МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN — 15452 2013

УДОБРЕНИЯ

Определение хелатированных агентов. Определение железа, хелатированного o,p-EDDHA посредством реверсивной фазы HPLC

(EN 15452:2008, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

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

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

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации по переписке (протокол № 59-П от 27 сентября 2013 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004-97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004- 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 15452:2008 Fertilizers - Determination of chelating agents - Determination of iron chelated by *o*,*p*-EDDHA by reversed phase HPLC (Удобрения. Определение хелатированных агентов. Определение железа, хелатированного *o*,*p*-EDDHA, посредством реверсивной фазы HPLC).

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

Перевод с английского языка (en).

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

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия - идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 08 ноября 2013 г. № 1435-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 15452—201 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 01 января 2015 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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

© Стандартинформ, 2014

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

УДОБРЕНИЯ

Определение хелатированных агентов. Определение железа, хелатированного EDDHSA, ион-парной хроматографией

Fertilizers. Determination of chelating agents. Determination of iron chelated by EDDHSA by ion pair chromatography

Дата введения — 2015—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод хроматографического определения количества железа в хелатной форме каждого из отдельных изомеров хелатообразователя орто-пара EDDHA (*o,p*-EDDHA) в удобрениях. Метод позволяет идентифицировать этот хелатирующий агент и определить количество водорастворимой части железа, хелатированного этим хелатирующим агентом. Метод неприменим для определения количества свободного хелатообразователя.

Примечания

1 Было показано, что данный метод подходит для определения количества железа, хелатированного каждым из отдельных изомеров хелатирующего агента орто-орто EDDHA (*o,o*-EDDHA) в удобрениях.

2 *o,o*-EDDHA и *o,p*-EDDHA являются сокращениями, используемыми в настоящем стандарте. Полные наименования приведены в приложении С.

1 Издание официальное

3 Вещества o,o-EDDHA и o,p-EDDHA существуют как разные стереоизомеры. Для o, o-EDDHA существуют мезоформа и d/l пара (рацемические изомеры), для o,p-EDDHA существует две разные d/l пары. В этом методе все четыре стереоизомера наблюдаются отдельно.

4 В настоящее время аналитически чистый стандартный образец существует только для o,o-EDDHA. Метод для o,p-EDDHA был разработан со стандартным образцом o,p-EDDHA, содержащим неопределенную концентрацию o,p-EDDHA.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходим следующий ссылочный документ. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

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

3 Сущность метода

Используют обратную высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ) с УФ-детектором при 277 нм. Образец разделяют на колонке для обращенно-фазовой хроматографии на основе диоксида кремния с использованием формиата натрия (молярная концентрация c=0,015 моль/дм^3, pH 3,0), и ацетонитрила в качестве подвижной фазы. Для *o,p*-EDDHA и *o,o*-EDDHA наблюдают два пика стереоизомера. Концентрацию железа, хелатированного *o,p*-EDDHA (*o,p*-Fe) определяют в соответствии с методом внешнего стандарта.

4 Влияющие факторы

Влияющих факторов не выявлено. Хелаты железа с EDTA, HEDTA, DTPA и EDDHMA не интерферируют.

Издание официальное

5 Реактивы

5.1 Общие требования

a) Все реактивы должны быть аналитической степени чистоты.

b) Вода, используемая для приготовления элюентов, стандартных растворов и растворов образцов, должна соответствовать степени чистоты 1 по стандарту [4].

c) При использовании для приготовления стандартных растворов реактивов с заявленной чистотой (P) менее чем 99 % необходимо сделать поправку для получения требуемой концентрации раствора.

5.2 Натрия гидроксид, раствор c(NaOH) = 0,1 моль/дм^3: растворяют в воде, не содержащей диоксид углерода, 4 г гранулированного NaOH в мерной колбе вместимостью 1 дм^3, доводят до метки и гомогенизируют.

5.3 Кислота соляная, раствор c(HCl) = 4 моль/дм^3: разбавляют 395 г концентрированной соляной кислоты (37 %) до 1000 см^3 водой.

5.4 Кислота соляная, раствор c(HCl) = 0,1 моль/дм^3: разбавляют 25 см^3 соляной кислоты (5.3) до 1000 см^3 водой.

5.5 Железа (III) нитрат, раствор ρ(Fe) = 4200 мг/дм^3: растворяют 3,04 г нонагидрата нитрата железа (III) [$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$] в 80 см^3 воды, добавляют 1 см^3 соляной кислоты (5.3), переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и гомогенизируют. Проверяют, что концентрация Fe этого раствора - (4200 ± 100) мг/дм^3, (например, AAS или йодометрическим титрованием). Этот раствор является стабильным примерно в течение одной недели.

5.6 o,p-Fe-EDDHA, стандартный раствор $\rho(o,p\text{-Fe})$ = 100 мг/дм^3: в стакане вместимостью 100 см^3 взвешивают с точностью до 0,1 мг (64,5 ± 1,0) мг · 100/P [где P - комплексонометрическая чистота стандартного образца в процентах кислотной формы o,p-H_4-EDDHA, полученного ручным или автоматическим фотометрическим титрованием со стандартным раствором Fe (III) при постоянном pH 6 (непрерывная система контроля pH)], o,p-H_4-EDDHA ($m^c_{o,p}$ - см. 5.1,). Добавляют 5 см^3 NaOH (5.2) и тщательно растворяют образец путем перемешивания. После полного растворения добавляют 35 см^3 воды и 2,5 см^3 раствора нитрата железа (III) (5.5). Доводят pH раствора до 3,0, используя NaOH (5.2) или HCl (5.4). Количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см^3. Доводят до метки водой и гомогенизируют.

5.7 Элюент раствор: растворяют 1,0 г формиата натрия в 800 см^3 воды. Доводят значение pH до 3,0, используя HCl (5.3 или 5.4). Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 1000 см^3. Разбавляют до метки водой и гомогенизируют. Фильтруют раствор через мембранный фильтр пористостью 0,45 мкм. Смешивают 915 см^3 раствора формиата натрия (pH 3,0) с 85 см^3 ацетонитрила. Гомогенизируют и дегазируют раствор.

Примечание — Качество и состояние колонки может влиять на время удерживания. Чтобы настроить время удержания, может варьируют соотношение раствора формиата натрия и ацетонитрила.

6 Оборудование

6.1 Общие положения

Используют обычное лабораторное оборудование, посуду и:

6.2 Магнитную мешалку с магнитами.

6.3 Хроматограф, оборудованный:

a) изократическим насосом, доставляющим элюент при скорости потока1,0 мл/мин;

b) нагнетательным клапаном с петлевым дозатором 20 мкл;

c) модифицированной капиллярной кварцевой колонкой C18 (ODS-2); 250 x 4,6 мм ID; d^p = 5 мкм*);

d) защитной колонкой C18 (ODS-2) (рекомендуется использовать);

e) UV/VIS-детектором с фильтром пористостью 277 нм;

f) интегратором.

6.4 Фильтры микромембранные, устойчивые к водным растворам, пористостью 0,45 мкм.

---

* Spherisorb ODS-2 от Waters или Allsphere ODS-2 от Alltech являются примерами подходящих продуктов, доступных на коммерческой основе. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не свидетельствует о поддержке CEN данного продукта.

7 Отбор и подготовка пробы

Отбор пробы не является частью метода, установленного в настоящем стандарте. Рекомендованный метод отбора пробы приведен в стандарте [1].

Подготовку пробы проводят в соответствие с EN 1482-2.

Примечание - Для уменьшения размера образцов с большим количеством хелатирующих агентов не рекомендуется использовать высокоскоростную лабораторную мельницу. Более удобно измельчать образец в ступке до размера частиц менее чем 1 мм.

8 Проведение анализа

8.1 Подготовка раствора образца

Взвешивают с точностью до 0,1 мг примерно (250 ± 10) мг образца (m_s) в химическом стакане вместимостью 250 см^3. Добавляют 200 см^3 воды и растворяют образец перемешиванием в течение 30 мин. Количественно переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 см^3. Доводят до метки водой и гомогенизируют.

Примечание - Если концентрация *o,p*-Fe менее 0,5 % или более 5 %, то концентрация этих хелатов железа будет находиться за пределами диапазона градуировки. Для более точного определения ввод должен быть соответственно увеличен или уменьшен.

8.2 Подготовка стандартных растворов

Отбирают пипеткой объем стандартного раствора *o,p*-Fe-EDDHA V (см^3) (5.6) (см. таблицу 1) в шесть мерных колб вместимостью 50 см^3. Доводят до метки водой и гомогенизируют. Эти растворы содержат хелатированное *o,p*-EDDHA железо в апроксимированных концентрациях, приведенных в таблице 1.

Точную массовую концентрацию хелатированного *o,p*-EDDHA железа, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$\rho_{o,p\text{-}Fe} = \rho_{d/l\text{-}1} + \rho_{d/l\text{-}2}\ , \qquad (1)$$

где

$$\rho_{d/l-1} = \rho_{d/l-2} = 0{,}5 \cdot \frac{V}{50} \cdot \frac{m^c_{o,p}}{0{,}1} \cdot \frac{P}{100} \cdot \frac{55{,}847}{360{,}35}\ , \qquad (2)$$

где V - количество использованного стандартного раствора, см^3;

$m^c_{o,p}$ – количество *o,p*-H_4-EDDHA, использованного для подготовки стандартного раствора, мг;

P - чистота стандартного образца для градуировки, %.

Примечание — Предполагается, что стандартный образец *o,p*-EDDHA кислоты содержит равное количество двух стереоизомеров.

Таблица 1 - Подготовка стандартных растворов

Раствор	V, см^3	o,p-EDDHA	
		d/l изомер-1	d/l изомер -2
		Fe, мг/дм^3	Fe, мг/дм^3
1	2,5	2,5	2,5
2	5	5,0	5,0
3	10	10,0	10,0
4	15	15,0	15,0
5	20	20,0	20,0
6	25	25,0	25,0

8.3 Хроматографический анализ

Непосредственно перед введением все растворы должны быть отфильтрованы через мембранный фильтр (6.4) пористостью 0,45 мкм. Вводят стандартные растворы (8.2) в хроматографическую систему (6.3). Измеряют время удерживания и площади двух изомеров o,p-Fe-EDDHA (d/l-1 и d/l-2) для всех растворов. Проводят разную линию калибровки для каждого из двух изомеров со значениями

площадей пиков стандартных растворов в сопоставлении с точной концентрацией Fe (мг/дм^3), хелатированного каждым изомером хелатирующего агента.

Вводят раствор образца (8.1). Идентифицируют различные изомеры по времени удерживания полученных пиков (рисунок А.1, приложение А). Измеряют площадь пика для каждого изомера. Определяют концентрацию железа в хелатной форме (мг/дм^3) для каждого изомера, используя соответствующую линию калибровки.

9 Обработка результатов

Рассчитывают массовую долю железа Fe, хелатированного *o,p*-EDDHA, *w,* %, в удобрении по формуле

$$\omega_{o,p-Fe} = \frac{\rho_{o,p-d/l-1} + \rho_{o,p-d/l-2}}{m_s} \cdot 25 \quad (3)$$

где $\rho_{o,p-d/l-1}$ — массовая концентрация Fe, хелатированного первой группой стереоизомеров (d/l-1) *o,p*-EDDHA, мг/дм^3;

$\rho_{o,p-d/l-2}$ — массовая концентрация Fe, хелатированного второй группой стереоизомеров (d/l-2) *o,p*-EDDHA, мг/дм^3;

m_s — масса образца, взятого для анализа, мг.

10 Точность

10.1 Межлабораторное испытание

В 2005 г. 12 лабораториями было проведено межлабораторное испытание 4 разных товарных проб. Результаты этого межлабораторного испытания приведены в приложении В. Повторяемость и воспроизводимость были рассчитаны в соответствии со стандартом [2].

10.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение двух результатов независимых единичных испытаний, полученных одним и тем же методом на идентичном анализируемом материале в одной лаборатории одним и тем же лаборантом, с использованием одного и того же оборудования в течение короткого интервала времени, будет не более чем в 5 % случаев превышать значения *r*, приведенные в таблице 2.

10.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение двух результатов независимых единичных испытаний, полученных одним и тем же методом на идентичном анализируемом материале в различных лабораториях разными лаборантами с использованием разного оборудования, будет не более чем в 5 % случаев превышать значения *R,* приведенные в таблице 2.

Таблица 2 — Средние значения, пределы повторяемости и воспроизводимости

Образец	o,p-Fe, %	p	n	r	R
1	2,17	10	2	0,037	0,25
2	1,33	10	2	0,051	0,29
3	0,47	9	2	0,047	0,16
4	0,15	8	2	0,0070	0,25

Примечание - В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения:
o,p-Fe – среднее значение концентрации в процентах Fe, хелатированного *o,p*-EDDHA;
p – количество участвующих лабораторий;
n – количество повторных испытаний.
r – предел повторяемости, г/100 г o,p-Fe;
R – предел воспроизводимости, г/100 г o,p-Fe.

Примечание - Пределы воспроизводимости, полученные для более низких концентраций Fe, хелатированного *o,p*-EDDHA, выше, чем допустимые значения, принятые регламентом [3] для содержания микроэлементов.

11 Протокол испытания

Протокол испытаний должен содержать:

a) всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;

b) используемый метод испытания со ссылкой на настоящий стандарт;

c) результаты испытания вместе с единицами измерения;

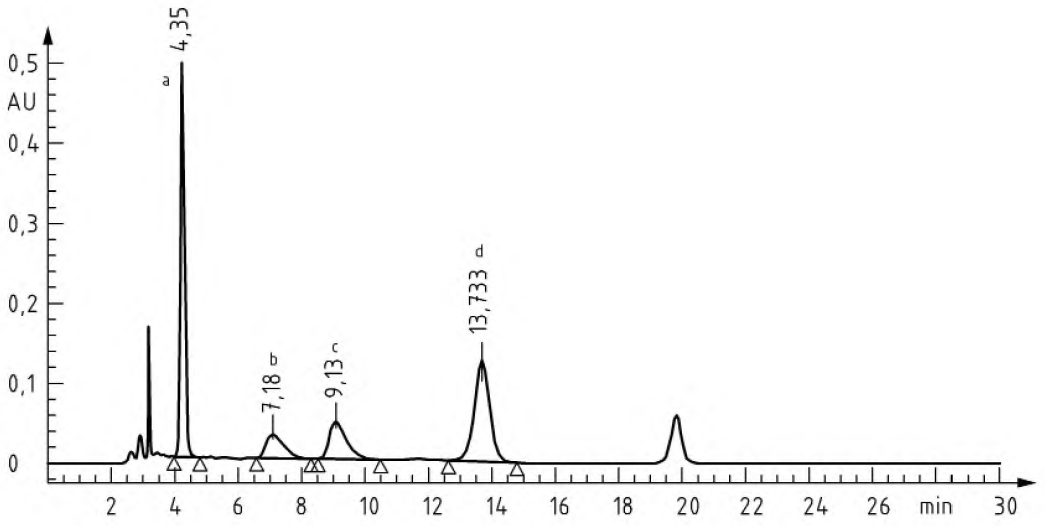
d) дату окончания испытания;

e) информацию о том, выполнены ли требования по пределу воспроизводимости;

f) все этапы методики, не указанные в настоящем стандарте, или рассматриваемые как необязательные, а также данные о любых отклонениях от метода настоящего стандарта, которые могут повлиять на результаты испытания.

Приложение А
(справочное)

Типичная хроматограмма



a - рацемический o,o-Fe-EDDHA; b - d/l-1 o,p-Fe-EDDHA; c - d/l-2 o,p-Fe-EDDHA; d - мезо o,o-Fe-EDDHA

Рисунок А.1 — Типичная хроматограмма товарного продукта Fe-EDDHA

Приложение В
(справочное)

Статистические результаты межлабораторных испытаний

Статистические результаты межлабораторных испытаний приведены в таблице В.1.

Т а б л и ц а В.1 — Статистические результаты

Образец	1	2	3	4
Количество лабораторий	11	11	11	9
Количество выбросов	1	1	2	1
Оставшиеся лаборатории	10	10	9	8
Среднее значение, г/100 г	2,17	1,33	0,47	0,15
Стандартное отклонение повторяемости s_r, г/100 г	0,013	0,018	0,017	0,0025
Предел повторяемости r, г/100 г	0,037	0,051	0,047	0,0070
RSD_r, %	0,61	1,4	3,6	1,7
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R, г/100 г	0,089	0,10	0,057	0,090
Предел воспроизводимости R, г/100 г	0,25	0,29	0,16	0,25
RSD_R, %	4,1	7,8	12,3	61,2
Значение Хорвица RSD_H, %	3,6	3,8	4,5	5,3
Коэффициент Хорrата	1,15	2,04	2,75	11,5

Приложение С
(справочное)

Полные наименования хелатирующих агентов

О,о-EDDHA - этилендиамин-ди-(*о*-гидроксифенил) уксусная кислота

$C_{18}H_{20}N_20_6$ № CAS 1170-02-1

о,р-EDDHA - этилендиамин -N-[(*о*-гидроксифенил) уксусная кислота]-N¢-[(пара- гидроксифенил) уксусная кислота]

$C_{18}H_{20}N_20_6$ № CAS 1170-02-1

EDTA - этилендиаминтетрауксусная кислота

$C_{10}H_{16}N_2O_8$ № CAS 60-00-4

HEDTA - гидроксиэтилэтилендиамин ацетилацетоуксусная кислота

$C_{10}H_{18}N_2O_7$ № CAS 150-39-0

DTPA - диэтилентриаминпентауксусная кислота

$C_{14}H_{23}N_3O_{10}$ № CAS 67-43-6

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

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

Библиография

[1] EN 1482-1 Fertilizers and liming materials — Sampling and sample preparation — Part 1: Sampling (Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения)

[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] Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers, Official Journal L 304, 21/11/2003 Pp. 1-194 (Регламент (ЕС) № 2003/2003 Европейского парламента и совета 13 октября 2003, относящийся к удобрениям, официальный журнал L 304, 21/11/2003 стр. 1-194)

[4] EN ISO 3696:1995 Water for analytical laboratory use - Specification and test methods (ISO 3696:1987) [Вода для аналитического лабораторного использования. Технические требования и методы испытаний (ИСО 3696:1987)]

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным стандартам

Таблица Д.А.1

Обозначение и наименование ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN 1482-2:2007 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб	IDT	ГОСТ EN 1482-2 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб
Примечание - В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: IDT – идентичные стандарты.		

УДК 631.8:006.354 МКС 65.080 IDT

Ключевые слова: удобрения, определение содержания, хелатированные агенты, тонкость измельчения, сухой способ, испытание, реверсивная фаза HPLC

Подписано в печать 01.09.2014. Формат 60x841/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 37 экз. Зак. 3423

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru