ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 52181— 2003

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза

Издание официальное

БЗ 9—2002/171

Москва
ИПК Издательство стандартов
2004

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Задачи, основные принципы и правила проведения работ по государственной стандартизации в Российской Федерации установлены ГОСТ Р 1.0—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Основные положения» и ГОСТ Р 1.2—92 «Государственная система стандартизации Российской Федерации. Порядок разработки государственных стандартов»

Сведения о стандарте

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды» (Государственное унитарное предприятие «Центр исследования и контроля воды» (ГУП «ЦИКВ»), Закрытым акционерным обществом «РОСА» (ЗАО «РОСА»), Научно-производственной фирмой аналитического приборостроения «ЛЮМЭКС» (НПФ «ЛЮМЭКС»), Федеральным государственным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации» (ФГУП «ВНИИстандарт»)

ВНЕСЕН Управлением стандартизации Госстандарта России

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 22 января 2004 г. № 31-ст

3 В настоящем стандарте учтены требования международного стандарта ИСО 10304-1:1992 «Качество воды. Определение растворенных фторида, хлорида, нитрита, ортофосфата, бромида, нитрата и сульфата методом жидкостной ионной хроматографии. Часть 1. Метод для вод с малыми степенями загрязнений» («Water quality — Determination of dissolved fluoride, chloride, nitrite, orthophosphate, bromide, nitrate and sulfate ions, using chromatography of ions — Part 1: Method for water with low contamination») (раздел 4 настоящего стандарта)

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2004

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в указателе «Национальные стандарты», а текст изменений — в информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в информационном указателе «Национальные стандарты»

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

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 6
Приложение А (рекомендуемое) Приготовление хроматного электролита для определения анионов методом капиллярного электрофореза 9

к ГОСТ Р 52181—2003 Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие. Пункт 2	от 22 января 2004 г. № 31-ст	от 29 декабря 2003 г. № 411-ст

(ИУС № 6 2004 г.)

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза

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

Дата введения — 2005—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает методы ионной хроматографии и капиллярного электрофореза питьевой и природной вод, в том числе вод источников питьевого водоснабжения, для определения содержания неорганических анионов:

хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов — от 0,5 до 50 мг/дм^3;

фосфат-ионов — от 0,5 до 20 мг/дм^3;

фторид-ионов — от 0,3 до 20 мг/дм^3.

Допускается применять методы 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.

Методы могут применяться для целей сертификации.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения

ГОСТ 83—79 Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

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

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

ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

ГОСТ 20301—74 Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия

ГОСТ 24104—2001 Весы лабораторные. Общие технические требования

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

Издание официальное

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 Р ИСО 5725-6—2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ Р 50779.42—99 (ИСО 8258—91) Статистические методы. Контрольные карты Шухарта

ГОСТ Р 51392—99 Вода питьевая. Определение содержания летучих галогенорганических соединений газожидкостной хроматографией

ГОСТ Р 51592—2000 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р 51593—2000 Вода питьевая. Отбор проб

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов по указателю «Национальные стандарты», составленному на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ 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 — ГОСТ Р 51592 и ГОСТ Р 51593. 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 фтор. При определении содержания нитрат-, нитрит- и фосфат-ионов пробы следует хранить не более 8 ч при температуре не более 25 °С. Хранение проб более 8 ч проводят по ГОСТ Р 51592.

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 жидкостный ионный, оснащенный хроматографическими аналитической и подавительной колонками, кондуктометрическим детектором, самописцем или электронно-вычислительной машиной (компьютером) со специальным программным обеспечением для обработки хроматограмм.

Государственные стандартные образцы (ГСО) по ГОСТ Р 8.315 состава водных растворов анионов (фторид-, хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-, фосфат-ионов) с относительной погрешностью аттестованного значения не более 1 %.

Весы лабораторные по ГОСТ 24104, с наибольшим пределом взвешивания 210 г и ценой деления 0,1 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, размером пор 0,45 — 0,55 мкм или бумажные обеззоленные типа «синяя лента».

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

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

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

Спирт этиловый (этанол) ректификованный технический по ГОСТ 18300.

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.

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.

Бумага индикаторная для контроля pH растворов.

Допускается применять другие средства измерений, вспомогательные устройства и реактивы 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 1 $дм^3$ элюента 0,25 г карбоната натрия растворяют в колбе вместимостью 1 $дм^3$, 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 1 $дм^3$ 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 1 $дм^3$ раствора в колбе вместимостью 1000 $см^3$, наполовину заполненной раствором этанола (4.2.2), растворяют, при перемешивании, 53 г карбоната натрия и добавляют до метки раствор этанола (4.2.2). Срок хранения раствора — не более 3 мес.

4.2.4 Приготовление раствора гидроксида натрия

Для приготовления 1 $дм^3$ 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 1 $дм^3$ 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.

4.2.6 Приготовление раствора трилона Б

Для приготовления 1 $дм^3$ раствора в колбе вместимостью 1000 $см^3$, наполовину заполненной раствором аммиака (4.2.5), растворяют, при перемешивании, 20 г трилона Б и добавляют до метки раствор аммиака (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 1 $дм^3$ 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.

Например, колонку отсоединяют от детектора и подавительной колонки и пропускают через нее 200 $см^3$ раствора карбоната натрия в этаноле (4.2.3), затем 150 — 200 $см^3$ раствора гидроксида натрия (4.2.4). После этого промывают колонку деионизованной водой до нейтральной реакции pH раствора. Перед началом измерений (4.6) аналитическую колонку промывают раствором элюента (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 (4.2.6), затем 200 $см^3$ раствора азотной кислоты (4.2.8) и после этого промывают колонку деионизованной водой до нейтральной реакции pH раствора.

Пригодность колонки к работе определяют по 4.4.2.

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 $мг/дм^3$.

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	Концентрация аниона в растворе, мг/дм^3					
	Номер раствора					
	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 (приложение В к ГОСТ Р 51392). Регенерацию колонок, при необходимости, проводят по 4.2.9 и 4.2.10.

4.4 Градуировка прибора

4.4.1 На хроматографе анализируют (4.6) не менее двух раз градуировочные растворы (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 (таблица 1).

Сходимость времени удерживания анионов признают удовлетворительной при выполнении условия

$$200\,(T_{max} - T_{min}) \le r_т\,(T_{max} + T_{min})\,, \qquad (1)$$

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

T_{min} — минимальное время удерживания пика аниона;

$r_т$ — предел сходимости времени удерживания аниона ($r_т$ = 10 %).

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

Сходимость площадей пиков анионов признают удовлетворительной при выполнении условия

$$200\,(S_{max} - S_{min}) \le r_S\,(S_{max} + S_{min})\,, \qquad (2)$$

где S_{max} — максимальная площадь пика аниона;

S_{min} — минимальная площадь пика аниона;

r_S — предел сходимости площадей пика аниона, %, числовое значение из таблицы 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 (4.2.11).

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

Хроматограф градуируют после регенерации аналитической колонки или ее замене, 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.

При применении в качестве регистратора выходных сигналов хроматографа самописца в случае отсутствия у прибора автоматического увеличения множителя шкалы блока измерения электропроводности (уменьшения чувствительности детектора) и «зашкаливания» хроматографических пиков анионов анализ пробы повторяют, увеличив множитель шкалы блока измерения электропроводности или разбавив пробу деионизованной водой, фиксируя множитель разбавления пробы $K_р$.

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

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 (4.4) определяют концентрацию каждого аниона в пробе.

За результат измерений концентрации аниона в исходной пробе воды y, мг/дм^3, принимают среднеарифметическое значений полученных 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 (сходимости) r (таблица 2). Результат измерений считают удовлетворительным при условии

$$200 \mid c_1 - c_2 \mid \le r\,(c_1 + c_2)\,. \qquad (3)$$

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

Если пробу разбавляли в соответствии с 4.6, то концентрацию аниона в пробе воды y, мг/дм^3, вычисляют по формуле

$$y = c_р\,K_р\,, \qquad (4)$$

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

$K_р$ — множитель разбавления пробы, $K_р = V_р / V_0$ ($V_р$ — объем разбавленной пробы, см^3; V_0 — объем исходной пробы, взятый для разбавления, см^3).

4.8 Характеристики погрешности измерений

Метод обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

Таблица 2

Наименование аниона	Диапазон измерений концентраций анионов, мг/дм^3	Границы интервала, в котором погрешность находится с доверительной вероятностью $P = 0{,}95$, $\pm\delta$, %	Стандартное отклонение повторяемости σ_r, %	Предел повторяемости r, %, при $n = 2$	Предел воспроизводимости R, %, при $p = 2$
Хлорид	От 0,5 до 10,0 включ.	25	9,0	25	35
	Св. 10,0 » 50,0 »	10	3,6	10	14
Сульфат	От 0,5 до 5,0 включ.	25	9,0	25	35
	Св. 5,0 » 50,0 »	20	7,2	20	28
Нитрат	От 0,5 до 3,0 включ.	20	7,2	20	28
	Св. 3,0 » 50,0 »	15	5,4	15	21
Нитрит	От 0,5 до 50,0 включ.	25	9,0	25	35
Фосфат	» 0,5 » 20,0 »	10	3,6	10	14
Фторид	» 0,3 » 1,0 »	25	9,0	25	35
	Св. 1,0 » 20,0 »	10	3,6	10	14

4.9 Оформление результатов

Результаты измерений концентраций анионов y, мг/дм^3, в документах, предусматривающих их использование, представляют в виде

$$y \pm \Delta,$$

где Δ — абсолютная погрешность измерений концентрации аниона, мг/дм^3, при доверительной вероятности $P = 0,95$, $\Delta = 0,01\delta y$ (δ — относительная погрешность измерений концентрации аниона, %, таблица 2).

4.10 Контроль качества результатов измерений

Проверку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости (сходимости) и воспроизводимости осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6. Пределы повторяемости двух результатов измерений ($n = 2$) и воспроизводимости результатов измерений, полученных в двух лабораториях ($p = 2$), представлены в таблице 2.

Контроль стабильности результатов измерений в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6, используя методы контроля стабильности стандартного отклонения повторяемости и контроля стабильности показателей правильности рутинного анализа. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта (см. ГОСТ Р 50779.42).

Стабильность результатов измерений контролируют один раз в день перед проведением измерений, анализируя один из градуировочных растворов (4.2.11).

Стабильность стандартного отклонения повторяемости оценивают за контролируемый период сравнением расхождения w полученных результатов измерений c_1 и c_2 с пределами предупреждения и действия

$$w \le UCL$$

$$w = c_1 - c_2,$$

где UCL — предел действия, $UCL = 3,686\ \sigma_r \times 0,01\ y$ или
предел предупреждения, $UCL = 2,834\ \sigma_r \times 0,01\ y$,

где σ_r — стандартное отклонение повторяемости результата измерений y, $y = 0,5\ (c_1 + c_2)$, таблица 2.

Стабильность показателей правильности оценивают за контролируемый период сравнением систематической погрешности результата измерений градуировочного раствора σ^ с пределами предупреждения и действия

$$\delta\,\hat{} \le CL$$

$$\delta\,\hat{} = y - \mu,$$

где y — результат измерений концентрации аниона (анионов) в градуировочном растворе, мг/дм^3;

μ — действительное значение концентрации аниона (анионов) в градуировочном растворе, мг/дм^3;

CL — верхний и нижний пределы действия, $CL = \pm 3\ \sigma_I \times 0,01\ \mu$ или
верхний и нижний пределы предупреждения, $CL = \pm 2\ \sigma_I \times 0,01\ \mu$;

σ_I — стандартное отклонение промежуточной прецизионности результата измерений μ. При выполнении измерений на одном приборе одним оператором допускается принимать $\sigma_I = \sigma_r$ (таблица 2). В других случаях лаборатория должна оценить значение σ_I.

Рекомендуется устанавливать контролируемый период так, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе повторяют градуировку прибора (4.4.1), проводят смену реактивов и регенерацию колонок (4.2), проверяют работу оператора.

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 оптических поглощений электролита и аниона в ультрафиолетовой (УФ) области спектра излучения.

5.1 Средства измерений, оборудование и реактивы

Анализатор ионный капиллярный электрофоретический (далее — прибор), оснащенный кварцевым капилляром 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 электронно-вычислительной машиной (компьютером) со специальным программным обеспечением для обработки фореграмм.

Весы лабораторные, колбы, пипетки, цилиндры, ГСО, стаканы, воронки, фильтры, устройство для фильтрования, гидроксид натрия, кислота соляная и вода деионизованная (4.1).

Пробирки с притертой пробкой по ГОСТ 25336 вместимостью от 5 до 10 $см^3$.

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

Допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств и реактивов 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

Приготовление градуировочных растворов смеси анионов проводят по 4.2.11.

Хроматный электролит готовят в соответствии с приложением А.

5.3 Подготовка прибора

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;

температура капилляра — от 20 до 30 °С.

Рабочие параметры конкретного прибора (напряжение, способ ввода и объем пробы) подбирают так, чтобы при измерении по 5.4 градуировочных растворов (4.2.11) достигалось разделение пиков анализируемых анионов с коэффициентом разделения не менее 1 (4.3), а длину волны детектирования, при условии возможности ее перестройки, подбирают так, чтобы высота пиков анионов в градуировочных растворах 3 или 4 (таблица 1) была максимальной.

5.3.2 Перед началом работы промывают капилляр прибора. Процедура промывки капилляра выполняется согласно руководству по эксплуатации прибора.

Например, капилляр последовательно промывают раствором соляной кислоты (5.2.3) 10 мин, деионизованной водой — 10 мин, раствором гидроксида натрия (5.2.4) — 10 мин, деионизованной водой — дважды по 10 мин, меняя воду, хроматным электролитом — 10 мин. По окончании работы капилляр промывают последовательно в течение 5 мин деионизованной водой, раствором гидроксида натрия (5.2.4), снова деионизованной водой и оставляют заполненным деионизованной водой.

5.4 Градуировка прибора

5.4.1 Градуировку проводят после промывки капилляра (5.3.2).

На приборе измеряют (5.6) не менее двух раз градуировочные растворы (4.2.11). На фореграммах 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 3—5 (см. таблицу 1).

Сходимость для времени миграции пиков градуировочных растворов признается удовлетворительной при выполнении условия

$$200\,(T'_{max} - T'_{min}) \le r'_{т}\,(T'_{max} + T'_{min}), \qquad (5)$$

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

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

$r'_{т}$ — предел сходимости времени миграции пиков, $r'_{т}$ = 20 %.

По полученным фореграммам определяют площади пиков аниона (анионов), вычисляют их среднеарифметические значения и проверяют сходимость полученных значений при каждой концентрации аниона. Сходимость площадей пиков признается удовлетворительной при выполнении условия (2).

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

При неудовлетворительных результатах контроля повторяют промывку капилляра (5.3.2) и градуировку прибора.

Прибор градуируют при смене капилляра, при использовании новой партии электролита, при изменении рабочих параметров прибора, но не реже одного раза в три месяца.

5.5 Подготовка пробы

Подготовка пробы — по 4.5.

5.6 Выполнение измерений

Подготовленную (5.5) пробу помещают в устройство ввода проб прибора и проводят измерения в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора при рабочих параметрах, установленных по 5.3.1 и 5.4.

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

Регистрируют не менее двух фореграмм каждой пробы.

5.7 Обработка результатов

На полученных фореграммах по времени миграции пиков идентифицируют содержащиеся в пробе анионы, определяют площади пиков каждого аниона. По полученным градуировочным характеристикам (5.4) определяют концентрацию каждого аниона.

За результат измерений концентрации аниона в исходной пробе воды y, мг/дм^3, принимают среднеарифметическое значений полученных 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 (сходимости) r (таблица 2). Результат контроля считают удовлетворительным при выполнении условия (3).

Если пробу разбавляли в соответствии с 5.6, концентрацию аниона y, мг/дм^3, вычисляют по формуле (4).

5.8 Характеристики погрешности измерений

Метод обеспечивает получение результатов измерений с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности $P = 0{,}95$.

5.9 Оформление результатов

Оформление результатов — по 4.9.

5.10 Контроль качества результатов

Контроль качества результатов измерений — по 4.10.

Приложение А
(рекомендуемое)

Приготовление хроматного электролита для определения анионов методом капиллярного электрофореза

А.1 Реактивы и материалы

Натрий хромовокислый, 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 %.

Весы лабораторные, колбы мерные, вода деионизованная, фильтры по 4.1.

Емкости из полимерного материала вместимостью не менее 1 дм^3.

А.2 Приготовление растворов

А.2.1 Приготовление раствора хромата натрия

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную деионизованной водой, помещают 2,341 г хромата натрия. По окончании растворения объем раствора в колбе доводят до метки деионизованной водой и тщательно перемешивают.

А.2.2 Приготовление буферного раствора CHES

В мерную колбу вместимостью 100 см^3, наполовину заполненную деионизованной водой, помещают 2,073 г CHES. Объем раствора в колбе доводят до метки деионизированной водой и тщательно перемешивают.

А.2.3 Приготовление раствора глюконата кальция

В емкость из полимерного материала помещают 1000 см^3 деионизованной воды и 0,43 г глюконата кальция. Тщательно перемешивают.

А.3 Приготовление электролита

В емкость из полимерного материала помещают 47 см^3 раствора хромата натрия (А.2.1), 40 см^3 модификатора осмотического потока OFM-OH, 100 см^3 буферного раствора CHES (А.2.2), 100 см^3 раствора глюконата кальция (А.2.3), 713 см^3 деионизованной воды.

Полученную смесь интенсивно перемешивают не менее 5 мин и фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор не более 0,45 мкм.

Все растворы хранят в плотно закрытой посуде из полимерного материала. Срок хранения — не более одного года.

УДК 628.1.033.001.4:006.354 ОКС 13.060.45 19.020 Н09 ОКП 01 3100

Ключевые слова: питьевая вода, природная вода, анионы, определение содержания, ионная хроматография, капиллярный электрофорез

Редактор *Р.С. Федорова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *Е.Н. Мартемьяновой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 05.02.2004. Подписано в печать 02.03.2004. Усл. печ. л. 1,86.
Уч.-изд. л. 1,15. Тираж 609 экз. С 979. Зак. 246.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Отпечатано в филиале ИПК Издательство стандартов — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru