ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ ПО ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Председателя
Государственного комитета РФ
по охране окружающей среды
_____ А. А. Соловьянов
"___" апреля 1998 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ АНИОНОВ: НИТРИТА, НИТРАТА, ХЛОРИДА, ФТОРИДА, СУЛЬФАТА И ФОСФАТА В ПРОБАХ ПРИРОДНОЙ, ПИТЬЕВОЙ И СТОЧНОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

ПНД Ф 14.1:2:4.132-98

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 1998 г.
(издание 2008 г.)

gost.e-ecolog.ru

1. НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

1.1 Настоящий документ устанавливает методику выполнения измерений массовой концентрации анионов (нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата) при их совместном присутствии в питьевых водах, водах поверхностных водоемов и водотоков, сточных водах методом ионной хроматографии в диапазоне:

- от 0,1 до 75 мг/дм^3 без разбавления*,
- от 75 до 1000 мг/дм^3 с разбавлением*.

Мешающее влияние нефтепродуктов устраняется на стадии пробоподготовки. Другие анионы определению не мешают.

*) При условии, что концентрации анионов различаются друг от друга не более, чем на 2 порядка.

2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Границы относительной суммарной погрешности результата измерения концентрации аниона при доверительной вероятности P = 0,95 не превышают*):

±13 % при массовой концентрации от 0,10 мг/дм^3 до 1000 мг/дм^3.

Примечание

*) соответствует расширенной неопределённости измерений при коэффициенте охвата, равном 2.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

Хроматографы: «ЦветЯуза», «Цвет-3006», «Стайер»	
pH-метр «pH-410»	ТУ 4215-008-18294344-01
Кондуктометр «МАРК 603/1»	ТУ 4215-026-39232169-2005
Весы лабораторные тензометрические «ВЛТЭ-150» 2 класса точности	ТУ 4274-002-00226394-2001
Термометр «4Б-2»	ГОСТ 112-78
Колбы мерные 1-2000-2; 1-1000-2; 1-100-2; 1-50-2	ГОСТ1770 -74
Пипетки 2-2-1; 2-2-2; 2-2-10; 2-2-50	ГОСТ 29227-91
Пипетки вместимостью 0,1 см^3	ТУ 33.2-14307481-037:2006
Бюретки 1-1-2-50-0,1	ГОСТ 29228-91

Цилиндры стеклянные измерительные 3-25; 3-50; 1-1000 с носиком	ГОСТ 1770-74
Мензурка вместимостью 1000 $см^3$	ГОСТ 1770-74
Шприц медицинский «Рекорд» вместимостью 2 $см^3$	

3.2 Посуда и материалы

Персональный компьютер	
Принтер	
Бидистиллятор стеклянный БЛ	ТУ 25-11.1592-81
Насос вакуумный «Бегемот»	МРТУ 64-1-86-23
Бутыль для вакуумирования вместимостью 2 $дм^3$	ГОСТ 1770-74
Бутыль для приготовления элюента вместимостью 1 $дм^3$	ГОСТ 1770-74
Воронка стеклянная В-56-80 ХС	ГОСТ 25336-82
Воронка делительная ВД-1 -250	ГОСТ 25336-82
Бюкс СВ 34/12	ГОСТ 25336-82
Фильтр Шотта (пор 100)	ГОСТ 9147-80
Воронка Бюхнера d = 70-80 мм	ГОСТ 9147-80
Флаконы полиэтиленовые вместимостью 100; 500; 1000 $см^3$	ТУ 6-19-110
Холодильник бытовой	ГОСТ 26678-85
Сушильный шкаф ШСУ	
Мешок из фланели (размеры 25х15 см)	
Хирургические перчатки	ТУ 2514-001-54854000-2002
Марля медицинская	ГОСТ 9412-93
Ионохроматографические колонки: а) разделительная колонка (сорбент «Аниекс») б) подавительная колонка (сорбент КРС-8П)	ТУ4215-003-18044127

3.3 Реактивы

Вода бидистиллированная	ТУ 6-09-2502-77
Спирт этиловый ректификованный	ГОСТ 18300 -87
Натрий углекислый б/в, осч	ГОСТ 83-79
Натрий углекислый кислый, хч	ГОСТ 4201- 89
Кислота азотная, стандарт-титр 0,1 н	ТУ 6-09-2540-72
Кислота азотная, осч, конц 71%	ГОСТ 11125-84
Калия гидроксид, осч	ГОСТ 24363-80
Гексан, ч	ТУ 6-09-3375 -78
Фильтры обеззоленные «синяя лента»	ТУ 6-09-1678-86

Универсальная индикаторная бумага	ТУ 6-09-1181-89
ГСО фторид-иона 1 мг/см^3	ГСО 6095-95
ГСО хлорид-иона 1 мг/см^3	ГСО 5242-90
ГСО нитрит-иона 1 мг/см^3	ГСО 5239-90
ГСО нитрат-иона 1 мг/см^3	ГСО 6094-91
ГСО фосфат-иона 0,5 мг/см^3	ГСО 5241-90
ГСО сульфат-иона 1 мг/см^3	ГСО РН 3 4487-89

Примечания

1) Допускается применение средств измерений и оборудования с аналогичными или лучшими метрологическими или техническими характеристиками.

2) Изготовителями колонок по ТУ 4215-003-18044127 являются предприятия ЗАО НПФ «АналитИнвест», ООО «ИНЛАН», ОАО НПО «Химавтоматика».

3) Для управления хроматографом и обработки хроматограмм используется программно-математическое обеспечение (ПМО), поставляемое предприятием-изготовителем хроматографа.

4) Процедура регенерации подавительной колонки описана в приложении 2.

4. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерения основан на:

- отборе проб воды;
- пробоподготовке воды;
- разделении многокомпонентной смеси ионов методом ионной хроматографии на колонке, заполненной сорбентом, содержащим ионогенные группы, специфичные по отношению к анионам. Для выделения полезного сигнала на высоком электрохимическом фоне в методике применена подавительная колонка;
- детектировании определяемого аниона кондуктометрическим детектором;
- количественном расчете хроматограмм;
- вычислении массовой концентрации анионов в воде.

5. ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

5.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с реактивами по ГОСТ 12.4.021-75.

5.2. *Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов* защиты при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

5.3. Организация обучения безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5. К обслуживанию хроматографа допускаются лица, прошедшие производственное обучение, проверку знаний и инструктаж по безопасному обслуживанию хроматографа.

5.6. При установке, монтаже и эксплуатации хроматографа следует соблюдать "Правила устройства и безопасной работы сосудов, работающих под давлением", утвержденные Госгортехнадзором России 17.06.2003г

6. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

6.1. К выполнению измерений и обработке результатов может быть допущен специалист, имеющий опыт работы в химической лаборатории и владеющий техникой работы на ионном хроматографе.

6.2. Предварительно оператор должен самостоятельно проанализировать не менее трех контрольных проб, содержащих определяемые анионы и уложиться в нормативы контроля, указанные в методике.

7. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающей среды (20 ± 5) °С;
- относительная влажность не более 80% при 25 °С;
- атмосферное давление (63 0-800) мм рт.ст. (84,0-106,0) кПа;
- напряжение переменного тока (220 ± 22) В;
- частота переменного тока (50 ± 1) Гц.

7.2. Содержание агрессивных веществ в воздухе помещения не должно превышать санитарных норм, механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работоспособность средств измерений, должны быть исключены.

8. ОТБОР, ХРАНЕНИЕ ПРОБ ВОДЫ

8.1. Пробы сточных вод отбираются, транспортируются и хранятся в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000.

8.2. Пробы природных, речных, талых вод отбираются, транспортируются и хранятся в соответствии с ГОСТ 17.1.5.04-81 "Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод".

8.3. Воды хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения отбираются, хранятся и транспортируются по ГОСТ 24481-81.

8.4.Пробы питьевых вод отбираются, транспортируются и хранятся в соответствии с ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

8.5. Объем отобранной пробы должен быть не менее 200 $см^3$. Пробы не консервируют, анализ проводят не позднее, чем через 24 часа после отбора пробы.

9. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка средств измерения

9.1.1. Установку и включение хроматографа и компьютера осуществляют в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

9.1.2. Установка и запуск программного обеспечения осуществляется согласно прилагаемой к нему документации.

9.1.3. Условия хроматографирования градуировочных смесей осуществляется согласно паспорту-хроматограмме, прилагаемому к комплекту хроматографических колонок.

9.2. Экстрагирование примесей нефтепродуктов и других органических веществ, фильтрация от механических примесей

9.2.1. Пробы природной и сточной воды, содержащие механические примеси, до проведения экстракции (п.9.2.) должны быть профильтрованы через фильтр "синяя лента".

9.2.2. Если в анализируемой воде присутствуют примеси нефтепродуктов и других органических веществ проводят очистку ее гексаном.

Из отобранной пробы воды по п.8 отбирают 100 $см^3$ и помещают в делительную воронку вместимостью 200-250 $см^3$, добавляют 50 $см^3$ гексана и экстрагируют в течение 10-15 мин, периодически открывая пробку. После расслоения смеси нижний (водный слой) фильтруют через фильтр "синяя лента" в колбу. В делительной воронке оставляют около 0,5 $см^3$ водного слоя, чтобы избежать попадания в колбу гексанового экстракта. Верхний слой гексана и остатки воды выливают в бутыль для отработанных органических растворителей для утилизации.

9.3. Контроль качества бидистиллированной воды

Контроль воды проводится в соответствии с ГОСТ Р 52501-2005 «Вода для лабораторного анализа».

Контроль качества бидистиллированной воды проводится в начале каждого рабочего дня с помощью кондуктометра. Удельная электропроводимость бидистиллированной воды должна быть не более 20 мкСм/см. Если удельная электропроводимость воды выше 20 мкСм/см, то перегонку повторяют. Бидистиллированную воду с удельной электрической проводимостью выше 20 мкСм/см не применяют.

9.4. Подготовка посуды

Для проведения анализа следует применять стеклянную, полиэтиленовую, тефлоновую или полипропиленовую посуду.

Посуду предварительно моют дистиллированной водой, затем спиртощелочной смесью, приготовленной по п. 9.5.1. и вновь ополаскивают дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивают. Удельная электропроводимость промывных вод не должен отличаться от удельной электропроводимости исходной дистиллированной воды более чем на 5-7 %.

Посуда, в которой готовят растворы, маркируется.

9.5. Приготовление вспомогательных растворов, используемых при измерении

9.5.1. Приготовление спирто-щелочной смеси

Взвешивают на аналитических весах 5 г КОН, растворяют в 10 $см^3$ дистиллированной воды и добавляют 90 $см^3$ этилового спирта.

9.5.2. Приготовление исходных растворов для элюента

9.5.2.1. Приготовление раствора Na_2CO_3 (раствор А)

Берут навеску Na_2CO_3 массой 5,300 г и переносят в мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 2 $дм^3$. Приливают 1 $дм^3$ бидистиллированной воды и перемешивают. Доводят бидистиллированной водой до метки и снова перемешивают, замеряют pH раствора. При температуре окружающей среды (20 ± 5) °С, pH = 11,1. Срок хранения 1 месяц в холодильнике при t= 2÷ 6 °С.

9.5.2.2. Приготовление раствора $NaHCO_3$ (раствор Б)

Берут навеску $NaHCO_3$ массой 4,1996 г и переносят в мерную колбу с притёртой пробкой вместимостью 2 $дм^3$. Приливают 1 $дм^3$ бидистиллированной воды и перемешивают. Доводят бидистиллированной водой до метки и снова перемешивают. При температуре окружающей среды (20 ± 5) °С, pH = 8,5. Срок хранения 1 месяц в холодильнике при t = 2÷ 6 °С.

Приготовленным растворам приписывают концентрацию 0,025 моль/$дм^3$.

Примечание.

Если измеренные значения pH отличаются на ±0,1 единицы, проверяют бидистиллированную воду (п. 9.3) и готовят новые исходные растворы.

9.5.3. Приготовление элюента

Концентрация элюента готовят согласно паспорту-хроматограмме. В зависимости от применяемой разделительной колонки элюент может быть бикомпонентным (содержит Na_2CO_3 и $NaHCO_3$) или монокомпонентным (содержит Na_2CO_3).

Наливают в колбу вместимостью 1 дм^3 раствор А объёмом V_1, вычисленным по формуле (1):

$$V_1 = C_{Na_2CO_3} \times k \qquad (1)$$

где $C_{Na_2CO_3}$ – концентрация (моль/дм^3), указанная в паспорт-хроматограмме,

$C_{Na_2CO_3} = 0{,}025$ моль/дм^3,

k – коэффициент рассчитывают по формуле (2):

$$k = L/0{,}025 = 40 \qquad (2)$$

где L=1 – вместимость колбы, дм^3, 0,025 моль/дм^3– концентрация исходного раствора, моль/дм^3.

В эту же колбу наливают раствор Б объёмом V_2, вычисленным по формуле (3):

$$V_2 = C_{NaHCO_3} \times k \qquad (3)$$

где C_{NaHCO_3} – концентрация (моль/дм^3), $C_{NaHCO_3} = 0{,}025$ моль/дм^3

k – коэффициент рассчитывают по формуле (2)

Добавляют 500 см^3 бидистиллированной воды, закрывают крышку и перемешивают. Доводят бидистиллированной водой до метки, закрывают плотно крышкой и снова перемешивают. Оставляют в холодильнике при температуре t= +2 ÷ +6^0 С на 12 часов.

Приготовленный раствор фильтруют через фильтр Шотта в бутыль для вакуумирования вместимостью 2 дм^3.

Для обеспечения нормальной работы прибора и насосов необходима дегазация используемых растворов вакуумированием в течение 15 мин. (давление не более 200 мм рт.ст.). Включают вакуумный насос, согласно его документации.

Бутыль для вакуумирования помещают в мешок из фланели. Подсоединяют бутыль для вакуумирования к вакуумному насосу как показано в приложении 1 на рис.1. По истечении 15 минут перекрывают кран на бутыли, выключают вакуумный насос, отсоединяют бутыль от насоса.
Переливают дегазированный элюент в бутыль для элюента вместимостью 1 дм^3.

Приготовленный таким образом раствор пригоден к работе в течение 2-х суток.

9.6. Приготовление растворов для градуировки хроматографа

9.6.1. Приготовление исходного раствора для градуировки хроматографа

Исходный раствор для градуировки хроматографа готовят из стандартных образцов состава водных растворов анионов согласно табл. 1 в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Раствор хранится в холодильнике в стеклянной посуде с притертой пробкой в течение 1 месяца.

Приготовление исходного раствора для построения градуировочной характеристики

Таблица 1

N п/п	Наименование иона	ГСО мг/см^3	Объем аликвоты ГСО,см^3	Вместимость используемой пипетки,см^3	Массовая концентрация ионов в исходном растворе, мг/дм^3
1	F^-	1,0	1,0	1,0	10,0
2	Cl^-	1,0	2,0	2,0	20,0
3	NO^{2-}	1,0	5,0	5,0	50,0
4	$PO4^{3-}$	0,5	20,0	20,0	100,0
5	$SO4^{2-}$	1,0	10,0	10,0	100,0
6	NO^{3-}	1,0	16,0	10,0	160,0

9.6.2. Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят путем разбавления исходного раствора согласно табл. 2 в мерной колбе вместимостью 100 см^3. Градуировочный раствор № 1 хранятся в холодильнике в стеклянной посуде с притертой пробкой в течение 1 месяца. Градуировочные растворы №№ 2,3 хранятся в холодильнике в стеклянной посуде с притертой пробкой в течение 1 месяца.

Приготовление градуировочных растворов (ГР)

Таблица 2

№ ГР	Наименование иона	Объем аликвоты исходного раствора, см^3	Вместимость используемой пипетки, см^3	Массовая концентрация ионов в градуировочном растворе, мг/дм^3
1	F^-	1,0	1,0	0,10
	Cl^-			0,20
	NO_2^-			0,5
	$PO4^{3-}$			1,0
	$SO4^{2-}$			1,0
	NO_3^-			1,6

Продолжение таблицы 2

2	F^-	10,0	10,0	1,0
	Cl^-			2,0
	NO_2^-			5,0
	PO_4^{3-}			10,0
	SO_4^{2-}			10,0
	NO_3^-			16,0
3	F^-	50,0	25,0	5,0
	Cl^-			10,0
	NO_2^-			25,0
	PO_4^{3-}			50,0
	SO_4^{2-}			50,0
	NO_3^-			80,0

9.7. Градуировка хроматографа

Градуировка хроматографа осуществляется по трем градуировочным растворам на стадии освоения МВИ и при выполнении условия (8) (п. 9.7.16) в следующем порядке:

9.7.1. Включают хроматограф, компьютер и запускают программное обеспечение.

9.7.2. Промывают насос хроматографа элюентом в объёме 50 $см^3$ согласно процедуре, описанной в эксплуатационной документации на хроматограф.

9.7.3. Выставляют значение скорости подачи элюента на насосе хроматографа согласно прилагаемому к аналитической колонке паспорту-хроматограмме.

9.7.4. Включают подачу элюента. Дожидаются стабильной нулевой линии на экране компьютера.

9.7.5. Градуировку хроматографа проводят по градуировочным растворам в порядке возрастания массовой концентрации анионов, проводя два параллельных определения в каждой точке.

9.7.6. Вводят с помощью шприца градуировочный раствор, приготовленный по п. 9.6. в объеме 1 $см^3$ проводят измерение.

9.7.7. За окончание измерения (хроматографирования) принимают время выхода последнего пика в секундах. Время выхода последнего пика указано в паспорт-хроматограмме на прилагаемую аналитическую колонку.

9.7.8. Для проведения параллельного измерения операции по п.6.7.6 повторяют.

9.7.9. Результаты двух параллельных хроматографических измерений для одного j – раствора и i - иона признают приемлемыми при выполнении условия (4):

$$\frac{h_{ij1} - h_{ij2}}{h_{ij}} \le r_{ij} \qquad (4)$$

где h_{ij1} , h_{ij2} высота пика i-иона при 1–ом и 2-ом вводе j - градуировочного раствора;

h_{ij} - среднее арифметическое высоты пика, вычисляемое по формуле (5):

$$h_{ij} = \frac{h_{ij1} + h_{ij2}}{2} \qquad (5)$$

r_{ij} – норматив (для P=0,95), равный 0,10.

Если условие (4) выполняется, то за результат измерения принимают среднее арифметическое h_{ij}.

9.7.10. Для каждого i - иона j - градуировочного раствора по формуле (6), используя программное обеспечение, рассчитывают градуировочный коэффициент (К):

$$K_{ij} = \frac{h_{ij}}{C_{ij}} \qquad (6)$$

где C_{ij} – массовая концентрация i-иона в j- градуировочном растворе моль/дм^3.

9.7.11. Рассчитывают среднее арифметическое значение градуировочного коэффициента для каждого i-иона K^*_i.

9.7.12. Градуировочная характеристика признается приемлемой и линейной при выполнении условия (7):

$$\frac{K^{max}_{ij} - K^{min}_{ij}}{K^*_i} \le 0{,}20 \qquad (7)$$

9.7.13. Ввести градуировочные коэффициенты K^*_i, наименования анализируемых анионов и времена удерживания в программное обеспечение согласно процедуре, описанной в документации на программное обеспечение. Хроматограф готов к проведению измерений.

9.7.14. При ежедневной работе на хроматографе градуировку прибора проводят перед началом работы по одному из градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с табл. 2. Градуировочный раствор выбирают близким по ожидаемым массовым концентрациям анионов в растворе и выполняют все процедуры изложенные выше.

9.7.16. Для каждого i - иона j - градуировочного раствора по формуле (6), используя программное обеспечение рассчитывают градуировочный коэффициент K_{ij}.

Градуировка признается приемлемой при выполнении условий:
а) если выполняется условие (8), то в программное обеспечение согласно процедуре, описанной в документации на программное обеспечение, вводятся коэффициенты K^*_i.

$$\frac{|K_{ij} - K^*_i|}{K^*_i} \le 0{,}10 \qquad (8)$$

б) если не выполняется условие (8), проводят контроль точности измерений по контрольному раствору, в соответствии с п. 14.1, проверяя выполнение условия (8), если условие выполняется, то в программное обеспечение согласно процедуре, описанной в документации на программное обеспечение, вводятся коэффициенты K_{ij}. Если условие не выполняется, то находят причину и устраняют ее, процедуру градуировки по трем градуировочным растворам повторяют.

Примечание:

Порядок выхода анионов соответствует порядку выхода анионов в паспорт-хроматограмме.

10. ПРОВЕРКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ КОЛОНКИ

Проверка эффективности разделительной колонки проводится после построения градуировочной характеристики и один раз через каждые две недели.

Рассчитывают степень разделения (Rs) для каждой пары соседних компонентов по формуле (9):

$$Rs = \frac{|t_А - t_Б|}{\mu_А + \mu_Б} \ge 1{,}5 \qquad (9)$$

где $t_А$ и $t_Б$- времена удерживания компонентов А и Б в секундах ;
$\mu_А$ и $\mu_Б$ - полуширины в секундах пиков А и Б определяются по формулам:

$$\mu_А = 0{,}939 \frac{S_А}{h_А} \qquad (10)$$

$$\mu_Б = 0{,}939 \frac{S_Б}{h_Б} \qquad (11)$$

где $h_А$, $h_Б$ и $S_А$, $S_Б$ - высоты и площади пиков компонентов А и Б

Найденные значения степени разделения должны быть не менее 1,5. Если условие не выполняется, то необходимо заменить аналитическую колонку.

11. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Подготовленную пробу по п.9.2 анализируют дважды, последовательно.

11.2. В хроматограф вводят аликвоту пробы в количестве 1 $см^3$.

11.3. Время хроматографирования аликвоты пробы должно соответствовать времени полного выхода пика последнего компонента из паспорт-хроматограммы на прилагаемую колонку.

11.4. Расчет массовой концентрации проводят с применением компьютерной программы. Хроматограммы сохраняются в памяти компьютера.

Примечание

Если при расчёте хроматограммы концентрации превышают указанный диапазон в таблице 1, то пробу разбавляют и анализ повторяют. Степень разбавления приведена в таб. 3.

Разбавление пробы

Таблица 3

Ожидаемая массовая концентрация аниона, в пробе, $мг/дм^3$	Объем аликвоты для разбавления, $см^3$	Вместимость колбы для разбавления, $см^3$	Массовая концентра аниона в разбавленном растворе, $мг/дм^3$	Степень разбавления, Q
Св. 80 до 250	5,0	50	7,5-25	10
Св. 250 до 1000	2,5	50	12,5-60	20

12.ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию аниона в пробе (в $мг/дм^3$) вычисляют при первом (втором) хроматографировании (параллельном определении) по формуле (12):

$$X_{i1(2)} = \frac{Q \times h_{i1(2)}}{K^*_i} \qquad (12)$$

где Q- степень разбавления;
$h_{i1(2)}$ – высота пика i-го аниона при первом (втором) хроматографировании в смеси.

Вычисляют среднее значение массовой концентрации аниона в пробе по формуле (13):

$$X_i = \frac{X_{i1} + X_{i2}}{2} \qquad (13)$$

Результаты двух параллельных определений для одной пробы признают приемлемыми при выполнении условия (14):

$$(100|X_{i1} - X_{i2}|) / X_i \le r_x \qquad (14)$$

где r_x =10 % – норматив для P=0,95 (предел повторяемости результатов параллельных определений).

13. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений, представляют в виде:
X_i мг/дм^3, δ %, P=0,95 или $X_i \pm \Delta$, мг/дм^3, P=0,95, где

$$\Delta = \frac{\delta * X_i}{100}, \text{ мг/дм}^3 \qquad (15)$$

Результат измерений должен оканчиваться тем же десятичным разрядом, что и границы абсолютной погрешности (Δ).

14. КОНТРОЛЬ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1. Контроль точности измерений.

Контроль точности измерений проводят по любому контрольному раствору, приготовленному из исходного раствора для градуировки хроматографа, по табл. 4 в мерных колбах вместимостью 100 см^3. Растворы хранятся в холодильнике в стеклянной посуде с притертой пробкой в течение 1 месяца.

Контроль точности измерений проводят в соответствии с планом контроля, принятым лабораторией, рекомендуется проводить его через каж-

дые 10 анализов рабочих проб. Измерения проводят в соответствии с настоящей МВИ

Контроль признается удовлетворительным при выполнении условия (16):

$$100\left|X_i^k - X_i^*\right| / X_i^* \le \varepsilon \qquad (16)$$

где ε – норматив (для вероятности P = 0,90), %,

ε = 11 %,

X_i^k – массовая концентрация аниона (измеренное значение), мг/дм^3,

X_i^* - массовая концентрация аниона (приписанное значение), мг/дм^3

Если значение ε больше чем 11 %, то результаты измерений, выполненных в период, предшествующий контролю признаются недействительными. В этом случае продолжение работы возможно только после выявления и устранения причины нестабильности.

14.2. Контроль правильности измерений методом добавок.

Контроль рекомендуется проводить при освоении методики, при анализе новых типов вод, при анализе вод, содержащих большое количество органических компонентов, при возникновении нештатных ситуаций, при смене колонок и реактивов.

Приготовление контрольных растворов

Таблица 4

№ ГР	Наименование иона	Объем аликвоты исходного раствора, см^3	Вместимость используемой пипетки, см^3	Массовая концентрация ионов в градуировочном растворе, мг/дм^3
1	F^-	5,0	1,0	0,50
	Cl^-			1,0
	NO_2^-			2,5
	$PO4^{3-}$			5,0
	$SO4^{2-}$			5,0
	NO_3^-			8,0
2	F^-	20,0	10,0	2,0
	Cl^-			4,0
	NO_2^-			10,0
	$PO4^{3-}$			20,0
	$SO4^{2-}$			20,0
	NO_3^-			32,0

Образцами для контроля являются реальные пробы вод. Объем отобранной пробы для контроля должен соответствовать удвоенному объему,

необходимому для проведения измерений по методике. Отобранный объем делят на две равные части, первую из которых анализируют в точном соответствии с прописью методики и получают результат измерения исходной пробы - X_i, а во вторую часть делают добавку аниона (C_i) и анализируют в точном соответствии с прописью методики (величина добавки должна составлять 50 % от содержания аниона в исходной пробе), полученный результат измерения пробы с добавкой - X_i'. Измерения проводят в условиях повторяемости (один аналитик с использованием одного набора мерной посуды, одной партии реактивов, при одном и том же градуировочном коэффициенте, непосредственно один за другим).

Результат контроля признают удовлетворительным при выполнении условия (17):

$$100(X_i' - C_i)/X_i \le K_д \qquad (17)$$

где $K_д$ – норматив при P = 0,95, %

$K_д$ =13 %

Приложение 1

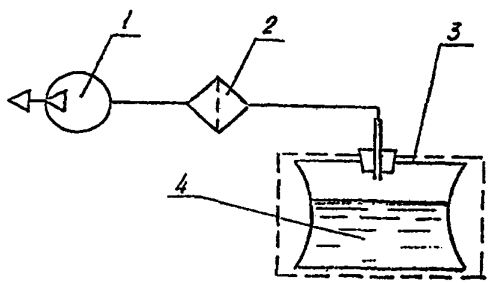

Рис.1 Установка для дегазации растворов вакуумированием

1. Насос вакуумный.
2. Фильтр.
3. Бутыль для вакуумирования в защитном чехле (мешок из фланели).
4. Раствор элюента.

Приложение 2

Регенерация подавительной колонки

Подавительная колонка (ТУ 4215-003-18044237) представляет собой металлическую колонку ø = 6 мм, L = 200 мм с сорбентом – катионит КРС-8П (Н - 8 форма) фракции 0,25 – 0,5 мм (или с сорбентом - катионит КУ с аналогичными характеристиками).

Регенерация проводится на используемом ионном хроматографе.

Предварительно готовят 1Н раствор HNO_3.

Для этого в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$ с притертой пробкой наливают 70 $см^3$ концентрированной HNO_3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Тщательно перемешивают и выливают в бутыль емкостью не менее 1 $дм^3$.

Регенерация колонки

1. Опустить всасывающий шланг насоса хроматографа в сосуд с 1н раствором HNO_3.

2. Подавительную колонку подключить к насосу (без аналитической колонки).

3. Прокачать 1н раствор HNO_3 со скоростью 2 $см^3$/мин через подавительную колонку в течение 40 минут в мерный цилиндр объемом 100 $см^3$ до метки ≈ 80 $см^3$.

4. Отключить насос и заменить 1н HNO_3 на бидистиллированную воду.

5. Опустить всасывающий шланг насоса в сосуд с бидистиллированной водой.

6. Включить насос со скоростью 2 $см^3$/мин через подавительную колонку в течение 1,5 часа в мерный цилиндр объемом 500 $см^3$ до метки ≈ 180 $см^3$.

7. Измерить pH воды и раствора на выходе подавительной колонки. В результате измерения pH воды должен быть равным pH раствора на выходе подавительной колонки.

8. Если результат измерения соответствует п. 7, то подавительная колонка отрегенерирована.

9. Если pH раствора на выходе меньше, чем pH воды, то продолжить промывку колонки бидистиллированной водой до выполнения требования п. 7.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВНИИМ им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА"
190005, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 19
Факс: 7 (812) 713-01-14, телефон: 7 (812) 251-76-01, e-mail: gost.e-ecolog.rugost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений

№ 242/76 - 07

Методика выполнения измерения массовой концентрации анионов: нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии, разработанная ЗАО "АналитИнвест" (129226, г. Москва, ул.Сельскохозяйственная, 12а) и регламентированная в документе № М 101 «Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерения массовой концентрации анионов: нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата в пробах природной, питьевой и сточной воды методом ионной хроматографии» (Москва, 2007 г., взамен ПНД Ф.14.1:2:4.132-98) аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по разработке МВИ.

В результате аттестации МВИ установлено, что МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне свидетельства.

- 26.06.2007 г.

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Диапазон измерений массовой концентрации анионов: нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата при их совместном присутствии в питьевых водах, водах поверхностных водоемов и водотоков и сточных водах методом ионной хроматографии в диапазоне:

от 0,1 до 80мг/дм^3 без разбавления*,

от 80 до 1000 мг/дм^3 с разбавлением*.

границы относительной суммарной погрешности измерений при доверительной вероятности 0,95**, $\delta = \pm 15$ %

ПРИМЕЧАНИЯ:

**При условии, что концентрации анионов различаются друг от друга не более, чем на 2 порядка.*

***Соответствует относительной расширенной неопределенности измерений (при коэффициенте охвата, $k = 2$), $U = 15$ %,*

Бюджет неопределённости измерений приведен в Приложении к настоящему свидетельству.

Нормативы

Наименование операции	№ пункта в документе на МВИ	Контролируемая (проверяемая) характеристика	Норматив
Проверка приемлемости выходных сигналов хроматографа при градуировке, измерениях и контроле	9.7.9 11 14.1 14.2	Модуль разности двух высот пиков хроматограмм раствора аниона, при двух параллельных измерениях, отнесенный к среднему арифметическому	(P=0,95) 0,22
Проверка приемлемости градуировки хроматографа по трем градуировочным растворам	9.7.12	Размах значений градуировочного коэффициента для аниона, отнесенный к среднему арифметическому	0,26
Проверка приемлемости градуировки хроматографа по одному градуировочному раствору	9.7.16	Модуль разности градуировочного коэффициента для аниона при измерении и приписанного ему значения, отнесенный к приписанному значению	0,14
Проверка эффективности разделительной колонки	10	Вычисляется по формуле МВИ (9)	$R_s = 1,5$
Проверка приемлемости результатов двух параллельных измерений	12	Модуль разности двух параллельных измерений массовой концентрации анионов в воде, отнесенный к среднему арифметическому	(P=0,95) $r_x = 10$ %
Контроль погрешности результатов измерения	14.1 9.7.16	Модуль разности измеренной массовой концентрации аниона в контрольном растворе, отнесенный к приписанному значения этого раствора	(P=0,90) $\varepsilon = 13$ %

Руководитель лаборатории Л.В. Осипова

ПРИЛОЖЕНИЕ
к свидетельству об аттестации № 242/ 76 – 07 от 26.06.2007 г

Бюджет неопределенности измерений массовой концентрации анионов: нитрита, нитрата, хлорида, фторида, сульфата и фосфата при их совместном присутствии в питьевых водах, водах поверхностных водоемов и водотоков и сточных водах методом ионной хроматографии в диапазоне:
от 0,1 до 80 мг/дм^3 без разбавления,
от 80 до 1000 мг/дм^3 с разбавлением.

№ п/п	Источник неопределенности	Тип оценки	Относительная стандартная неопределенность, %
1	Приготовление градуировочных растворов.	B	$u_{г.р.} = 1,2$
2	Градуировка хроматографа.	B	$u_{г.х} = 7$
3	Пробоподготовка	B	$u_{п.п.} = 1,2$
4	Стандартное отклонение результатов измерений	A	$u_r = 2,5$
Суммарная стандартная неопределенность			7,6
Расширенная неопределенность (k = 2)			15,2 Принято: 15

Примечания:

1 u_r – соответствует СКО относительной случайной составляющей погрешности в условиях повторяемости;

2 $2\sqrt{u^2_{г.р.} + u^2_{г.х} + u^2_{п.п}}$ - соответствует границам относительной неисключенной систематической составляющей погрешности (по МИ 1317-04);

3 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений;

4 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

Руководитель лаборатории Осипова Л.В.

gost.e-ecolog.ru