ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
Директор ФБУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»
_____ Ю.С.Чевычелов
"___" _____ 2012 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЦЕТАТ-ИОНОВ В ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

ПНД Ф 14.1:2.226-2006

Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2006 г.
(издание 2012 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику:

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

Код МВИ в Федеральном реестре: ФР.1.31.2009.06202

Разработчик:

Аналитический центр ЗАО «РОСА»
Адрес: 119297 , г. Москва, ул.Родниковая, д. 7,стр 35
Телефон: (495) 439 52 13
Факс: (495) 435 13 00

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.

Настоящий нормативный документ устанавливает методику измерений массовой концентрации ацетат-ионов в пробах природных и сточных вод методом капиллярного электрофореза.

Диапазон измеряемых концентраций от 5 до 1000 мг/дм^3. При содержании ацетат-ионов более 50 мг/дм^3 требуется предварительное разбавление пробы.

Блок-схема проведения анализа приведена в Приложении 1.

1. ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Настоящая методика обеспечивает получение результатов анализа с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 1.

Таблица 1

Диапазон измерений, значения показателей точности, воспроизводимости, правильности и повторяемости методики

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при P=0,95), $\pm \delta_C$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при P=0,95) $\pm\delta$, %
от 5 до 100 вкл.	8	11	7	23
св. 100 до 500 вкл.	6	10	5	20
Св. 500 до 1000 вкл.	5	7	5	15

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на разделении анионов в процессе миграции по кварцевому капилляру под действием электрического поля вследствие их различной электрофоретической подвижности. Идентификацию и количественное определение анализируемого аниона проводят косвенным методом, регистрируя ультрафиолетовое поглощение на длине волны 254 нм, используя в качестве фонового хроматный электролит.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ. ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА. РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы:

3.1. Средства измерений

3.1.1. Система капиллярного электрофореза с отрицательной полярностью, фотометрическим детектором и кварцевым капилляром длиной 60 см и внутренним диаметром 75 мкм, например, «КАПЕЛЬ 104»;

3.1.2. Весы лабораторные по ГОСТ Р 53228 высокого класса точности;

3.1.3. Колбы мерные с притертыми пробками вместимостью 50; 100; 200 $см^3$ по ГОСТ 1770, класс точности 2;

3.1.4. Пипетки градуированные вместимостью 1; 2; 5 $см^3$ по ГОСТ 29227, класс точности 2;

3.1.5. Пипетки с одной меткой вместимостью 1; 5; 10 $см^3$ по ГОСТ 29169, класс точности 2;

3.1.6. Дозаторы пипеточные с переменным объемом 0,2 – 1 $см^3$, 1 – 5 $см^3$ и пределом допускаемой погрешности измерения не более ± 5%;

3.1.7. pH-метр лабораторный любой модели.

3.2. Вспомогательное оборудование

3.2.1. Бидистиллятор по ТУ 25-11.1592 или установка для получения воды для лабораторного анализа 2 степени чистоты по ГОСТ Р 52501;

3.2.2. Персональный компьютер, позволяющий работать с программным обеспечением для сбора и обработки данных;

3.2.3. Блок бесперебойного питания типа, например, APC-500;

3.2.4. Ультразвуковая баня любого типа;

3.2.5. Баня водяная любого типа;

3.2.6. Холодильник бытовой, обеспечивающий температуру (2 – 10)°С;

3.2.7. Пробирки полимерные одноразовые вместимостью 1,5 $см^3$ по ТУ 64-2-300;

3.2.8. Пробирки полиэтиленовые с крышкой вместимостью 15; 50 $см^3$;

3.2.9. Шприцы одноразовые медицинские (объем 5 и 10 $см^3$);

3.2.10. Наконечники к дозаторам;

3.2.11. Емкости из полимерного материала для хранения реактивов.

Допускается использование других средств измерения, вспомогательного оборудования, лабораторной посуды с аналогичными или лучшими метрологическими и техническими характеристиками

3.3. Материалы

3.3.1. Картриджи для предварительной очистки пробы от карбонатов OnGuard-H, например, фирмы DIONEX;

3.3.2. Картриджи для предварительной очистки пробы от сульфатов OnGuard-Ba, например, фирмы DIONEX;

3.3.3. Картриджи для предварительной очистки пробы от хлоридов OnGuard-Ag, например, фирмы DIONEX;

3.3.4. Гелий сжатый по ТУ 51-940;

3.3.5. Насадки фильтрующие к шприцам с диаметром пор 0,45 мкм, например, фирмы Millipore или аналогичные;

3.3.6. Стаканы химические вместимостью 50; 100 $см^3$ по ГОСТ 25336;

3.3.7. Фильтры обеззоленные «синяя лента» по ТУ 2642-001-42624157

3.4. Реактивы

3.4.1. Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода для лабораторного анализа 2 класса чистоты по ГОСТ Р 52501 (далее – вода дистиллированная);

3.4.2. Хрома (VI) оксид, ч.д.а. по ГОСТ 3776 или импортный, например, производства фирмы «Флука» (Швейцария), квалификации р.а. (pure for analysis);

3.4.3. Цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ), например, производства фирмы «Флука» (Швейцария), квалификации р.а.;

3.4.4. Диэтаноламин, хч по ТУ 6-09-40-207 или импортный, например, производства фирмы «Флука» (Швейцария) квалификации р.а.;

3.4.5. Натрий уксуснокислый 3-водный (ацетат натрия), ч.д.а. по ГОСТ 199 (вещество гарантированной чистоты);

3.4.6. Натрий гидроокись, х.ч. по ГОСТ 4328;

3.4.7. Соляная кислота, х.ч. по ГОСТ 3118.

Допускается использование других реактивов при условии, что их квалификация не хуже чем у вышеуказанных.

4. УСЛОВИЯ БЕЗОПАСНОГО ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

4.1. При выполнении анализов необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007.

4.2. При работе с оборудованием необходимо соблюдать правила электробезопасности по ГОСТ Р 12.1.019.

4.3. Обучение работающих безопасности труда должно быть организовано в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

4.4. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или среднее специальное образование, или опыт работы в химической лаборатории, прошедшие соответствующий инструктаж и освоившие метод капиллярного электрофореза в процессе обучения.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура воздуха	(20 - 28)°С
относительная влажность воздуха	не более 80 % при 25°С
частота переменного тока	(50±1) Гц
напряжение в сети	(220±22) В

7. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

7.1. Отбор проб воды осуществляют в соответствии с ГОСТ Р 51592 "Вода. Общие требования к отбору проб" и ГОСТ Р 51953 "Вода питьевая. Отбор проб" Пробы сточной воды отбирают в полиэтиленовые флаконы с крышками. Объем отбираемой пробы составляет не менее 0,1 $дм^3$.

7.2. Отобранную пробу анализируют в течение суток. Если такой возможности нет, то пробу фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Пробу можно хранить после фильтрования не более 7 суток при температуре (2 – 10)°С.

7.3. При отборе проб составляют сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указывается:

- место, дата и время и отбора;
- определяемый показатель;
- шифр пробы;
- должность, фамилия отбирающего пробу.

8. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Подготовка аппаратуры

Подготовку к работе системы капиллярного электрофореза и настройку программы сбора и обработки электрофореграмм проводят в соответствии с руководствами по эксплуатации.

8.2. Подготовка капилляра

8.2.1. Подготовка нового капилляра к работе

Новый капилляр, а также капилляр, загрязненный во время работы, промывают для восстановления кондиционного состояния внутренней поверхности в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

При работе на приборе «Капель 104» рекомендуется следующая процедура промывки капилляра. В держатель пробирок на входе капилляра устанавливают одноразовые пробирки, в которые помещают по 0,5 $см^3$ промывных растворов: в гнездо № 6 помещают раствор соляной кислоты (по п. 8.3.2), в гнездо № 7 – дистиллированную воду, в гнездо № 8 – раствор гидроксида натрия (по п. 8.3.1), в гнездо № 9 – рабочий буферный раствор (по п. 8.3.6). На выходе капилляра в гнездо № 9 помещают пустую пробирку для слива промывных растворов.

Капилляр промывают в следующей последовательности:

- раствором соляной кислоты в течение 30 мин.;
- дистиллированной водой в течение 30 мин.;
- раствором гидроксида натрия в течение 30 мин.;
- дистиллированной водой в течение 30 мин.;
- рабочим буферным раствором в течение 30 мин.

Примечание: *Необходимо следить за уровнем жидкости в сливной пробирке. Категорически недопустимо перетекание жидкости из пробирки в прибор!*

8.2.2. Промывка капилляра при выполнении измерений

Перед началом измерений капилляр промывают следующим образом:

– раствором соляной кислоты (по п. 8.3.2),

– дистиллированной водой,
– раствором гидроксида натрия (по п. 8.3.1),
– дистиллированной водой
– рабочим буферным раствором (по п. 8.3.6).

Время промывки каждым раствором 10 минут.

Готовность капилляра к работе проверяют, записав электрофореграмму рабочего буферного раствора (без ввода пробы) в условиях проведения анализа - контроль базовой линии. Если сигнал базовой линии сохраняет относительное постоянство после начального участка (около 40-50 секунд), капилляр можно считать готовым к работе.

Между измерениями для удаления остатков введенной пробы и восстановления кондиционного состояния поверхности капилляр промывают в течение 3 минут рабочим буферным раствором.

По окончании работы капилляр промывают дистиллированной водой в течение 10 минут и оставляют входной и выходной концы капилляра опущенными в пробирки с дистиллированной водой.

Примечания:

1. Во избежание ухудшения воспроизводимости времени выхода анализируемого компонента при загрязнении капилляра допускается увеличение продолжительности промывки одним из промывочных растворов.

2. Перед длительным перерывом в работе системы капиллярного электрофореза (более 1 недели) необходимо после промывки капилляра водой продуть его воздухом. Для этого на вход капилляра помещают пустую пробирку, переводят ее в верхнее положение, и проводят промывку капилляра по стандартной процедуре. После того как выйдет последняя капля жидкости, на выход капилляра также устанавливают пустую пробирку, переводят ее в верхнее положение и выключают прибор.

8.3. Приготовление растворов

Все растворы готовят на дистиллированной воде.

8.3.1. Раствор гидроксида натрия 0,5 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой, помещают 2,0 г гидроксида натрия. По окончании растворения и охлаждения до комнатной температуры объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора при комнатной температуре в сосуде из полимерного материала с плотно завинчивающейся крышкой – 6 месяцев.

8.3.2. Раствор соляной кислоты 0,5 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную дистиллированной водой, приливают 4 см^3 соляной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения в сосуде

из полимерного материала при комнатной температуре 1 год.

8.3.3. Раствор оксида хрома (VI) 0,05 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают навеску 0,500 г оксида хрома (VI), растворяют в 50 – 70 см^3 дистиллированной воды, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор переносят в сосуд из полимерного материала. Срок хранения раствора при комнатной температуре не ограничен.

8.3.4. Раствор диэтаноламина 0,05 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают навеску 0,525 г диэтаноламина, растворяют в дистиллированной воде, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают. Срок хранения раствора в полимерном сосуде, плотно закрытом крышкой с прокладкой, 1 месяц при температуре (2 – 10) °С.

8.3.5. Раствор цетилтриметиламмонийбромида (ЦТАБ), массовая концентрация 3 мг/см^3 (8,23·10^{-3} моль/дм^3)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают навеску 0,300 г ЦТАБ и 20 см^3 дистиллированной воды. Раствор выдерживают в ультразвуковой бане или на водяной бане при температуре 40°С до полного растворения, затем добавляют 50 см^3 дистиллированной воды, тщательно перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора при комнатной температуре в колбе с притертой пробкой – 3 месяца.

При температуре ниже 19°С ЦТАБ может выпадать в осадок. В этом случае перед использованием раствор рекомендуется слегка прогреть на водяной бане при температуре 40°С.

8.3.6. Хроматный рабочий буферный раствор

В сухой стакан вместимостью 50 см^3 помещают 1 см^3 раствора оксида хрома (VI) (по п.8.3.3), добавляют 4 см^3 раствора диэтаноламина (по п.8.3.4) и 3 см^3 дистиллированной воды, тщательно перемешивают, затем добавляют 2 см^3 раствора ЦТАБ (по п.8.3.5). Общий объем рабочего буферного раствора 10 см^3. Приготовленный раствор содержит 5·10^{-3} моль/дм^3 оксида хрома (VI), 20·10^{-3} моль/дм^3 диэтаноламина и 1,65·10^{-3} моль/дм^3 ЦТАБ. Сразу после перемешивания раствор фильтруют через мембранный фильтр (диаметр пор 0,45 мкм) в сухой полиэтиленовый сосуд с завинчивающейся крышкой. Раствор используют в течение 1 недели при хранении при комнатной температуре.

Примечание. При необходимости объем приготавливаемого буферного раствора можно увеличить Запрещается изменять порядок добавления реактивов

8.3.7. Приготовление градуировочных растворов ацетат-иона

В мерной колбе вместимостью 100 см^3 в 50-70 см^3 дистиллированной воды растворяют 0,2306 г ацетата натрия, доводят объем раствора до метки и перемешивают. Полученный основной раствор с концентрацией ацетат-иона 1000 мг/дм^3 стабилен при хранении в холодильнике при температуре (2–10) °С в течение 2 месяцев. Перед использованием его выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

Шкалу рабочих градуировочных растворов с концентрацией ацетат-ионов 5, 10, 25 и 50 мг/дм^3 готовят последовательным разбавлением основного градуировочного раствора дистиллированной водой в соответствии с табл. 2. Растворы готовят непосредственно перед установлением градуировочной характеристики.

Таблица 2

Приготовление шкалы градуировочных растворов

Концентрация ацетат-ионов в растворе, мг/дм^3	Объем основного градуировочного раствора, см^3	Вместимость колбы, используемой для разбавления, см^3
5	1,0	200
10	1,0	100
25	2,5	100
50	5,0	100

Срок хранения градуировочных растворов ацетат-иона, используемых для проверки стабильности градуировочной характеристики, с концентрацией 5 и 10 мг/дм^3 – 1 неделя, с концентрацией 25 и 50 мг/дм^3 – 2 недели при температуре (2 – 10)°С. Перед использованием растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 20 мин.

Примечание: Допускается проведение градуировки с применением растворов, в которых концентрации ацетат-иона отличаются от указанных в табл. 2, но находятся внутри установленного диапазона Процедура приготовления градуировочных растворов аналогична описанной в п. 8.3 7.

8.4. Установление градуировочной характеристики

8.4.1. Проверка чистоты буферного раствора

Перед построением градуировочной зависимости рекомендуется проанализировать холостой раствор. Для приготовления холостого раствора рабочий буферный раствор по п. 8.3.6 разбавляют дистиллированной водой в соотношении 1:1. На электрофореграмме холостого раствора должен отсутствовать пик определяемого аниона. Если примеси обнаружены, то, прежде всего, необходимо проверить чистоту используемой посуды.

Для этого пробирку ополаскивают разбавленным буферным раствором, затем заполненную пробирку вновь помещают в прибор и повторно проводят анализ. Если на полученной электрофореграмме не наблюдается уменьшение интенсивности пика ацетата, то следует заново приготовить буферный раствор. Если и после этого наблюдается пик ацетата, то необходимо заменить используемые реактивы.

8.4.2. Настройка метода

С помощью программного обеспечения необходимо создать метод с заложенным в него шаблоном градуировки для проведения качественного и количественного анализа в соответствии с руководством по эксплуатации.

Примечание: *Подробное описание программы «МультиХром для Windows» изложено в «Руководстве пользователя», рекомендации по проведению градуировки даны в методических указаниях, прилагаемых к руководству по эксплуатации системы капиллярного электрофореза «Капель-104».*

8.4.3. Ввод и анализ градуировочных растворов

При работе на приборе «Капель 104» рекомендуется следующий порядок работ: Пробирки, заполненные рабочим буферным раствором (по 0,5 $см^3$), устанавливают в гнездо № 10 на входе и выходе капилляра. Пробирки с градуировочными растворами помещают в автоматический пробоотборник на входе капилляра. Запускают работу прибора при помощи подготовленного метода (по п.8.4.2) и записывают электрофореграмму градуировочного раствора.

Рекомендуются следующие условия проведения анализа:

Температура термостабилизации капилляра - (22±0,2) °С;
Параметры ввода пробы - давление 30 мбар, время 15 с;
Параметры анализа - напряжение 20 кВ, время 6 мин.

Процедуру градуировки повторяют для каждого из 4 градуировочных растворов с проведением двух параллельных измерений.

Примечания:

1 Уровни жидкости в пробирках с буферным раствором на входном и выходном концах капилляра должны быть одинаковы, поэтому необходимо через 4-5 вводов пробирки на входе и выходе капилляра заново заполнять буферным раствором

2 Параметры ввода и анализа могут быть изменены в зависимости от кондиционного состояния поверхности капилляра, но должны быть одинаковыми для градуировочных растворов и анализируемых проб

8.4.4. Установление градуировочной характеристики

На электрофореграмме пик ацетат-иона выходит после пика гидро-

карбонат-иона, всегда присутствующего в градуировочных растворах. По полученным данным строят градуировочную зависимость средних арифметических значений площадей пика от концентрации ацетат-иона (мг/дм^3). Градуировочный график должен быть линейным в диапазоне определяемых концентраций.

Градуировочная характеристика аппроксимируется линейным уравнением:

$$У = В \cdot Х,$$

где Х - концентрация ацетата, мг/дм^3;

У - площадь пика, mV;

В - коэффициент уравнения, вычисляемый компьютером в режиме линейной градуировки методом наименьших квадратов.

Градуировка проводится не реже 1 раза в месяц, а также при замене хотя бы одного из компонентов буферного раствора, при изменении условий проведения анализа, при отрицательных результатах контроля стабильности результатов анализов, при замене капилляра или после ремонта прибора.

8.4.5. Контроль стабильности градуировочной характеристики

Проверку стабильности градуировочной характеристики с использованием одного из градуировочных растворов проводят ежедневно непосредственно перед выполнением серии анализов по двум характеристикам: время выхода ацетат-иона и массовая концентрация ацетат-иона в градировочном растворе.

Отклонение от установленного времени выхода ацетат-иона не должно превышать 10 %. В противном случае необходимо повторить промывку капилляра по п. 8.2.2 и вновь провести анализ градуировочного раствора. Если превышение времени выхода сохраняется, проводят программную корректировку метода или заново устанавливают градуировочную характеристику.

Полученное значение концентрации ацетат-ионов в градуировочном растворе не должно отличатся от аттестованного значения более, чем на 15 %. Если указанное условие не выполняется, то необходимо заменить пробирки с хроматным буферным электролитом и выполнить повторный анализ градуировочного раствора. Если допустимое отклонение концентрации снова превышено, то выясняют и устраняют причины выявленных расхождений и повторяют контроль с использованием того же и других градуировочных растворов. При повторном получении неудовлетворительных результатов контроля градуировочную характеристику устанавливают заново.

8.5. Подготовка картриджей

Картриджи предварительной очистки пробы перед использованием активируют, пропуская через них 10 $см^3$ дистиллированной воды со скоростью не более 1 капли в 3 – 5 секунд. Каждый картридж активируется отдельно.

9. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1. Подготовка пробы к анализу

Анализируемую пробу набирают в одноразовый шприц (объем 5 $см^3$) и фильтруют через мембранный фильтр, отбрасывая первые 3 $см^3$ фильтрата. Остальной фильтрат собирают в одноразовые пробирки типа Эппендорфа и дегазируют в ультразвуковой бане (в течение 2 минут).

При анализе реальных проб на электрофореграмме присутствуют пики хлорид-, нитрит-, сульфат-, нитрат-, фторид- и фосфат-ионов, а также могут наблюдаться дополнительные пики.

При анализе проб с высоким содержанием хлорид-, сульфат- и карбонат-ионов из-за перегрузки капилляра может наблюдаться плохая идентификация пика ацетат-иона при его концентрациях менее 25 $мг/дм^3$. В этом случае используют картриджи предварительной подготовки пробы для удаления хлоридов, сульфатов и карбонатов. Для этого сначала анализируемую пробу (объем 10 $см^3$) фильтруют через мембранный фильтр, отбрасывая первые 2 – 3 $см^3$ фильтрата. Оставшуюся профильтрованную часть пробы пропускают через цепочку последовательно соединенных картриджей предварительной очистки (подготовленных по п. 8.5) - один картридж очистки пробы от сульфатов, один картридж очистки пробы от хлоридов, один картридж очистки пробы от карбонатов. Щприц с картриджами располагают вертикально, скорость фильтрации не более 1 капли в 3 – 5 сек. Начальную порцию фильтрата (2 – 3 $см^3$) отбрасывают. Заполняют оставшимся фильтратом одноразовые пробирки для анализа и с помощью полиэтиленового капилляра интенсивно пробулькивают через него гелий в течение 1-2 минут для удаления карбонатов.

Примечание:

Дегазирование проб также может быть выполнено одним из возможных способов:

- центрифугированием. В этом случае пробирки с приготовленными пробами плотно закрывают и помещают в центрифугу. Рекомендуемые параметры центрифугирования – скорость вращения 6000 об/мин, время 2 мин;

- вакуумированием при помощи водоструйного насоса

9.2. Выполнение измерений

Анализ подготовленных проб (п.9.1.) проводят аналогично анализу градуировочных растворов по п. 8.4.3. Каждую пробу анализируют не менее двух раз. Ацетат-ион идентифицируют по времени удерживания в соответствии с градуировкой по п. 8.4.4.

В случае превышения концентрации ацетат-иона верхнего предела измерения по установленной градуировочной зависимости (50 мг/дм^3) необходимо разбавить анализируемую пробу дистиллированной водой. При вычислении результатов измерения степень разбавления учитывается автоматически при введении коэффициента разбавления в паспорт пробы.

В случае плохой идентификации пика ацетат-иона, или если пик ацетата отсутствует на электрофореграмме, необходимо провести подготовку пробы с помощью картриджей предварительной очистки для удаления хлорид-, сульфат- и карбонат-ионов (по п. 9.1) и затем повторить анализ.

Пример типичной электрофореграммы ацетат-иона в пробе сточной воды представлен в Приложении 2.

Примечание: При анализе проб, в которых затруднена идентификация пика ацетат-иона, рекомендуется проводить контроль с использованием метода добавок. Увеличение высоты пика подтверждает правильность идентификации.

10. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовая концентрация ацетат-иона в пробах сточных вод рассчитывается с помощью компьютерной программы в соответствии с градуировочной характеристикой. Программа формирует отчет с указанием концентрации анализируемого аниона, выраженной в мг/дм^3.

За результат измерения массовой концентрации ацетат-иона в анализируемой пробе (X) принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать значений предела повторяемости r (см. табл. 3).

11. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результаты измерений представляют в виде:

$$X \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad P = 0,95,$$

где X - значение концентрации ацетат-иона в анализируемой пробе,

Δ - значение показателя точности (мг/дм^3) рассчитывают по формуле

$$\Delta = \delta \cdot 0,01 \cdot X,$$

где δ - показатель точности, % (см. табл. 1);

Результаты измерений заносят в протокол анализа с точностью:
при концентрации

от 5 мг/дм^3 до 10 мг/дм^3	- 0,1 мг/дм^3;
от 10 мг/дм^3 до 100 мг/дм^3	- 1 мг/дм^3
свыше 100 мг/дм^3	-10 мг/дм^3,

12. ОЦЕНКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 При получении двух результатов измерений (X_1, X_2) в условиях повторяемости (сходимости) осуществляют проверку приемлемости результатов в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6, раздел 5.2.).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_1 - X_2|}{X_1 + X_2} \le r$$

Значения r приведены в таблице 3.

12.2 При получении результатов измерений в двух лабораториях ($X_{лаб1}$, $X_{лаб2}$) проводят проверку приемлемости результатов измерений в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6, раздел 5.3).

Результат измерений считают приемлемым при выполнении условия:

$$200 \cdot \frac{|X_{лаб1} - X_{лаб2}|}{X_{лаб1} + X_{лаб2}} \le R$$

Значения R приведены в таблице 3.

Таблица 3

Нормативы контроля повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов измерений при P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений при P=0,95), R, %
от 5,0 до 100 вкл.	22	31
св. 100 до 500 вкл	17	28
св. 500 до 1000 вкл	14	19

13. КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

13.1. Контроль точности результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- контроль стабильности результатов измерений путем контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и погрешности в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р ИСО 5725 (часть 6). В качестве образца для контроля используют раствор ацетат-ионов, приготовленный с использованием вещества гарантированной чистоты и дистиллированной воды. Периодичность контроля регламентируют во внутренних документах лаборатории.

- оперативный контроль процедуры измерения путем оценки погрешности (при необходимости), например, с использованием образцов для контроля (см. п. 13.2).

13.2. Оперативный контроль процедуры измерений с применением образцов для контроля

В качестве образцов для контроля используют раствор ацетат-ионов, приготовленный с использованием вещества гарантированной чистоты и дистиллированной воды.

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$К_к = |X-C|,$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации вещества в образце для контроля, мг/дм^3;

C – аттестованное значение вещества в образце для контроля, мг/дм^3

Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$К = \Delta_л,$$

где $\Delta_л$ – характеристика погрешности аттестованного значения вещества в образце для контроля, установленная в лаборатории при реализации методики.

Примечание: На первом этапе проведения контроля после внедрения методики допускается считать $\Delta_л = 0{,}84\,\Delta$ *, где* Δ *– приписанная характеристика погрешности методики, которую рассчитывают по формуле*

$$\Delta = 0{,}01 \times C \times \delta$$

Значения δ *приведены в таблице 1*

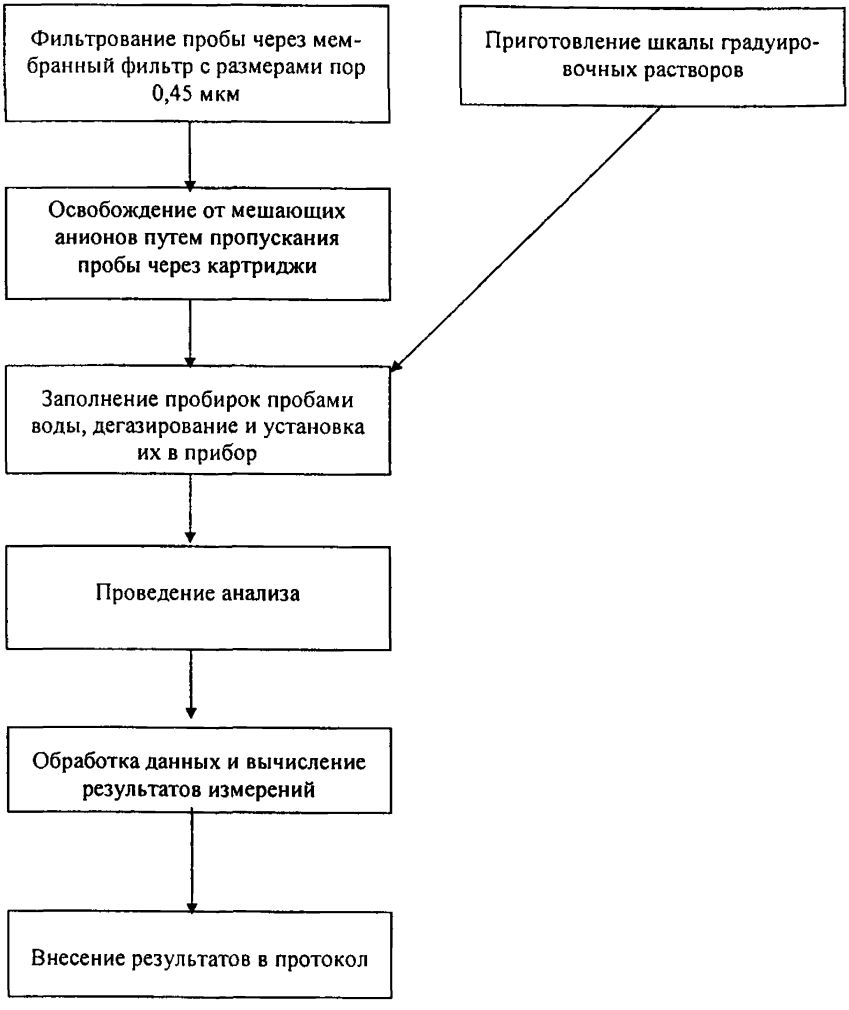
Качество контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении условия:

$$K_к \leq K$$

При невыполнении условия контроль повторяют. При повторном невыполнении условия выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам.

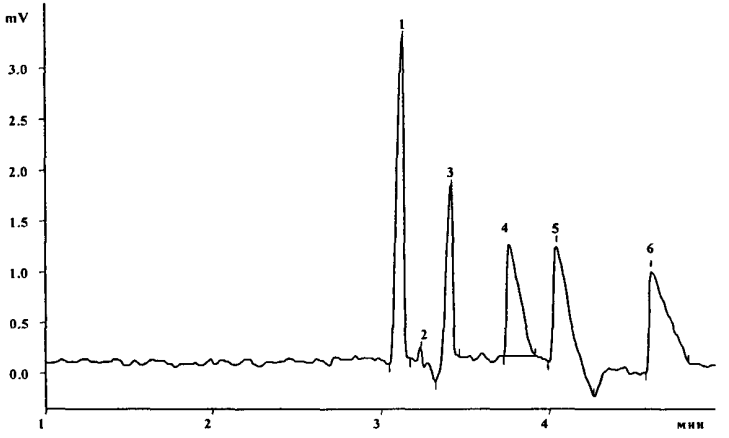
ПРИЛОЖЕНИЕ 1

БЛОК-СХЕМА ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА



ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Пример электрофореграммы сточной воды



1 - хлорид, 2 - нитрит, 3 - сульфат, 4 - фосфат, 5 – гидрокарбонат, 6 – ацетат

000655

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0541/01.00258/2011

Методика измерений массовых концентраций ацетат-ионов в природных и сточных
наименование методики, включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
водах методом капиллярного электрофореза,
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений

предназначенная для измерения состава природных и сточных вод,
область использования

разработанная ЗАО "РОСА", 119297, г. Москва, ул. Родниковая, д. 7, стр. 35,
наименование и адрес организации (предприятия), разрабогавшей методику

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2.226-2006 (издание 2011 г.) "Методика измерений
обозначение и наименование документа, содержащего методику, год утверждения, число страниц
массовых концентраций ацетат-ионов в природных и сточных водах методом
капиллярного электрофореза", 2011г., на 17 листах.

Методика аттестована в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики измерений и экспериментальных исследований.

В результате аттестации методики измерений установлено, что методика измерений
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8 563
соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. директора по научной работе **С.В.Медведевских**

Зав. лабораторией **А.И. Авербух**

Дата выдачи 15.12.2011

Рекомендуемый срок пересмотра методики измерений: 15.12.2016

М.П.

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: gost.e-ecolog.ru

МЕТРОН

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 222.0541/01.00258/2011 об аттестации

регистрационный номер

методики измерений массовых концентраций ацетат-ионов в природных и сточных водах методом капиллярного электрофореза

на 1 листе

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – *Диапазон измерений, показатели точности измерений*

Диапазон измерений, мг/дм^3	Показатели прецизионности (относительные значения), %				Показатель точности (границы относительной погрешности при P= 0, 95), ± δ, %
	Стандартное отклонение повторяемости, σ_r	Стандартное отклонение воспроизводимости[1], σ_R	Предел повторяемости (при n[2] =2 и P =0,95), r	Предел воспроизводимости (при m[3]=2 и P =0,95), R	
От 5 до 100 включ.	8	11	22	31	23
Св. 100 до 500 включ.	6	10	17	28	20
Св. 500 до 1000 включ.	5	7	14	20	15

Зав. лабораторией А.И. Авербух

Дата выдачи: 15.12.2011 г.

[1] Результаты измерений на идентичных пробах питьевых и природных вод, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (*R*) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики измерений. Это проверено по экспериментальным данным, м в 5 лабораториях, при разработке данной методики.

[2] n – количество параллельных определений.

[3] m – количество лабораторий.

gost.e-ecolog.ru