответственно) чтобы избежать проблем разделения с элюированием

Растворяют образец, если это необходимо, и запускают его через кислотный катионообменник в Ag-форме, для удаления растворенного хлорида из элюата.

Пропускают фильтрат через катионообменик в H-форме, для удаления растворенных ионов серебра из элюата.

Испытывают обработанный образец

Обрабатывают контрольный раствор и калибровочные растворы в том же порядке.

7.6 Проведение испытания

Анализ выполняют по 6.5.

7.7 Калибровка

Калибровку выполняют в соответствии с 6.4

7.8 Расчет по 6.6

7.9 Выражение результатов

Результат выражают в виде двух значащих цифр.

Протокол испытания должен содержать следующие сведения:

- ссылку на данный стандарт;
- результат испытания;
- описание метода.

8 Определение хромата

Рабочие диапазоны для проведения испытаний приведены в Таблице 1

При проведении анализа необходимо использовать инструкцию завода-изготовителя по точному составу элюентов из колонки.

8.1 Примеры элюентов

8.1.1 Элюент 1

В мерную колбу емкостью 500,0 $см^3$ добавляют 0,836 г пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты, 0,71 г динатриевого фосфата водорода, 3,75 г йодида натрия, 10,25 г ацетата натрия, 0,17 г гидроксида лития, растворяют в воде, добавляют 250 $см^3$ ацетона и доводят водой до метки колбы. Раствор содержит 0,001 моль/$дм^3$ пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты, 0,001 моль/$дм^3$ динатриевого фосфата водорода, 0,005 моль/$дм^3$ йодида натрия, 0,025 моль/$дм^3$ ацетата натрия, 0,0014 моль/$дм^3$ гидроксида лития и 5 % ацетона. Элюент обновляют каждые 2 - 3 дня.

8.2 Элюент 2

В мерную колбу емкостью 5000,0 $см^3$ добавляют 165,0 г сульфата аммония и 38,0 $см^3$ раствора аммония и разбавляют водой. Раствор содержит 0,25 моль/$дм^3$ сульфата аммония и 0,1 моль/$см^3$ гидроксида аммония. Обновляют элюенты каждые 2 - 3 дня.

8.3 Стандартный исходный раствор хромата

Готовят стандартный исходный раствор концентрацией 1000 мг/$дм^3$. Сушат 1,8 г хромата калия в течение 3 ч при температуре 105 °С и охлаждают в эксикаторе.

В колбу емкостью 1000,0 $см^3$ добавляют 1.674 г хромата калия, приливают 1,0 $см^3$ раствора гидроксида натрия и доводят водой до метки.

8.4 Стандартный раствор хромата

Массовая концентрация хромата составляет 10 мг/$дм^3$.

В мерную колбу емкостью 100,0 $см^3$ приливают 1,0 $см^3$ стандартного исходного раствора хромата, добавляют 1,0 $см^3$ гидроксида натрия и доводят водой до метки. Раствор готовят перед проведением анализа.

8.5 Калибровочные растворы хромата

Калибровочные растворы готовят по 7.2.5.3, в день использования.

8.6 Контрольный раствор

Подготовить контрольный раствор по 6.1.6.

8.7 Оборудование

Для обнаружения используется только УФ/ВИС (визуальная информационная система) детектор.

8.8 Отбор образцов и предварительная обработка

В отличие от способа, описанного в 6.3, необходимо сразу после отбора образца довести pH образца раствором гидроокиси натрия до 9.

Контрольный и калибровочный растворы обрабатывают тем же способом что и испытательный образец.

8.9 Проведение испытания по 6.5

8.10 Расчет по 6.6

8.11 Выражение результатов

Результат выражают в виде двух значащих цифр.

Протокол испытания должен содержать следующие сведения:

- ссылку на данный стандарт;
- результат испытания;
- описание метода.

9 Контроль точности измерений

Расчет повторяемости результатов параллельных определений, полученных в условиях повторяемости, и результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости, контроль точности и стабильности производят в соответствии с ГОСТ ИСО 5725-1 и ГОСТ ИСО 5725-2.

10 Внутрилабораторные испытания

Данные, полученные при проведении внутрилабораторных испытаний приведены в Приложении Б.

Приложение А
(информационное)

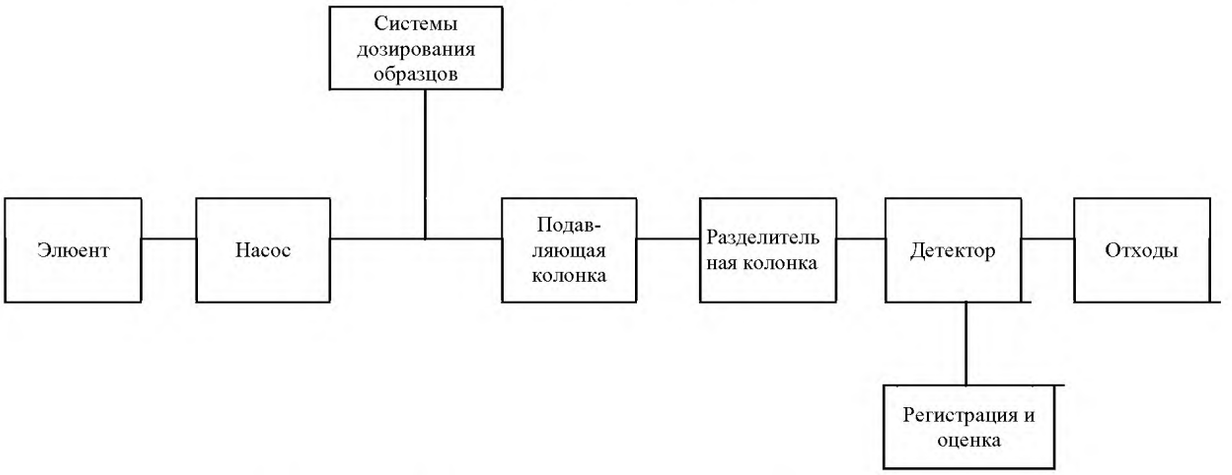

Рисунок А.1-Схема системы ионной хроматографии

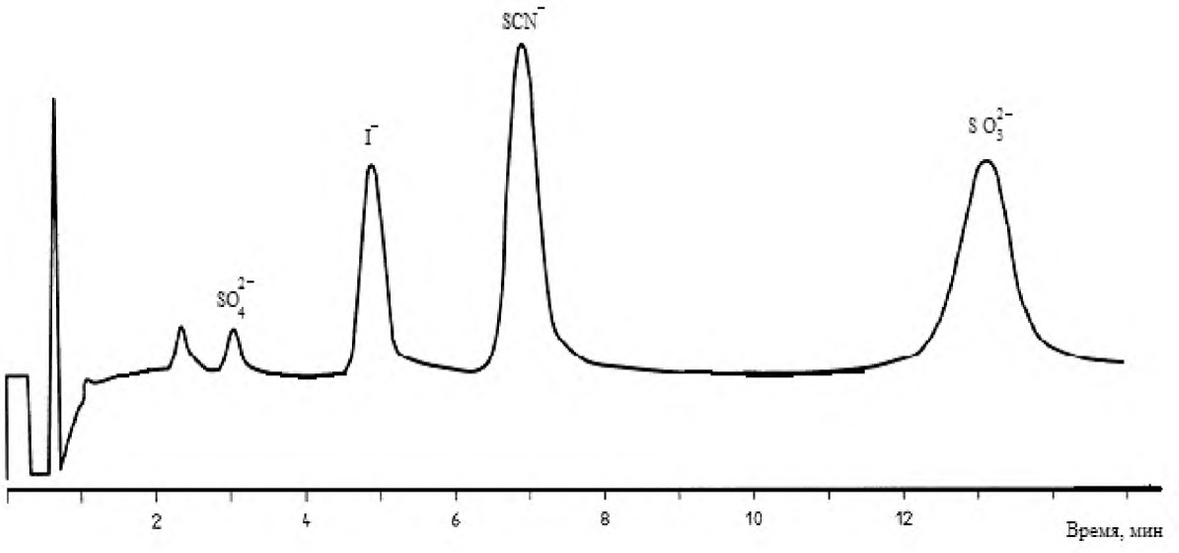

Рисунок А.2-Пример хроматограммы колонки

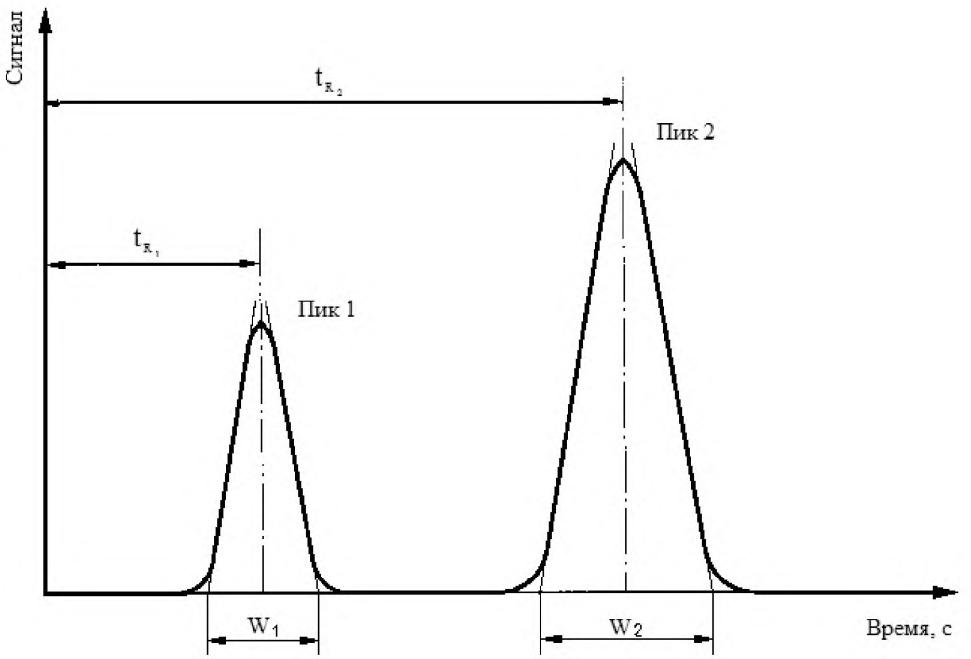

Рисунок А.3-Графическое представление параметров для расчета пикового разрешения R.

Приложение Б
(информационное)

Внутрилабораторное испытание было организовано в Германии в 1991 году. В испытании принимали участие лаборатории Франции и Германии.

Статистические результаты представлены в Таблице Б.2, Таблице Б.3, Таблице Б.4, Таблице Б.5 и Таблице Б.6.

Коэффициенты вариации методики (полученные от определенных функций калибровки) представлены в Таблице Б.7.

Матрица образца и его предварительная обработка представлены в Таблице Б.1.

Таблица Б.1-Описание матрицы образца и его предварительной обработки

Матрица образца	Описание образца							
	ХПК, мгО/дм^3	(Cl), мг/дм^3	(SO_4), мг/дм^3	(NO_3), мг/дм^3	(NH_4-N), мг/дм^3	$P_{суммарн.}$, мг/дм^3	Ni, мг/дм^3	$Cr_{суммарн}$, мг/дм^3
Питьевая вода	менее5,0	40,0	50,0	5,0	*	0,2	менее 0,1	*
Очищенная питьевая вода	менее5,0	60,0	60,0	6,0	менее 0,1	*	менее 0,1	*
Очищенная коммунально-бытовая сточная вода	33,0	33,0	130,0	0,8	9,0	0,8	менее 0,1	*
Очищенная промышленная вода	10,0	23,0	43,0	0,8	*	менее 0,1	2,0	0,12

ПРИМЕЧАНИЕ: Мембранная фильтрация с размером пор в 0,45 мкм и регулировка до (pH 9) образцов были выполнены до рассылки.

* — не определено.

Таблица Б.2-Статистические данные иодида (I)

Образец	I	n	KA_1, %	$\bar{x}$, мг/дм^3	S_R, мг/дм^3	CV_R, %	S_r, мг/дм^3	CV_r, %
Очищенная питьевая вода	19	69	0	0,248	0,019	7,51	0,012	4,89
Промышленная вода	19	67	0	0,491	0,026	5,23	0,016	3,14
Коммунально-бытовая сточная вода	19	67	2,9	0,751	0,056	7,45	0,030	3,95

где I – число участвующих лабораторий;
n – количество аналитических значений;
KA_1 – процентное содержание отклоняющихся результатов;
$\bar{x}$ – среднее число;
S_R – стандартное отклонение воспроизводимости;
CV_R – коэффициент вариации воспроизводимости;
S_r – стандартное отклонение повторяемости;
CV_r – коэффициент вариации повторяемости.

Таблица Б.3-Статистические данные тиоцианата (SCN)

Образец	I	n	KA_1, %	$\bar{x}$, мг/дм^3	S_R, мг/дм^3	CV_R, %	S_r, мг/дм^3	CV_r, %
Очищенная питьевая вода	23	73	12	2,46	0,093	3,76	0,065	2,65
Промышленная вода	21	69	12,7	4,88	0,142	2,91	0,085	1,75
Коммунально-бытовая сточная вода	23	81	2,4	7,19	0,400	5,56	0,143	1,99

где I – число участвующих лабораторий;
n – количество аналитических значений;
KA_1 – процентное содержание отклоняющихся результатов;
$\bar{x}$ – среднее число;
S_R – стандартное отклонение воспроизводимости;
CV_R – коэффициент вариации воспроизводимости;
S_r – стандартное отклонение повторяемости;
CV_r – коэффициент вариации повторяемости.

Таблица Б.4-Статистические данные тиосульфата (S_2O_3)

Образец	I	n	KA_1, %	$\bar{x}$, мг/дм^3	S_R, мг/дм^3	CV_R, %	S_r, мг/дм^3	CV_r, %
Питьевая вода	22	75	7,4	1,96	0,132	6,72	0,076	3,89
Промышленная вода	21	69	12,6	3,94	0,111	2,81	0,064	1,63
Коммунально-бытовая сточная вода	23	66	20,5	5,88	0,132	2,25	0,064	1,09

где I – число участвующих лабораторий;
n – количество аналитических значений;
KA_1 – процентное содержание отклоняющихся результатов;
$\bar{x}$ – среднее число;
S_R – стандартное отклонение воспроизводимости;
CV_R – коэффициент вариации воспроизводимости;
S_r – стандартное отклонение повторяемости;
CV_r – коэффициент вариации повторяемости.

Таблица Б.5-Статистические данные сульфита (SO_3)

Образец	I	n	KA_1, %	$\bar{x}$, мг/дм^3	S_R, мг/дм^3	CV_R, %	S_r, мг/дм^3	CV_r, %
Очищенная питьевая вода	13	48	0	1,28	0,144	11,3	0,044	3,44
Промышленная вода	13	45	8,2	2,47	0,164	6,6	0,082	3,32
Коммунально-бытовая сточная вода	11	38	9,5	3,22	0,520	16,1	0,086	4,54

где I – число участвующих лабораторий;
n – количество аналитических значений;
KA_1 – процентное содержание отклоняющихся результатов;
$\bar{x}$ – среднее число;
S_R – стандартное отклонение воспроизводимости;
CV_R – коэффициент вариации воспроизводимости;
S_r – стандартное отклонение повторяемости;
CV_r – коэффициент вариации повторяемости.

Таблица Б.6-Статистические данные хромата (CrO_4)

Образец	I	n	KA_1, %	$\bar{x}$, мг/дм^3	S_R, мг/дм^3	CV_R, %	S_r, мг/дм^3	CV_r, %
Питьевая вода	10	35	5,4	0,122	0,011	8,66	0,008	6,29
Промышленная вода	10	33	10,8	0,370	0,012	3,31	0,010	2,76
Коммунально-бытовая сточная вода	10	36	0	0,239	0,021	8,95	0,008	3,22

где I – число участвующих лабораторий;
n – количество аналитических значений;
KA_1 – процентное содержание отклоняющихся результатов;
$\bar{x}$ – среднее число;
S_R – стандартное отклонение воспроизводимости;
CV_R – коэффициент вариации воспроизводимости;
S_r – стандартное отклонение повторяемости;
CV_r – коэффициент вариации повторяемости.

Таблица Б.7-Определение указанных рабочих характеристик посредством коэффициентов изменения методики *(V_{xo})*

Анион	V_{xo}, %	Рассмотренные рабочие диапазоны
хромат (CrO_4)	0,8-2,7	0,05-0,50
иодида (I)	0,5-3,6	0,1-1,0
сульфита (SO_3)	0,7-3,4	1,0-10
тиоцианата (SCN)	0,4-2,8	1,0-10
тиосульфата (S_2O_3)	0,4-3,6	1,0-10

УДК 628.16:006.35 **МКС 13.060**

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

Басуға _____ж. қол қойылды Пішімі 60х84 1/16
Қағазы офсеттік. Қаріп түрі «KZ Times New Roman»,
«Times New Roman»
Шартты баспа табағы 1,86. Таралымы ____ дана. Тапсырыс ____

«Қазақстан стандарттау және сертификаттау институты»
республикалық мемлекеттік кәсіпорны
010000, Астана қаласы Орынбор көшесі, 11 үй,
«Эталон орталығы» ғимараты
Тел.: 8 (7172) 240074

gost.e-ecolog.ru