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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 31867— 2012

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания анионов методом хроматографии и капиллярного электрофореза

(ISO 10304-4:1997, NEQ)

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 Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Закрытым акционерным обществом «Центр исследования и контроля воды» и группой компаний «Люмэкс»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 15 ноября 2012 г. № 42)

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
Армения	AM	Агентство «Армстандарт»
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдовастандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт соответствует международному стандарту ISO 10304-4:1997 Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 4: Determination of chlorate, chloride and chlorite in water with low contamination (Качество воды. Определение растворенных ионов жидкостной ионной хроматографией. Часть 4. Определение хлората, хлорида и хлорита в воде с малыми степенями загрязнения).

Степень соответствия — неэквивалентная (NEQ).

Настоящий стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 52181—2003 «Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза»

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 29 ноября 2012 г. № 1616-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 31867—2012 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2014 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном 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

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Отбор проб 2
4 Определение содержания анионов методом ионной хроматографии 2
5 Определение содержания анионов методом капиллярного электрофореза 7
Приложение А (рекомендуемое) Приготовление хроматного электролита для определения анионов методом капиллярного электрофореза 11
Библиография 11

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания анионов методом хроматографии и капиллярного электрофореза

Drinking water.
Determination of anions content by chromatography and capillary electrophoresis method

Дата введения — 2014—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую, в том числе расфасованную в емкости, и природную (поверхностную и подземную) воду, в том числе воду источников питьевого водоснабжения, и устанавливает определение содержания неорганических анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза в диапазоне массовой концентрации:

- от 0,5 до 50 мг/дм^3 — для хлорид-, сульфат-, нитрат- и нитрит-ионов;
- от 0,5 до 20 мг/дм^3 — для фосфат-ионов;
- от 0,3 до 20 мг/дм^3 — для фторид-ионов.

Методы допускается применять для определения более высоких концентраций анионов разбавлением анализируемой пробы воды, но не более чем в 100 раз, при условии, что в разбавленной пробе концентрации всех одновременно или индивидуально определяемых анионов будут соответствовать указанным значениям.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 17.1.5.05—85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 83—79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ИСО 1042—83, ИСО 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6—2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике*

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 (ИСО 2435—73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р ИСО 5725-6—2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике».

Издание официальное

ГОСТ 10652—73 Реактивы. Соль динатривая этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ ИСО/МЭК 17025—2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия*

ГОСТ 20301—74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия

ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861—2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862—2012 Вода питьевая. Отбор проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Отбор проб

Требования к отбору проб — по ГОСТ 31862, ГОСТ 31861 и ГОСТ 17.1.5.05. Объем отобранной пробы воды должен быть не менее 100 $см^3$. Пробы отбирают в емкости, изготовленные из полимерного материала или стекла.

При определении содержания в воде фторид-ионов пробы хранят в емкостях из полимерного материала, не содержащего фтора, не более 1 мес. При определении содержания нитрат-ионов пробы следует хранить не более 48 ч, нитрит- и фосфат-ионов — не более 24 ч при температуре от 2 °С до 5 °С. Хранение данных проб при комнатной температуре не должно превышать 8 ч. При определении сульфатов срок хранения пробы — до 7 сут при температуре от 2 °С до 5 °С или не более 3 сут при комнатной температуре, при определении хлоридов срок хранения пробы — до 1 мес при комнатной температуре.

Для воды, расфасованной в емкости, сроки и температурные условия хранения должны соответствовать требованиям, указанным в нормативном документе** на готовую продукцию.

4 Определение содержания анионов методом ионной хроматографии

Метод основан на хроматографическом разделении анионов вследствие их различной подвижности в процессе миграции по ионной хроматографической колонке с последующей регистрацией электропроводности элюата.

4.1 Средства измерений, оборудование и реактивы

Хроматограф жидкостной ионный, оснащенный хроматографическими аналитической и подавительной колонками, кондуктометрическим детектором, компьютером со специальным программным обеспечением для обработки хроматограмм.

Государственные (межгосударственные) стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов анионов (фторид-, хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-, фосфат-ионов) с относительной погрешностью аттестованного значения не более ±1 %.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 51652—2000 «Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия».

** В Российской Федерации — требованиям ГОСТ Р 52109—2003 «Вода питьевая, расфасованная в емкости. Общие технические условия» — переоформляется в межгосударственный стандарт.

Весы лабораторные* с наибольшим пределом взвешивания 220 г, обеспечивающие точность взвешивания с пределом допускаемой абсолютной погрешности не более ±0,75 мг.

Колбы мерные по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные по ГОСТ 29227 или с одной отметкой по ГОСТ 29169 2-го класса точности или дозаторы с погрешностью дозирования объема не более 2,5 %.

Цилиндры по ГОСТ 1770 2-го класса точности.

Стаканы химические термостойкие по ГОСТ 25336.

Воронки стеклянные по ГОСТ 25336.

Фильтры целлюлозно-ацетатные или фильтры Шотта с размером пор 0,45—0,55 мкм, или фильтры мембранные с диаметром пор 0,45 мкм, или бумажные обеззоленные типа «синяя лента».

Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328, ч. д. а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч.

Вода деионизованная (дистиллированная вода по ГОСТ 6709, пропущенная через колонку с ионообменной смолой по ГОСТ 20301) электропроводностью менее 2 мкСм/см. Для получения деионизованной воды рекомендуется использовать специальную установку.

Бумага индикаторная для контроля pH растворов.

Натрий углекислый (карбонат натрия) по ГОСТ 83, х. ч.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч.

Спирт этиловый (этанол) ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Аммиак по ГОСТ 3760, 25 %-ный раствор.

Трилон Б (этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевая соль, 2-водная) по ГОСТ 10652, ч. д. а.

Азот газообразный по ГОСТ 9293 или аргон газообразный по ГОСТ 10157 или устройство для дегазации пробы, например с насосом водоструйным по ГОСТ 25336.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы, в том числе импортные, с метрологическими или техническими характеристиками не хуже указанных.

4.2 Подготовка к выполнению измерений

4.2.1 Приготовление элюента

Элюент готовят в соответствии с рекомендациями производителя хроматографической колонки.

Например, для приготовления 1000 см^3 элюента 0,25 г карбоната натрия растворяют в колбе вместимостью 1000 см^3, доводя объем раствора до метки деионизованной водой, и перемешивают. После приготовления элюент фильтруют, а перед использованием дегазируют инертным газом или вакуумированием. Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала — не более 1 мес.

4.2.2 Приготовление раствора этанола

Для приготовления 1000 см^3 раствора смешивают 190 см^3 этилового спирта и 810 см^3 деионизованной воды.

Срок хранения раствора — не более одного года.

4.2.3 Приготовление раствора карбоната натрия в растворе этанола

Для приготовления 1000 см^3 раствора в колбе вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненной раствором этанола (см. 4.2.2), растворяют, при перемешивании, 53 г карбоната натрия и добавляют до метки раствор этанола (см. 4.2.2).

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

4.2.4 Приготовление раствора гидроксида натрия

Для приготовления 1000 см^3 раствора 20 г гидроксида натрия растворяют в деионизованной воде, при перемешивании, в термостойком стакане. Переносят раствор в колбу вместимостью 1000 см^3 и добавляют до метки деионизованной воды.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала — не более 6 мес.

4.2.5 Приготовление раствора аммиака

Для приготовления 1000 см^3 раствора в колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную деионизованной водой, цилиндром вместимостью 25 см^3 наливают 13 см^3 25 %-ного аммиака, доводят объем раствора до метки деионизованной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более одного года.

---

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 53228—2008 «Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания».

4.2.6 Приготовление раствора трилона Б

Для приготовления 1000 см^3 раствора в колбе вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненной раствором аммиака (см. 4.2.5), растворяют, при перемешивании, 20 г трилона Б и добавляют до метки раствор аммиака (см. 4.2.5).

Срок хранения раствора — не более одного года.

4.2.7 Растворы, приготовленные по 4.2.3, 4.2.4, 4.2.6, перед применением фильтруют.

4.2.8 Приготовление раствора азотной кислоты

Для приготовления 1000 см^3 раствора в колбу вместимостью 1000 см^3, наполовину заполненную деионизованной водой, цилиндром вместимостью 50 см^3 наливают 34 см^3 концентрированной азотной кислоты, доводят объем раствора в колбе до метки деионизованной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более одного года.

4.2.9 Регенерация аналитической колонки

Регенерацию аналитической колонки проводят в соответствии с рекомендациями производителя, в том числе при неудовлетворительных результатах контроля по 4.4.1.

Например, колонку отсоединяют от детектора и подавительной колонки и пропускают через нее 200 см^3 раствора карбоната натрия в этаноле (см. 4.2.3), затем 150—200 см^3 раствора гидроксида натрия (см. 4.2.4). После этого промывают колонку деионизованной водой до нейтральной реакции pH раствора. Перед началом измерений (см. 4.6) аналитическую колонку промывают раствором элюента (см. 4.2.1).

Пригодность колонки к работе определяют по 4.4.1.

4.2.10 Регенерация подавительной колонки

Регенерацию колонки или ее замену проводят в соответствии с рекомендациями производителя, как правило, через 8—10 ч ее работы.

Например, через подавительную колонку пропускают 200 см^3 раствора трилона Б (см. 4.2.6), затем 200 см^3 раствора азотной кислоты (см. 4.2.8) и после этого промывают колонку деионизованной водой до нейтральной реакции pH раствора.

Пригодность колонки к работе определяют по 4.4.1.

4.2.11 Приготовление градуировочных растворов смеси анионов

Для приготовления градуировочных растворов смеси анионов рекомендуется применять ГСО состава водных растворов индивидуальных анионов или их смесей номинальной концентрации индивидуальных анионов 0,1; 0,5 и 1,0 г/дм^3.

В мерные колбы пипетками соответствующей вместимости вносят рассчитанные объемы ГСО состава водных растворов необходимых анионов и доводят раствор до метки деионизованной водой, чтобы концентрация этих анионов соответствовала применяемому диапазону измерений. Процедуру разбавления ГСО проводят в соответствии с инструкцией по их применению. Готовят пять — шесть градуировочных растворов. Рекомендуемые номинальные концентрации анионов в градуировочных растворах приведены в таблице 1. Растворы используют свежеприготовленными.

Таблица 1

Наименование аниона	Массовая концентрация аниона, мг/дм^3, в градуировочных растворах 1—6					
	1	2	3	4	5	6
Хлорид	0,5	2,0	5,0	10,0	20,0	50,0
Сульфат	0,5	2,0	5,0	10,0	20,0	50,0
Нитрат	0,5	2,0	5,0	10,0	20,0	50,0
Нитрит	0,5	2,0	5,0	10,0	20,0	50,0
Фосфат	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
Фторид	0,3	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0

4.3 Подготовка прибора

Хроматограф подготавливают к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации так, чтобы при измерении градуировочных растворов по 4.4 достигалось разделение пиков анализируемых анионов с коэффициентом разделения не менее 1. Регенерацию колонок, при необходимости, проводят по 4.2.9 и 4.2.10.

4.4 Градуировка прибора

4.4.1 На хроматографе анализируют (см. 4.6) не менее двух раз градуировочные растворы (см. 4.2.11), идентифицируют пики каждого аниона и устанавливают соответствующее им время удерживания, которое в дальнейшем используют для идентификации анионов в исследуемых рабочих пробах воды. Рекомендуется проводить идентификацию пиков анионов по градуировочным растворам 3—5 (см. таблицу 1).

Времена удерживания анионов признают приемлемыми при выполнении условия

$$200\ (T_{max} - T_{min}) \le r_t\ (T_{max} + T_{min}), \quad (1)$$

где T_{max} — максимальное время удерживания пика аниона;

T_{min} — минимальное время удерживания пика аниона;

r_t — предел повторяемости времени удерживания аниона (r_t = 10 %).

По полученным хроматограммам определяют площади пиков аниона (анионов), рассчитывают их средние арифметические значения и проверяют приемлемость полученных значений для каждой концентрации аниона в градуировочных растворах (см. 4.2.11).

Значения площадей пиков анионов признают приемлемыми при выполнении условия

$$200\ (S_{max} - S_{min}) \le r_s\ (S_{max} + S_{min}), \quad (2)$$

где S_{max} — максимальная площадь пика аниона;

S_{min} — минимальная площадь пика аниона;

r_s — предел повторяемости (см. таблицу 2), %.

При удовлетворительных результатах контроля обоих параметров пика — времени удерживания и площади — устанавливают градуировочную характеристику: зависимость среднеарифметического значения площадей пика конкретного аниона от концентрации этого аниона в градуировочном растворе (см. 4.2.11).

При неудовлетворительных результатах контроля повторяют регенерацию колонки (см. 4.2.9) и градуировку прибора.

Хроматограф градуируют после регенерации аналитической колонки или ее замены, смены элюента, основных реактивов, но не реже чем один раз в 3 мес.

4.5 Подготовка пробы

При необходимости отделения взвесей 20—50 см^3 пробы анализируемой воды пропускают через сухой фильтр в сухую посуду, отбрасывая первую порцию (5—10 см^3) фильтрата.

4.6 Выполнение измерений

Ввод пробы в хроматограф и дальнейшие измерения электропроводности элюата проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации хроматографа, при рабочих параметрах, установленных по 4.3 и 4.4.

Если измеренная концентрация анализируемого аниона (анионов) превышает верхнюю границу диапазона измерений (установленной градуировочной зависимости), то пробу разбавляют деионизованной водой, фиксируя коэффициент разбавления пробы K_p.

Хроматографирование каждой пробы проводят не менее двух раз.

4.7 Обработка результатов

На полученных хроматограммах по времени удерживания пиков идентифицируют содержащиеся в пробе анионы, определяют площади пиков каждого аниона. По полученным градуировочным характеристикам (см. 4.4) определяют концентрацию каждого аниона в пробе.

За результат измерений концентрации аниона в исходной пробе воды c (мг/дм^3) принимают среднеарифметическое значение полученных значений концентраций c_1 и c_2, (мг/дм^3).

Расхождение между результатами измерений анализируемой пробы c_1 и c_2 (мг/дм^3) не должно превышать предела повторяемости r (см. таблицу 2). Результат измерений считают удовлетворительным при условии

$$200\ |c_1 - c_2| \le r\ (c_1 + c_2). \quad (3)$$

Если условие (3) не выполняется, то проводят повторные измерения (см. 4.6) и проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) по ГОСТ ИСО 5725-6.

Если пробу разбавляли в соответствии с 4.6, то концентрацию аниона в пробе воды c, (мг/дм^3), рассчитывают по формуле

$$c = c_р K_р, \quad (4)$$

где $c_р$ — концентрация аниона в анализируемой пробе, определенная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

$K_р$ — коэффициент разбавления пробы, $K_р = \frac{V_р}{V_0}$,

где $V_р$ — объем разбавленной пробы, см^3;

V_0 — объем исходной пробы, взятый для разбавления, см^3.

При этом проверку приемлемости результатов по формуле (3) проводят с использованием значений для разбавленной пробы ($c_{р,1}$ и $c_{р,2}$, мг/дм^3).

4.8 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 2

Наименование аниона	Диапазон измерений концентраций анионов, мг/дм^3	Показатель точности (границы* допускаемой относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta$, %	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между значениями массовой концентрации анионов, полученными в условиях повторяемости) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами определений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R, %
Хлорид	От 0,5 до 10,0 включ.	25	25	35
	Св. 10,0 » 50,0 »	10	10	14
Сульфат	От 0,5 » 5,0 »	25	25	35
	Св. 5,0 » 50,0 »	20	20	28
Нитрат	От 0,5 » 3,0 »	20	20	28
	Св. 3,0 » 50,0 »	15	15	21
Нитрит	От 0,5 » 50,0 »	25	25	35
Фосфат	От 0,5 » 20,0 »	10	10	14
Фторид	От 0,3 » 1,0 »	25	25	35
	Св. 1,0 » 20,0 »	10	10	14

* Установленные численные значения границ допускаемой относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности $U_{отн}$ (в относительных единицах) при коэффициенте охвата $k = 2$.

4.9 Контроль показателей качества результатов измерений

Контроль показателей качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 или рекомендаций [1].

4.10 Оформление результатов

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025, при этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт с указанием метода определения.

Результаты измерений содержания анионов $\bar{c}$, мг/дм^3, представляют в виде (при подтвержденном в лаборатории соответствии аналитической процедуры требованиям настоящего стандарта)

$$\bar{c} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \text{ либо} \quad (5)$$

$$\bar{c} \pm U, \text{ мг/дм}^3, \quad (6)$$

где Δ — границы абсолютной погрешности измерений (при вероятности $P = 0,95$) массовой концентрации анионов, мг/дм^3, рассчитываемые по формуле

$$\Delta = 0{,}01\delta\overline{X}, \quad (7)$$

где δ — границы допускаемой относительной погрешности измерений (при вероятности $P = 0{,}95$) массовой концентрации анионов по таблице 2, %;

$\overline{X}$ — результат измерений, полученный в соответствии с процедурами по 4.7, мг/дм^3;

U — расширенная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$, мг/дм^3, рассчитываемая по формуле

$$U = 0{,}01\, U_{отн}\, \overline{X}, \quad (8)$$

где $U_{отн}$ — расширенная неопределенность (в процентах) при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 2.

Допускается результат измерений представлять в виде

$$\overline{X} \pm \Delta_{лаб},\ мг/дм^3, \quad (9)$$

при условии $\Delta_{лаб} < \Delta$, где $\Delta_{лаб}$ — значение показателя точности измерений (доверительные границы абсолютной погрешности измерений для доверительной вероятности $P = 0{,}95$), установленное при реализации настоящего метода в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений;

$$\overline{X} \pm U_{лаб},\ мг/дм^3, \quad (10)$$

при условии $U_{лаб} < U$, где $U_{лаб}$ — значение расширенной неопределенности, установленное при реализации настоящего метода в лаборатории с учетом руководства [2] или рекомендаций [3] и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений в лаборатории.

5 Определение содержания анионов методом капиллярного электрофореза

Метод основан на разделении анионов вследствие их различной подвижности в процессе миграции по кварцевому капилляру в электролите под действием электрического поля с последующей регистрацией разности оптического поглощения электролита и анионов в ультрафиолетовой (УФ) области спектра излучения.

5.1 Средства измерений, вспомогательное оборудование, материалы и реактивы — по 4.1 со следующими уточнениями:

система (анализатор) капиллярного электрофореза (далее — прибор) с источником высокого напряжения отрицательной полярности, оснащенная кварцевым капилляром эффективной длиной не менее 50 см и внутренним диаметром от 50 до 100 мкм, фотометрическим детектором и источником излучения с фиксированной на 254 нм или перестраиваемыми длинами волн в УФ области спектра и компьютером со специальным программным обеспечением для обработки электрофореграмм;

пробирки с притертой пробкой по ГОСТ 25336 вместимостью от 5 до 10 см^3;

баня ультразвуковая любого типа;

центрифуга любого типа со скоростью вращения не менее 83 с$^{-1}$ (5000 об/мин);

пробирки для микропроб, например, типа Эппендорф;

электролит анионный хроматный, приготовленный по приложению А или приобретенный у производителя анализатора.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы, в том числе импортные, с метрологическими или техническими характеристиками не хуже указанных.

5.2 Подготовка к выполнению измерений

5.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты

Для приготовления 100 см^3 раствора в колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную деионизованной водой, приливают 8,3 см^3 соляной кислоты. Объем раствора в колбе доводят до метки деионизованной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более одного года.

5.2.2 Приготовление раствора гидроксида натрия

Для приготовления 100 см^3 раствора 0,3—0,5 г гидроксида натрия растворяют при перемешивании в 100 см^3 деионизованной воды.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала — не более 2 мес.

5.2.3 Приготовление градуировочных растворов смеси анионов проводят по 4.2.11.

5.3 Подготовка прибора и капилляра к работе

5.3.1 Прибор подготавливают к работе в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации, устанавливая рабочие параметры:

- напряжение — от минус 10 до минус 25 кВ,
- ввод пробы — пневматический или гидростатический,
- детектирование — в ультрафиолетовой области спектра,
- температуру системы охлаждения капилляра — от 20 °С до 30 °С.

Рабочие параметры конкретного прибора (напряжение, способ ввода и объем пробы) подбирают так, чтобы при измерении по 5.4 градуировочных растворов (см. 4.2.11) достигалось разделение пиков анализируемых анионов с коэффициентом разделения не менее 1 (см. 4.3), а длину волны детектирования, при условии возможности ее перестройки, выбирают таким образом, чтобы высота пиков анионов в градуировочных растворах номер 3 или 4 (см. таблицу 1) была максимальной. Вводимый в капилляр объем пробы должен быть таким, чтобы выполнялось условие: соотношение высоты пика аниона с концентрацией, соответствующей нижней границе диапазона измерений, и уровня шума нулевой линии на электрофореграмме должно быть не менее 5:1.

5.3.2 Подготовка капилляра

5.3.2.1 Подготовка нового капилляра

Подготовку нового капилляра к работе проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора. При отсутствии в руководстве (инструкции) указаний к подготовке нового капилляра его последовательно промывают деионизованной водой 10 мин, раствором соляной кислоты (см. 5.2.1) 5 мин, деионизованной водой 10 мин, раствором гидроксида натрия (см. 5.2.2) 5 мин, деионизованной водой 10 мин и хроматным электролитом (см. 5.1) 10 мин.

5.3.2.2 Подготовка капилляра к работе

Ежедневно перед проведением измерений капилляр промывают раствором соляной кислоты (см. 5.2.1) в течение 3 мин, деионизованной водой в течение 5 мин, раствором гидроксида натрия (см. 5.2.2) в течение 3 мин и деионизованной водой в течение 5 мин, затем хроматным электролитом (см. 5.1) в течение 10 мин.

5.3.2.3 Промывание капилляра между измерениями и в конце рабочего дня

При проведении измерений градуировочных растворов и проб анализируемой воды капилляр промывают хроматным электролитом (см. 5.1) в течение 2—5 мин после регистрации каждой электрофореграммы.

После завершения измерений капилляр промывают в течение 10 мин деионизованной водой и оставляют концы капилляра погруженными в пробирки с деионизованной водой.

Примечание — При обнаружении на электрофореграммах дрейфа нулевой линии, ступеней и смещения времен миграции анионов рекомендуется:

- увеличить продолжительность промывания капилляра электролитом между измерениями;
- провести промывание капилляра хроматным электролитом (см. 5.1) при рабочем напряжении в течение 2—3 мин (см. 5.3.1);
- заменить электролит в пробирках на входе и выходе свежими порциями;
- промыть капилляр по 5.3.2.1.

Если эти меры не дают результатов, необходима замена капилляра на новый.

5.3.2.4 Условия хранения капилляра

Если перерывы в работе составляют:

- не более 14 сут, то перед хранением капилляр промывают деионизованной водой в течение 10 мин и оставляют концы капилляра погруженными в пробирки с деионизованной водой;
- более 14 сут, то перед хранением капилляр промывают деионизованной водой в течение 10 мин, затем капилляр продувают воздухом в течение 10 мин. Хранят капилляр в сухом состоянии, при этом перед использованием капилляр подготавливают к работе в соответствии с требованиями 5.3.2.1.

5.4 Градуировка прибора

5.4.1 Градуировку проводят после подготовки капилляра (см. 5.3.2.2).

5.4.2 Не менее двух раз регистрируют электрофореграммы (см. 5.6) градуировочных растворов (см. 4.2.11), идентифицируют пики каждого аниона и устанавливают соответствующее им время миграции, которое в дальнейшем используют для идентификации анионов в исследуемых рабочих пробах воды. Рекомендуется проводить идентификацию пиков анионов по градуировочным растворам номер 3—5 (см. таблицу 1).

5.4.3 Времена миграции анионов признают приемлемыми при выполнении условия

$$200\ (T'_{max} - T'_{min}) < r'_т\ (T'_{max} + T'_{min}), \quad (11)$$

где T'_{max} — максимальное время миграции пика аниона;

T'_{min} — минимальное время миграции пика аниона;

$r'_т$ — предел повторяемости времен миграции пиков, $r'_т = 5$ %.

5.4.4 По полученным электрофореграммам определяют площади пиков аниона (анионов), рассчитывают их среднеарифметические значения и проверяют приемлемость полученных значений при каждой концентрации аниона. Значения площадей пиков признаются приемлемыми при выполнении условия (2).

5.4.5 При удовлетворительных результатах контроля обоих параметров пика — времени миграции и площади — устанавливают градуировочную зависимость среднего арифметического значения площадей пика конкретного аниона от концентрации этого аниона в градуировочном растворе (см. 4.2.11). При неудовлетворительных результатах контроля повторяют промывку капилляра (см. 5.3.2) и градуировку прибора.

Прибор градуируют при смене капилляра, при использовании новой партии компонентов электролита, при изменении рабочих параметров прибора, при неудовлетворительных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики (см. 5.4.6).

5.4.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют ежедневно перед началом анализа проб после промывания капилляра в соответствии с требованиями 5.3.2.3, используя в качестве контрольного образца раствор, содержащий определяемые анионы в концентрациях, соответствующих середине диапазонов градуировочных характеристик (см. 4.2.11).

Контрольный образец анализируют согласно 5.6, регистрируя не менее двух электрофореграмм при заданных параметрах прибора по 5.3.1.

При помощи программного обеспечения к прибору на полученных электрофореграммах проводят идентификацию компонентов; при необходимости вносят коррекцию разметки пиков и времен миграции пиков. Используя градуировочную характеристику (см. 5.4.5), устанавливают значение массовой концентрации конкретного аниона в контрольном образце, $C_к$, мг/дм^3.

Градуировочную характеристику признают стабильной при выполнении условия для каждого аниона

$$|C_к - C_0| \le 0{,}01G\ C_0, \quad (12)$$

где $C_к$ — измеренное значение массовой концентрации конкретного аниона, мг/дм^3;

C_0 — массовая концентрация конкретного аниона в контрольном растворе, использованном для контроля стабильности градуировочной характеристики, мг/дм^3;

G — норматив контроля стабильности градуировочной характеристики, %, рассчитываемый по формуле

$$G = 0{,}8\delta, \quad (13)$$

где δ — доверительные границы допускаемой относительной погрешности (см. таблицу 2), %.

5.5 Подготовка пробы

При необходимости анализируемую пробу воды фильтруют через мембранный фильтр, отбрасывая первую порцию фильтрата 1—2 см^3 в пробирку для микропроб.

Газированные пробы воды дегазируют, например центрифугированием в течение 5 мин при скорости не менее 83 с$^{-1}$ (5000 об/мин) или в ультразвуковой бане в течение 3 мин.

5.6 Выполнение измерений

5.6.1 Пробирку с подготовленной по 5.5 пробой устанавливают в прибор и проводят измерения при заданных параметрах прибора (см. 5.3.1), регистрируя не менее двух электрофореграмм в условиях повторяемости. С использованием программного обеспечения к прибору, на электрофореграммах идентифицируют определяемые анионы, проверяют правильность разметки пиков (при необходимости вносят коррективы) и, используя градуировочную характеристику по 5.4, находят значения массовой концентрации каждого аниона (C_1 и C_2, мг/дм^3). При трудности идентификации определяемых анионов используют метод добавок.

5.6.2 Если найденные значения превышают верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики, то пробу разбавляют деионизованной водой, регистрируя объем разбавленной пробы V_p(см^3) и объем аликвоты анализируемой пробы, взятый для разбавления V_0(см^3), и измерения по 5.6.1 повторяют.

5.7 Обработка результатов — по 4.7.

5.8 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерений с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности P = 0,95.

5.9 Оформление результатов — по 4.10.

5.10 Контроль показателей качества результатов измерений — по 4.9.

Приложение А
(рекомендуемое)

Приготовление хроматного электролита для определения анионов методом капиллярного электрофореза

А.1 Реактивы и материалы

Натрий хромовокислый (хромат натрия), ч. д. а.

Кальция глюконат фармакопейный.

Модификатор осмотического потока OFM-OH (гидроксид тетрадецилтриметиламмония) молярной концентрации 0,1 моль/дм^3.

2-[N-Циклогексиламино]этан-сульфоновая кислота (CHES) с содержанием основного вещества не менее 99 %.

Емкости из полимерного материала вместимостью не менее 100 см^3.

А.2 Приготовление раствора глюконата кальция

В емкость из полимерного материала помещают 100 см^3 деионизованной воды и 0,043 г глюконата кальция. Тщательно перемешивают.

А.3 Приготовление электролита

В емкость из полимерного материала вместимостью 100 см^3, содержащую 40—50 см^3 деионизованной воды, вносят 0,076 г хромата натрия безводного или 0,110 г хромата натрия 4-водного. Перемешивают.

После растворения хромата натрия добавляют 4 см^3 модификатора осмотического потока OFM-OH (см. А.1). Перемешивают.

Затем добавляют 0,207 г CHES (см. А.1). Перемешивают.

После растворения CHES добавляют 10 см^3 раствора глюконата кальция (см. А.2). Перемешивают.

Раствор в емкости доводят до 100 см^3 деионизованной водой.

Полученную смесь интенсивно перемешивают и дегазируют в ультразвуковой бане в течение 5 мин.

Срок хранения при комнатной температуре — не более одного года.

Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76—2004 — Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[2] Руководство ЕВРОХИМ/СИТАК — «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». 2-е издание, 2000, пер. с англ. — СПб, ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002 г.

[3] Рекомендации по стандартизации Р 50.1.060—2006* — Государственная система обеспечения единства измерений. Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений

* Действуют в Российской Федерации.

УДК 628.1.033:006.354 МКС 13.060.50 ТН ВЭД 220100000 220110000 NEQ

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, анионы, измерения, массовая концентрация, ионная хроматография, капиллярный электрофорез

Редактор *Д.М. Кульчицкий*
Технический редактор *О.Н. Власова*
Корректор *Ю.М. Прокофьева*
Компьютерная верстка *И.А. Налейкиной*

Сдано в набор 11.02.2014. Подписано в печать 26.02.2014. Формат 60×84 1/8. Гарнитура Ариал.
Усл. печ. л. 1,86. Уч.-изд. л. 1,45. Тираж 158 экз. Зак. 327.

Издано и отпечатано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.

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

gost.e-ecolog.ru