ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКИ И ВОДКИ ОСОБЫЕ

Метод определения массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция и анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов с применением ионной хроматографии

Издание официальное

БЗ 12—2000/395

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Государственным унитарным предприятием «Московское качество», Научно-производственной коммерческой фирмой «Аквилон»

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 335 «Методы испытаний агропромышленной продукции на безопасность»

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 2 ноября 2001 г. № 450-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2001

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 Определения, обозначения и сокращения 2
4 Сущность метода 2
5 Измерение массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия 3
6 Измерение массовой концентрации катионов кальция, магния, стронция 8
7 Измерение массовой концентрации анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов 9
8 Требования к квалификации операторов 12
9 Требования техники безопасности 12
Приложение А Приготовление градуировочных растворов катионов 13
Приложение Б Контроль характеристик погрешности результатов измерений 15
Приложение В Приготовление градуировочных растворов анионов 16
Приложение Г Библиография 19

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВОДКИ И ВОДКИ ОСОБЫЕ

Метод определения массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция и анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов с применением ионной хроматографии

Vodkas and special vodkas. Ion chromatography method for determination of potassium, sodium, ammonium, calcium, magnesium, strontium cations and fluorides, chlorides, nitrates, nitrites, phosphates and sulphates anions mass concentration

Дата введения 2003—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на водки и особые водки (далее — продукт) и устанавливает определение массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция и анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов методом высокоэффективной жидкостной ионной хроматографии. Диапазоны измерений массовой концентрации катионов и анионов в пробе продукта и границы относительной погрешности измерений представлены в таблице 1.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения

ГОСТ 12.0.004—90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 12.1.004—91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.2.007.0—75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.009—83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 12.4.021—75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

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

ГОСТ 4142—77 Кальций азотнокислый 4-водный. Технические условия

ГОСТ 4171—76 Натрий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4197—74 Натрия сульфат 10-водный. Технические условия

ГОСТ 4198—75 Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4201—79 Натрий углекислый кислый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212—76 Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4217—77 Калий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4233—77 Натрий хлористый. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4463—76 Натрий фтористый. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 5363—93 Водка. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328—82 Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
ГОСТ 11125—84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262—78 Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 21400—75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 22180—76 Кислота щавелевая. Технические условия
ГОСТ 24104—88* Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 28165—89 Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования
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 1.12—99 Государственная система стандартизации. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения
ГОСТ Р 8.563—96 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений
СанПиН 2.3.2.560—96 Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов

3 Определения, обозначения и сокращения

В настоящем стандарте используют определения и сокращения с учетом требований ГОСТ 8.315, ГОСТ Р 1.12, ГОСТ 8.563, СанПиН 2.3.2.560—96.

4 Сущность метода

Метод основан на ионообменных процессах, приводящих к разделению катионов и анионов на разделительных хроматографических колонках соответствующего типа, и их последующем кондуктометрическом детектировании.

Разделение катионов калия, натрия и аммония (1-я группа); магния, кальция и стронция (2-я группа) и анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов выполняют в трех различных пробах. Каждую пробу вводят в разделительную колонку соответствующего типа, заполненную определенным типом ионообменника.

Разделение катионов 1-й и 2-й групп в одной пробе продукта можно проводить на разделительной колонке, заполненной специальным ионообменником.

Детектирование катионов осуществляют без подавления фоновой электропроводности элюента, анионов — с подавлением. Мешающее влияние органических веществ исключается соответствующей подготовкой проб к измерениям.

Таблица 1 — Диапазоны измерения массовой концентрации катионов и анионов в продукте и границы относительных погрешностей результатов измерений

Анализируемый ион	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм^3	Границы относительной погрешности измерений ± δ, % при $P = 0,95$
Калий	0,1—5,0 включ.	20
	Св. 5,0—20,0 включ.	15
Натрий	0,1—1,0 включ.	20
	Св. 1,0—20,0 включ.	15
Аммоний	0,10—5,0 включ.	25
	Св. 0,5—20,0 включ.	10

* С 1 июля 2002 г. вводится в действие ГОСТ 24104—2001.

Продолжение таблицы 1

Анализируемый ион	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм^3	Границы относительной погрешности измерений ± δ, % при $P = 0,95$
Кальций	1,0—20,0 включ.	10
Магний	1,0—4,0 включ.	25
	Св. 4,0—20,0 включ.	10
Стронций	1,0—10,0 включ.	20
	Св. 10—20,0 включ.	15
Фторид	0,1—1,0 включ.	25
	Св. 1,0—20 включ.	10
Хлорид	0,1—1,0 включ.	25
	Св. 1,0—20,0 включ.	10
Нитрат	0,1—1,0 включ.	20
	Св. 1,0—20,0 включ.	15
Нитрит	0,1—1,0 включ.	25
	Св. 1,0—20,0 включ.	10
Фосфат	0,1—0,5 включ.	15
	Св. 0,5—20,0 включ.	10
Сульфат	0,1—1,0 включ.	25
	Св. 1,0—20,0 включ.	20

5 Измерение массовой концентрации катионов аммония, калия, натрия

5.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

5.1.1 Хроматограф жидкостный утвержденного типа с кондуктометрическим детектором, системой сбора и обработки данных и следующими метрологическими характеристиками:

- допускаемое значение относительного среднеквадратического отклонения времени удерживания определяемого компонента ±0,3 %;

- допускаемое значение относительного среднеквадратического отклонения выходного сигнала по высоте и площади пика ±3 %;

- относительное изменение выходных сигналов за 8 ч непрерывной работы ±2 %.

5.1.2 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водного раствора ионов аммония, калия, натрия с аттестованными значениями массовой концентрации катионов 1,0 г/дм^3 и относительной погрешностью не более 1 % при $P = 0,95$.

Например: ГСО ионов аммония — 5238—90 [1];

ГСО ионов калия — 5220—90 [2];

ГСО ионов натрия — 5229—90 [3].

Допускается применение других ГСО измеряемых ионов с метрологическими характеристиками не ниже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с приложением А.

5.1.3 Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2-го класса точности.

5.1.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328.

5.1.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 2-го класса точности вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 см^3.

5.1.6 Посуда мерная лабораторная стеклянная по ГОСТ 1770 2-го класса точности: колбы мерные наливные вместимостью 25; 50; 100; 500; 1000 см^3; цилиндры вместимостью 10; 25; 50 см^3; пробирки мерные вместимостью 10; 15; 20 см^3.

5.1.7 Шприц медицинский вместимостью 2 $см^3$.

5.1.8 Центрифуга не менее 8000 об/мин.

5.1.9 Колонки разделительные «AQUILINE C1» (4,6 × 100 мм) или «AQUILINE C1P» (4,6 × 100 мм).

5.1.10 Колонка защитная (предколонка) «AQUILINE C1» (3 × 8 мм).

5.1.11 Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, х. ч.

5.1.12 Калий хлористый по ГОСТ 4234, х. ч.

5.1.13 Натрий хлористый по ГОСТ 4233, х. ч.

5.1.14 Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос. ч.

5.1.15 Кислота щавелевая по ГОСТ 22180, х. ч.

5.1.16 Спирт этиловый ректификованный технический высший сорт по ГОСТ 18300.

5.17 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.2 Подготовка к проведению измерений

При подготовке к выполнению измерений выполняют следующие работы: приготовление растворов, подготовка хроматографа к работе, контроль разрешающей способности разделительной колонки, установление градуировочной характеристики.

5.2.1 Приготовление растворов

5.2.1.1 Приготовление элюента для хроматографического разделения катионов аммония, калия, натрия (далее по тексту катионов 1-й группы) — раствора азотной кислоты массовой концентрации c (HNO_3) = 0,004 моль/$дм^3$.

Приготовление раствора азотной кислоты массовой концентрации c (HNO_3) = 1 моль/$дм^3$.

Ампулу стандарт-титра 0,1 н. азотной кислоты вскрывают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают, в дальнейшем из него готовят раствор элюента.

Приготовление раствора элюента

4 $см^3$ раствора азотной кислоты массовой концентрации c (HNO_3) = 1 моль/$дм^3$ пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой. Перед применением раствор элюента фильтруют через фильтр диаметром пор 0,45 мкм и дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин.

Примечание — В случае использования иных разделительных колонок элюент готовят в соответствии с паспортом качества колонок.

5.2.1.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО состава водных растворов катионов аммония, калия, натрия в соответствии с приложением А.

5.2.2 Подготовка хроматографа к работе

5.2.2.1 Установку, включение и подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации. Устанавливают последовательно колонки: защитную (предколонку) «AQUILINE C1» (3 × 8 мм) и разделительную («AQUILINE C1» 4,6 × 100 мм или «AQUILINE C1P» 4,6 × 100 мм). Разделительную колонку подготавливают к работе в соответствии с паспортом на нее. Кондуктометрическое детектирование разделенных катионов осуществляют без подавления фоновой электропроводности элюента.

5.2.2.2 Условия хроматографического разделения

Разделение катионов 1-й группы выполняют на разделительной колонке «AQUILINE C1» (4,6 × 100 мм) при скорости элюирования 2 $см^3$/мин или на колонке «AQUILINE C1P» (4,6 × × 100 мм) при скорости элюирования 1,1 $см^3$/мин элюентом, приготовленным по 5.2.1.1. Объем петлевого дозатора 50 мкл.

Ориентировочные значения времени удерживания катионов 1-й группы приведены в таблице 2.

Таблица 2 — Ориентировочные значения времени удерживания

Разделяемые катионы	Время удерживания катионов, мин	
	колонка «AQUILINE C1»	колонка «AQUILINE C1P»
Аммоний	9,5±0,23	13,8±0,33
Калий	11,0±0,27	10,9±0,27
Натрий	8,0±0,20	8,4±0,20

5.2.3 Контроль разрешающей способности разделительной колонки

5.2.3.1 При разделении катионов 1-й группы разделительную колонку, установленную в хроматограф, оценивают по параметру разрешения пиков катионов калия и аммония — пары критически (не полностью) разделяемых катионов.

5.2.3.2 В разделительную колонку хроматографа, выведенного на рабочий режим в соответствии с руководством по эксплуатации, вводят градуировочный раствор наибольшей концентрации разделяемой пары катионов, приготовленный в соответствии с приложением А.

5.2.3.3 Разрешающую способность (разрешение) разделительной колонки R_s определяют по формуле

$$R_s = 2\,(t'_{R_2} - t'_{R_1})/(W_2 + W_1)\,, \qquad (1)$$

где t'_{R_2}, t'_{R_1} — приведенное время удерживания критически разделяемых катионов, указанных выше, мин;

W_2, W_1 — ширина пиков (при основании) соответствующих критически разделяемых катионов, мин.

5.2.3.4 Приведенное время удерживания соответствующего катиона t_R', мин, определяется как

$$t'_R = t_R - t_0\,, \qquad (2)$$

где t_R — абсолютное время удерживания компонента, мин;

t_0 — время элюирования неудерживаемого компонента, мин.

5.2.3.5 По результатам двух параллельных измерений рассчитывают среднее значение $R_s\,(n,n+1)$ для пары критически разделяемых катионов калия и аммония: для установленной колонки «AQUILINE C1» или «AQUILINE C1P». Колонка считается удовлетворительной при значениях $R_s\,(n,n+1)>1{,}5$. При расчете разрешения используют систему сбора и обработки хроматографических данных.

5.2.3.6 Контроль стабильности работы разделительной колонки в процессе эксплуатации проводится не реже чем один раз в две недели.

5.2.4 Установление градуировочной характеристики

5.2.4.1 Процедуры градуировки хроматографа с установленной разделительной колонкой выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации и руководством пользователя программным обеспечением. Градуировочная зависимость выражается уравнением $y = K_1X + K_0$.

5.2.4.2 Градуировку детектора проводят в следующих условиях выполнения измерений:

температура окружающего воздуха, °С	25±5
атмосферное давление, мм рт. ст	760±30
относительная влажность воздуха, %	65±15
частота питающей сети, Гц	50±0,5
напряжение питания в сети, В	220±10

5.2.4.3 Градуировку хроматографа выполняют по градуировочным растворам № 1—6, приготовленным в соответствии с приложением А, выполняя измерения для каждого раствора, начиная с раствора № 1.

Поворачивают кран ввода пробы в положение LOAD (ЗАГРУЗКА).

Промывают шприц для ввода пробы в хроматограф 3-кратным объемом рабочего градуировочного раствора № 1.

Петлевой дозатор хроматографа промывают градуировочным раствором № 1 (приложение А), вводя шприцем раствор объемом 0,3—0,5 см^3.

Набирают градуировочный раствор № 1 в шприц и вводят в петлю петлевого дозатора не менее 150 мкл (не менее трех объемов петлевого дозатора).

Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД). При этом автоматически запускается программа сбора и обработки хроматографической информации.

Хроматограммы обрабатывают в соответствии с руководством пользователя программно-аппаратным комплексом сбора и обработки данных.

Градуировку во всем диапазоне измеряемых концентраций катионов проводят не реже одного раза в квартал, а также при использовании новой партии реактивов, замене колонок и после ремонта хроматографа.

Проверку градуировочной характеристики по двум градуировочным растворам выполняют

перед началом работ в день выполнения измерений. В случае обнаружения отклонения результатов измерения массовой концентрации ионов в градуировочных растворах более чем на 15 % и изменения времени удерживания более чем на 3,5 % для любого из анализируемых катионов проводят повторную градуировку хроматографа во всем диапазоне измерений.

5.3 Отбор проб — по ГОСТ 5363.

5.4 Подготовка проб для хроматографического разделения

5.4.1 Пробу продукта подвергают хроматографическому разделению после предварительной подготовки.

5.4.2 При наличии видимых взвешенных частиц или осадка пробу продукта центрифугируют при 8000 об/мин в течение 15 мин или трижды фильтруют через фильтры диаметром пор 0,45 мкм.

При отсутствии осадка или взвешенных частиц подготовку пробы не проводят.

5.4.3 Пробу продукта объемом 10 $см^3$ пипеткой вносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки бидистиллированной водой.

5.4.4 Пробу продукта, подготовленную по 5.4.3, вводят в петлю петлевого дозатора хроматографа шприцем и выполняют измерения по 5.5. Хроматографическое разделение каждой пробы продукта повторяют не менее двух раз.

5.4.5 По результатам предварительных измерений пробы, подготовленной по 5.4.3, оценивают состав и максимальные концентрации анализируемых катионов в пробе продукта.

5.4.6 Результаты первичного хроматографического разделения являются основанием для принятия решения о необходимой степени разведения пробы продукта для измерения массовой концентрации анализируемых катионов. При содержании в подготовленной пробе какого-либо из измеряемых катионов более 20,0 $мг/дм^3$ (регламентированного таблицей 1) пробу разбавляют до требуемого уровня массовой концентрации бидистиллированной водой. При содержании в пробе какого-либо из измеряемых катионов менее 0,1 $мг/дм^3$ (регламентированного таблицей 1) подготовку пробы по 5.4.3 не проводят.

5.5 Проведение измерений

5.5.1 Шприц для ввода пробы в хроматограф промывают 3-кратным объемом пробы, подготовленной к хроматографическому разделению по 5.4. Измерения проводят на двух параллельных пробах продукта.

5.5.2 Поворачивают кран ввода пробы в положение LOAD (ЗАГРУЗКА).

5.5.3 Пробу продукта, подготовленную для хроматографического разделения по 5.4.3, набирают в шприц и вводят в петлевой дозатор хроматографа.

5.5.4 Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД). Программа сбора и обработки хроматографической информации при этом запускается автоматически.

5.5.5 По окончании измерений хроматограммы каждой параллельной пробы записываются в программном интерфейсе системы сбора и обработки данных, обрабатываются в соответствии с руководством пользователя программно-аппаратного комплекса и могут быть выведены на дисплей и/или принтер.

5.6 Обработка результатов измерений

Обработку результатов измерений пробы продукта и расчет массовой концентрации каждого катиона в продукте $\overline{X}_{ср}$ выполняет система сбора и обработки данных хроматографа.

5.7 Характеристики погрешности измерений массовой концентрации катионов и нормативы оперативного контроля

Характеристики погрешности измерений и значения нормативов оперативного контроля приведены в таблице 3.

Таблица 3 — Характеристики относительных погрешностей измерений массовой концентрации анализируемых ионов и значения нормативов оперативного контроля

Анализируемый ион	Диапазон измерения массовой концентрации, $мг/дм^3$	Границы относительной погрешности измерений ± δ % при $P = 0,95$	Нормативы оперативного контроля, %, при $P = 0,95$	
			Воспроизводимости $D_{отн}$	Сходимости $d_{отн}$
Калий	0,1—5,0 включ.	20	24	14
	Св. 5,0—20,0 включ.	15	18	12

Продолжение таблицы 3

Анализируемый ион	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм^3	Границы относительной погрешности измерений ± δ % при $P = 0,95$	Нормативы оперативного контроля, %, при $P = 0,95$	
			Воспроизводимости $D_{отн}$	Сходимости $d_{отн}$
Натрий	0,1—1,0 включ.	20	24	16
	Св. 1,0—20,0 включ.	15	18	14
Аммоний	0,10—5,0 включ.	25	30	15
	Св. 0,5—20,0 включ.	10	13	10
Кальций	1,0—20,0 включ.	10	13	12
Магний	1,0—4,0 включ.	25	30	12
	Св. 4,0—20,0 включ.	10	13	10
Стронций	1,0—10,0 включ.	20	24	12
	Св. 10—20,0 включ.	15	18	10
Фторид	0,1—1,0 включ.	25	30	14
	Св. 1,0—20 включ.	10	13	12
Хлорид	0,1—1,0 включ.	25	30	15
	Св. 1,0—20,0 включ.	10	13	12
Нитрат	0,1—1,0 включ.	20	24	15
	Св. 1,0—20,0 включ.	15	20	12
Нитрит	0,1—1,0 включ.	25	30	15
	Св. 1,0—20,0 включ.	10	13	12
Фосфат	0,1—0,5 включ.	15	18	15
	Св. 0,5—20,0 включ.	10	13	12
Сульфат	0,1—1,0 включ.	25	30	15
	Св. 1,0—20,0 включ.	20	24	12

Расхождение между результатами двух параллельных измерений по данной методике в одной лаборатории, одним оператором, с использованием одного и того же экземпляра хроматографа, одних и тех же реактивов в одной серии измерений (норматив сходимости) не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

Расхождение между результатами двух параллельных измерений, выполненных по данной методике в двух разных лабораториях (норматив воспроизводимости), не должно превышать значений, указанных в таблице 3.

5.8 Оформление результатов измерений

За окончательный результат измерений принимают среднеарифметическое значение $\overline{X}_{ср}$, мг/дм^3, из результатов двух параллельных измерений. Результаты измерений массовой концентрации анализируемых катионов в продукте представляют в виде:

$$(\overline{X}_{ср} \pm \Delta), \qquad (3)$$

где $\overline{X}_{ср}$ — результат измерений, мг/дм^3;

Δ — границы абсолютной погрешности измерений, мг/дм^3.

Значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = \delta x \overline{X}_{ср}/100, \qquad (4)$$

где δ — относительная погрешность измерений массовой концентрации анализируемого катиона (приведена в таблице 1).

5.9 Контроль точности (погрешности) результатов измерений

Контроль точности результатов измерений (сходимости, воспроизводимости и погрешности) проводят согласно приложению Б.

6 Измерение массовой концентрации катионов кальция, магния, стронция

6.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

6.1.1 Хроматограф жидкостный утвержденного типа по 5.1.1.

6.1.2 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов катионов магния, кальция, стронция с аттестованными значениями массовой концентрации ионов 1,0 г/дм^3 и относительной погрешностью не более 1 % при $P = 0,95$.

Например: ГСО ионов магния — 5225—90 [4];

ГСО ионов кальция — 5221—90 [5];

ГСО ионов стронция — 5235—90 [6].

Допускается применение других ГСО измеряемых ионов с метрологическими характеристиками не ниже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с приложением А.

6.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 5.1.3—5.1.8, 5.17.

6.1.4 Колонка разделительная «AQUILINE C2» (4,6 × 50 мм).

6.1.5 Колонка защитная (предколонка) по 5.1.10.

6.1.6 Реактивы по 5.1.14—5.1.16.

6.1.7 Кальций азотнокислый 4-водный, ГОСТ 4142, х. ч.

6.1.8 Магний сернокислый, ГОСТ 4523, х. ч.

6.1.9 Стронций азотнокислый, ГОСТ 5429, ч. д. а.

6.2 Подготовка к проведению измерений по 5.2.

6.2.1 Приготовление растворов

6.2.1.1 Приготовление элюента для хроматографического разделения катионов кальция, магния, стронция (далее по тексту катионов 2-й группы) — раствора, содержащего щавелевую кислоту концентрации c ($C_2H_2O_4$) = 0,004 моль/дм^3 и этилендиамин концентрации c ($C_2H_4N_2$) = 0,004 моль/дм^3. В мерной колбе вместимостью 1000 см^3 в небольшом количестве бидистиллированной воды растворяют 0,504 г щавелевой кислоты, после чего в той же колбе растворяют 0,232 г этилендиамина. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор перед применением фильтруют через фильтр диаметром пор 0,45 мкм и дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин.

Примечание — В случае использования иных разделительных колонок элюент готовят в соответствии с паспортом качества колонок.

6.2.1.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы готовят из ГСО состава водных растворов катионов кальция, магния, стронция в соответствии с приложением А.

6.2.2 Подготовка хроматографа к работе

6.2.2.1 Установку, включение и подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации. Устанавливают последовательно колонки: предколонку (защитную) «AQUILINE C1» (3 × 8 мм) и разделительную («AQUILINE C2» 4,6 × 50 мм). Разделительную колонку подготавливают к работе в соответствии с паспортом на нее. Кондуктометрическое детектирование разделенных катионов осуществляют без подавления фоновой электропроводности элюента.

6.2.3 Условия хроматографического разделения

Разделение катионов 2-й группы выполняют на разделительной колонке «AQUILINE C2» (4,6 × 50 мм) при скорости элюирования 1,5 см^3/мин элюентом, приготовленным по 6.2.1.1. Объем петлевого дозатора 0,05 см^3.

Ориентировочные значения времени удерживания катионов 2-й группы приведены в таблице 4.

Таблица 4 — Ориентировочные значения времени удерживания катионов

Разделяемые катионы	Время удерживания катионов, мин
	Разделительная колонка «AQUILINE C2»
Магний	2,7 ± 0,07
Кальций	4,9 ± 0,12
Стронций	9,1 ± 0,22

6.2.4 Контроль разрешающей способности разделительной колонки

6.2.4.1 При разделении катионов 2-й группы разделительную колонку, установленную в хроматограф, оценивают по параметру разрешения пиков катионов магния и кальция — пары критически (не полностью) разделяемых катионов.

6.2.4.2 В разделительную колонку хроматографа, выведенного на рабочий режим в соответствии с руководством по эксплуатации, вводят градуировочный раствор наибольшей концентрации разделяемой пары катионов, приготовленный в соответствии с приложением А.

6.2.4.3 Разрешающую способность (разрешение) разделительной колонки R_s определяют по 5.2.3.3.

6.2.4.4 Приведенное время удерживания соответствующего катиона определяют по 5.2.3.4.

6.2.4.5 По результатам двух параллельных измерений рассчитывают среднее значение R_s ($n,n+1$) для пары критически разделяемых катионов магния и кальция (для колонки «AQUILINE C2»). Колонка считается удовлетворительной при значениях R_s ($n,n+1$)>1,5. При расчете разрешения используется система сбора и обработки хроматографических данных.

6.2.4.6 Контроль стабильности работы разделительной колонки в процессе эксплуатации проводят по 5.2.3.6.

6.2.5 Установление градуировочной характеристики

6.2.5.1 Процедуры градуировки хроматографа выполняют по 5.2.4.1—5.2.4.3.

6.3 Отбор проб — по ГОСТ 5363.

6.4 Подготовка проб для хроматографического разделения по 5.4.1—5.4.6.

6.5 Проведение измерений по 5.5.

6.6 Обработка результатов измерений по 5.6.

6.7 Характеристики погрешности измерений по 5.7.

6.8 Оформление результатов по 5.8.

6.9 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 5.9.

7 Измерение массовой концентрации анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов

7.1 Средства измерений, оборудование, реактивы

7.1.1 Хроматограф жидкостный утвержденного типа по 5.1.1.

7.1.2 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, сульфатов, фосфатов с аттестованными значениями массовой концентрации 1,0 г/дм^3 и относительной погрешностью не более 1 % при $P = 0,95$.

Например: ГСО ионов фторидов 6095—91 [7];

ГСО ионов хлоридов — 6687—93 [8];

ГСО ионов нитратов — 6696—93 [9];

ГСО ионов нитритов — 5239—90 [10];

ГСО ионов сульфатов — 6393—93 [11];

ГСО ионов фосфатов — 7018—93 [12].

Допускается применение других ГСО измеряемых ионов с метрологическими характеристиками не ниже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с приложением В.

7.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 5.1.3—5.1.8.

7.1.4 Колонки разделительные: «AQUILINE IC A1» (4,6 × 150 мм) или «AQUILINE IC A1» (4,6 × × 250 мм) или «AQUILINE IC A1» (2,1 × 150 мм).

7.1.5 Колонка защитная «AQUILINE IC A1» (3 × 8 мм).

7.1.6 Подавительная катионообменная колонка 250 × 4,6 мм, заполненная анионообменником большой емкости (типа DOWEX^{R} 50).

7.1.7 Натрий фтористый, ГОСТ 4463, х. ч.

7.1.8 Натрий хлористый, ГОСТ 4233, х. ч.

7.1.9 Калий азотнокислый, ГОСТ 4142, х. ч.

7.1.10 Натрий сульфат 10-водный, ГОСТ 4197, х. ч.

7.1.11 Калий фосфорнокислый, однозамещенный ГОСТ 4198, х. ч.

7.1.12 Натрий сернокислый, ГОСТ 4171, х. ч.

7.1.13 Натрий углекислый кислый, ГОСТ 4201, х. ч.

7.1.14 Натрий углекислый, ГОСТ 83, х. ч.

7.1.15 Кислота серная, ГОСТ 4204, х. ч.

7.1.16 Реактивы по 5.1.14, 5.1.17.

7.2 Подготовка к проведению измерений по 5.2.

7.2.1 Приготовление растворов

7.2.1.1 Приготовление раствора углекислого натрия молярной концентрации c (Na_2CO_3) = = 0,18 моль/дм^3 (раствор 1):

навеску 19,078 г безводного карбоната натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в бидистиллированной воде. Раствор доводят до метки и перемешивают.

7.2.1.2 Приготовление раствора углекислого натрия и углекислого натрия кислого молярной концентрации c ($NaHCO_3$) = 0,17 моль/дм^3 (раствор 2):

навеску 14,282 г безводного бикарбоната натрия вносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и растворяют в бидистиллированной воде. Раствор доводят до метки и перемешивают.

Растворы 1 и 2 хранят в пластиковой посуде. Срок хранения растворов 1 мес.

7.2.1.3 Приготовление элюента для хроматографического разделения раствора молярной концентрации углекислого натрия c (Na_2CO_3) = 1,8 ммоль/дм^3 и углекислого натрия кислого c ($NaHCO_3$)= = 1,7 ммоль/дм^3:

в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят последовательно по 10 см^3 раствора 1, приготовленного по 7.2.1.1, и раствора 2, приготовленного по 7.2.1.2, доводят объем до метки бидистиллированной водой и перемешивают. Перед применением раствор элюента дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин. Раствор хранят в пластиковой посуде. Срок хранения растворов 1 неделя.

Примечания

1 При работе с колонками «AQUILINE IC A1» элюент перед применением рекомендуется выдержать в контакте с воздухом в течение 3 суток.

2 В случае использования иных разделительных колонок элюент готовят в соответствии с паспортом качества колонки.

7.2.1.4 Приготовление градуировочных растворов.

Градуировочные растворы готовят из ГСО состава водных растворов ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, сульфатов, фосфатов в соответствии с приложением В.

7.2.2 Подготовка хроматографа к работе

7.2.2.1 Установку, включение и подготовку хроматографа к работе осуществляют в соответствии с руководством по эксплуатации. Устанавливают последовательно колонки: защитную (предколонку) по 7.5, разделительную по 7.1.4 и подавительную по 7.1.6. Разделительную колонку подготавливают к работе в соответствии с паспортом на колонку. Допускается применять иную систему подавления фоновой электропроводности элюента, соответствующую данному виду хроматографического анализа. Кондуктометрическое детектирование разделенных анионов осуществляют с подавлением фоновой электропроводности элюента.

7.2.2.2 Условия хроматографического разделения

Разделение анионов выполняют на разделительной колонке «AQUILINE IC A1» (4,6 × × 150 мм) при скорости элюирования 1,5 см^3/мин элюентом, приготовленным по 7.2.1.3. Объем петлевого дозатора 0,05 см^3. Ориентировочные значения времени удерживания анионов приведены в таблице 5.

Таблица 5 — Ориентировочные значения времени удерживания анионов

Разделяемые анионы	Время удерживания анионов, мин
	Разделительная колонка «AQUILINE IC A1» (4,6 × 150 мм)
Фторид	2,0±0,08
Хлорид	3,2±0,10
Нитрит	3,9±0,13
Нитрат	6,7±0,23
Фосфат	9,3±0,27
Сульфат	12,0±0,42

7.2.3 Контроль разрешающей способности разделительной колонки

7.2.3.1 При разделении анионов разделительную колонку, установленную в хроматограф, оценивают по параметру разрешения пиков анионов фторида и хлорида — пары критически (не полностью) разделяемых ионов.

7.2.3.2 В разделительную колонку хроматографа, выведенного на рабочий режим в соответствии с руководством по эксплуатации, вводят градуировочный раствор наибольшей концентрации разделяемой пары анионов, приготовленный в соответствии с приложением В.

7.2.3.3 Разрешающую способность (разрешение) разделительной колонки R_s определяют по 5.2.3.3.

7.2.3.4 Приведенное время удерживания соответствующего аниона определяют по 5.2.3.4.

7.2.3.5 По результатам двух параллельных измерений рассчитывают среднее значение R_s $(n,n+1)$ для пары критически разделяемых анионов фторида и хлорида. Колонка считается удовлетворительной при значениях R_s $(n,n+1)>1,5$. При расчете разрешения используется система сбора и обработки хроматографических данных.

7.2.3.6 Контроль стабильности работы разделительной колонки в процессе эксплуатации проводят по 5.2.3.6.

7.2.4 Установление градуировочной характеристики

7.2.4.1 Процедуры градуировки хроматографа выполняют по 5.2.4.1.

7.2.4.2 Градуировку детектора проводят в условиях выполнения измерений по 5.2.4.2. Градуировку хроматографа выполняют по градуировочным растворам № 1—6, приготовленным в соответствии с приложением В. Выполняют измерения для каждого раствора, начиная с раствора № 1.

7.2.4.3 Поворачивают кран ввода пробы в положение LOAD (ЗАГРУЗКА).

Промывают шприц для ввода пробы в хроматограф 3-кратным объемом рабочего градуировочного раствора № 1 (приложение В).

Промывают петлевой дозатор градуировочным раствором № 1, вводя шприцем 0,5—1,5 см^3 раствора. Набирают градуировочный раствор № 1 в шприц и вводят в петлевой дозатор хроматографа не менее 150 см^3 (не менее трех объемов петлевого дозатора).

Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД). При этом автоматически запускается программа сбора и обработки хроматографической информации.

Хроматограммы обрабатывают в соответствии с руководством пользователя программно-аппаратным комплексом сбора и обработки данных.

Градуировку во всем диапазоне определяемых концентраций проводят не реже одного раза в квартал, а также при использовании новой партии реактивов, замене колонок и после ремонта хроматографа.

Проверку градуировочной характеристики по двум градуировочным растворам выполняют в день выполнения анализов перед началом работ. В случае обнаружения отклонения результатов измерения массовой концентрации анионов в градуировочных растворах более чем на 15 % и изменения времен удерживания более чем на 3,5 % для любого из анализируемых анионов проводят повторную градуировку хроматографа во всем диапазоне измерений.

7.3 Отбор проб — по ГОСТ 5363.

7.4 Подготовка проб для хроматографического разделения по 5.4.1—5.4.6.

7.5 Проведение измерений по 5.5.

7.6 Обработка результатов измерений по 5.6.
7.7 Характеристики погрешности измерений по 5.7.
7.8 Оформление результатов по 5.8.
7.9 Контроль точности (погрешности) результатов измерений по 5.9.

8 Требования к квалификации операторов

Выполнение измерений и обработку результатов проводит инженер-химик, имеющий высшее образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедший специальное обучение, изучивший техническую документацию на хроматограф.

9 Требования техники безопасности

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами.

Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019. Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения.

Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(обязательное)

Приготовление градуировочных растворов катионов

А.1 Приготовление градуировочных растворов из ГСО

А.1.1 Приготовление основного градуировочного раствора массовой концентрации катионов 100 мг/дм^3 проводится в соответствии с инструкцией по применению ГСО из государственных стандартных образцов состава раствора ионов массовой концентрации 1 мг/см^3: аммония — ГСО 5238—90; калия — ГСО 5220—90; натрия — ГСО 5229—90; магния — ГСО 5225—90; кальция — ГСО 5221—90; стронция — ГСО 5235—90.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой переносят по 5 см^3 раствора ГСО соответствующих ионов. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в основном градуировочном растворе смеси ионов:

аммоний — 100 мг/дм^3;
калий — 100 мг/дм^3;
натрий — 100 мг/дм^3;
магний — 100 мг/дм^3;
кальций — 100 мг/дм^3;
стронций — 100 мг/дм^3.

Раствор смеси ионов хранят в полиэтиленовой емкости. Срок хранения — три месяца.

А.1.2 Приготовление градуировочных растворов (№ 1—6) массовой концентрации катионов, мг/дм^3: 0,1 (№ 1); 0,5 (№ 2); 1,0 (№ 3); 5,0 (№ 4); 10,0 (№ 5) и 20,0 (№ 6)

Градуировочные растворы готовят разбавлением основного градуировочного раствора смеси катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция, стронция бидистиллированной водой.

А.1.2.1 Приготовление градуировочного раствора № 6

10 см^3 основного градуировочного раствора (А.1.1) массовой концентрации катионов 100 мг/дм^3 пипеткой вместимостью 10 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе № 6:

аммоний — 20 мг/дм^3;
калий — 20 мг/дм^3;
натрий — 20 мг/дм^3;
магний — 20 мг/дм^3;
кальций — 20 мг/дм^3;
стронций — 20 мг/дм^3.

А.1.2.2 Приготовление градуировочного раствора № 5

5 см^3 основного градуировочного раствора (А.1.1) массовой концентрации катионов 100 мг/дм^3 (А.1.1) пипеткой вместимостью 5 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе № 5:

аммоний — 10 мг/дм^3;
калий — 10 мг/дм^3;
натрий — 10 мг/дм^3;
магний — 10 мг/дм^3;
кальций — 10 мг/дм^3;
стронций — 10 мг/дм^3.

А.1.2.3 Приготовление градуировочного раствора № 4

25 см^3 градуировочного раствора (А.1.2.2) массовой концентрации катионов 10,0 мг/дм^3 (раствор № 5 А.1.2.2) пипеткой вместимостью 25 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе № 4:

аммоний — 5 мг/дм^3;
калий — 5 мг/дм^3;
натрий — 5 мг/дм^3;
магний — 5 мг/дм^3;
кальций — 5 мг/дм^3;
стронций — 5 мг/дм^3.

А.1.2.4 Приготовление градуировочного раствора № 3

5 см^3 градуировочного раствора (А.1.2.2) массовой концентрации катионов 10,0 мг/дм^3 пипеткой вмес-

тимостью 5 $см^3$ переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^2$ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой. Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе № 3:

аммоний — 1,0 $мг/дм^3$;
калий — 1,0 $мг/дм^3$;
натрий — 1,0 $мг/дм^3$;
магний — 1,0 $мг/дм^3$;
кальций — 1,0 $мг/дм^3$;
стронций — 1,0 $мг/дм^3$.

А.1.2.5 Приготовление градуировочного раствора № 2

5 $см^3$ градуировочного раствора (А.1.2.2) массовой концентрации катионов 10,0 $мг/дм^3$ пипеткой вместимостью 5 $см^3$ переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе № 2:

аммоний — 0,5 $мг/дм^3$;
калий — 0,5 $мг/дм^3$;
натрий — 0,5 $мг/дм^3$;
магний — 0,5 $мг/дм^3$;
кальций — 0,5 $мг/дм^3$;
стронций — 0,5 $мг/дм^3$.

А.1.2.6 Приготовление градуировочного раствора № 1

1 $см^3$ градуировочного раствора (А.1.2.2) массовой концентрации катионов 10,0 $мг/дм^3$ пипеткой вместимостью 1 $см^3$ переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе № 1:

аммоний — 0,1 $мг/дм^3$;
калий — 0,1 $мг/дм^3$;
натрий — 0,1 $мг/дм^3$;
магний — 0,1 $мг/дм^3$;
кальций — 0,1 $мг/дм^3$;
стронций — 0,1 $мг/дм^3$.

А.2 Приготовление аттестованных растворов катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция, стронция в отсутствии ГСО согласно ГОСТ 4212

Аттестованные растворы катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция, стронция, готовят по ГОСТ 4212 растворением навесок соответствующих солей в мерных колбах с доведением объемов до меток бидистиллированной водой.

А.2.1 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации катионов аммония 1,00 $г/дм^3$

Хлористый аммоний высушивают при температуре 105 °С до постоянной массы. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли 2,9670 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

А.2.2 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации катионов натрия 1,00 $г/дм^3$

Хлористый натрий прокаливают при 500 °С до постоянной массы. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли 2,5420 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

А.2.3 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации катионов калия 1,00 $г/дм^3$

Хлористый калий прокаливают при температуре 500 °С до постоянной массы. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли 1,9070 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, тщательно обмывая стенки воронки дистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

А.2.4 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации катионов магния 1,00 $г/дм^3$

Навеску соли $MgSO_4 \times 7H_2O$ массой 10,140 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

А.2.5 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации катионов кальция 1,00 $г/дм^3$

Нитрат кальция высушивают при 170 °С до постоянной массы. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли 2,5420 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

А.2.6 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации катионов стронция 1,00 г/дм^3

Нитрат стронция высушивают при 110 °С до постоянной массы. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли 2,0500 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки.

Аттестованные растворы катионов хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения — один год.

А.2.7 Основной и градуировочные растворы готовят из аттестованных растворов ионов, приготовленных согласно (А.2.1—А.2.6).

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)

Контроль характеристик погрешности результатов измерений

Б.1 Контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости проводят при получении каждого результата измерений, представляющего собой среднеарифметическое двух параллельных измерений. Оперативный контроль сходимости осуществляют путем сравнения расхождения результатов двух параллельных измерений (X_1 и X_2) с нормативом оперативного контроля сходимости d (таблица 3 настоящего стандарта).

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01d.$$

При превышении норматива оперативного контроля сходимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.2 Контроль воспроизводимости

Б.2.1 Образцами для контроля являются пробы продукта. Пробу делят на две части, в каждой из которых измеряют содержание элементов в двух различных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях (разными операторами, с использованием разных средств измерений, ГСО, реактивов и т. д.). Оперативный контроль воспроизводимости проводят путем сравнения расхождения результатов двух измерений ($\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$), с нормативом оперативного контроля воспроизводимости — D (таблица 3 настоящего стандарта).

Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если $|\overline{X}_1 - \overline{X}_2| \le D$, где X_1 и X_2 среднеарифметические значения результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но разных условиях,

$$D = 0{,}01 \times D_{\text{отн}} \times \overline{\overline{X}}$$

$\overline{\overline{X}}$ — среднеарифметическое значение результатов измерений $\overline{X}_1$ и $\overline{X}_2$.

При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости измерения повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ, но не реже одного раза в месяц для результатов измерений, полученных одной лабораторией, но в разных условиях, и не реже одного раза в квартал для результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

Б.3 Контроль погрешности результатов измерений

Б.3.1 Контроль погрешности результатов измерений с использованием образцов для контроля

Б.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются государственные стандартные образцы состава катионов и анионов либо комплект ГСО 7818-2000.

Контроль погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры $K_к$, равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации катионов или анионов в образце для контроля X и аттестованным значением массовой концентрации c, с нормативом оперативного контроля точности — K. При $P = 0{,}95$ $K = \Delta$.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_к = |X - c| \le K,$$

где $K = \Delta = 0{,}01 \times \delta \times X$.

Значения δ приведены в таблице 3 настоящего стандарта.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерения повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.3.1.2 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

Б.3.2 Контроль погрешности с использованием метода добавок

Б.3.2.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры $K_к$, равного разности между результатом контрольного измерения содержания катионов или анионов в пробе продукта с известной добавкой X' в пробе продукта без добавки X и значения добавки — C, с нормативом оперативного контроля погрешности $K_д$.

Б.3.2.2 Образцами для контроля являются пробы продукта. При применении метода добавок объем отобранной для контроля пробы должен соответствовать удвоенному объему, необходимому для проведения измерений по методике.

Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Во вторую часть вводят добавку аттестованного раствора иона определяемого катиона или аниона, а затем анализируют в соответствии с методикой.

Добавка должна составлять 50 %—150 % содержания определяемого катиона или аниона в пробе продукта и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого катиона или аниона с учетом погрешности измерений (таблица 1 настоящего стандарта).

Норматив оперативного контроля $K_д$, мг/дм^3, погрешности рассчитывают по формулам:

при проведении внутрилабораторного контроля ($P = 0,95$)

$$K_д = 0,84 \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2},$$

при проведении внешнего контроля при $P = 0,95$

$$K_д = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})},$$

где $\Delta\bar{x}$, $\Delta x'$ (мг/дм^3) — значения характеристик погрешности (без учета знака), соответствующие содержанию определяемого элемента в пробе продукта, пробе продукта с известной добавкой, соответственно:

$\Delta\bar{x} = 0,01 \times \delta_x \times \bar{X}_1$ ($\bar{X}1$ — содержание катиона или аниона в пробе продукта);

$\Delta x' = 0,01 \times \delta_x \times X'_2$ (X'_2 — содержание катиона или аниона в пробе продукта);

Значения δ_x (δ'_x) приведены в таблице 1.

Точность контрольного измерения, а также точность результатов анализа проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_к = |\bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C| \le K_д.$$

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерения повторяют с использованием другой пробы. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Б.3.2.3 Периодичность контроля устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ. При смене партий реактивов, экземпляров средств измерений и ГСО проведение оперативного контроля погрешности обязательно.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(обязательное)

Приготовление градуировочных растворов анионов

В.1 Приготовление основных градуировочных растворов

В.1.1 Приготовление основного градуировочного раствора смеси (I) анионов массовой концентрации каждого 100 мг/дм^3 проводят в соответствии с инструкцией по применению ГСО из стандартных образцов

состава растворов анионов массовой концентрации 1,0 мг/см^3: фторидов ГСО 6095—91, хлоридов ГСО 6687—93, нитратов ГСО 6696—93, сульфатов ГСО 6393—93, фосфатов ГСО 7018—93.

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой переносят по 5 см^3 раствора ГСО фторидов, хлоридов, нитратов, сульфатов, фосфатов. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация анионов основного градуировочного раствора:

фторид	—	100 мг/дм^3;
хлорид	—	100 мг/дм^3;
нитрат	—	100 мг/дм^3;
фосфат	—	100 мг/дм^3;
сульфат	—	100 мг/дм^3.

Раствор смеси ионов хранят в полиэтиленовой емкости. Срок хранения — один месяц.

В.1.2 Приготовление основного градуировочного раствора (II) нитритов массовой концентрации 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 пипеткой переносят 5 см^3 раствора ГСО нитритов массовой концентрации 1 мг/см^3 и содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения раствора — одна неделя.

В.2 Приготовление градуировочных растворов № 1—6 массовой концентрации анионов, мг/дм^3: 0,1 (№ 1); 0,5 (№ 1); 1,0 (№ 1); 5,0 (№ 1); 10,0 (№ 1); 20,0 (№ 1)

В.2.1 Приготовление градуировочного раствора № 1 массовой концентрации анионов 20,0 мг/дм^3

Основные градуировочные растворы (I) и (II) по 20 см^3 каждого пипеткой вместимостью 20 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация анионов в растворе № 1:

фторид	—	20 мг/дм^3;
хлорид	—	20 мг/дм^3;
нитрат	—	20 мг/дм^3;
нитрит	—	20 мг/дм^3;
фосфат	—	20 мг/дм^3;
сульфат	—	20 мг/дм^3.

В.2.2 Приготовление градуировочного раствора № 2 массовой концентрации анионов 10,0 мг/дм^3

Основные градуировочные растворы (I) и (II) по 10 см^3 каждого пипеткой вместимостью 10 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация анионов в растворе № 2:

фторид	—	10 мг/дм^3;
хлорид	—	10 мг/дм^3;
нитрат	—	10 мг/дм^3;
нитрит	—	10 мг/дм^3;
фосфат	—	10 мг/дм^3;
сульфат	—	10 мг/дм^3.

В.2.3 Приготовление градуировочного раствора № 3 массовой концентрации анионов 5,0 мг/дм^3

Основные градуировочные растворы (I) и (II) по 5 см^3 каждого пипеткой вместимостью 5 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация анионов в растворе № 3:

фторид	—	5 мг/дм^3;
хлорид	—	5 мг/дм^3;
нитрат	—	5 мг/дм^3;
нитрит	—	5 мг/дм^3;
фосфат	—	5 мг/дм^3;
сульфат	—	5 мг/дм^3.

В.2.4 Приготовление градуировочного раствора № 4 массовой концентрации анионов 1,0 мг/дм^3

Основные градуировочные растворы (I) и (II) по 1,0 см^3 каждого пипеткой вместимостью 1 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация анионов в растворе № 4:

фторид	—	1,0 мг/дм^3;
хлорид	—	1,0 мг/дм^3;
нитрат	—	1,0 мг/дм^3;
нитрит	—	1,0 мг/дм^3;
фосфат	—	1,0 мг/дм^3;
сульфат	—	1,0 мг/дм^3.

В.2.5 Приготовление градуировочного раствора № 5 массовой концентрации анионов 0,5 мг/дм^3

25 см^3 градуировочного раствора № 4 (В.2.4) пипеткой вместимостью 25 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация анионов в № 5:

фторид	—	0,5 мг/дм^3;
хлорид	—	0,5 мг/дм^3;
нитрат	—	0,5 мг/дм^3;
нитрит	—	0,5 мг/дм^3;
фосфат	—	0,5 мг/дм^3;
сульфат	—	0,5 мг/дм^3.

В.2.6 Приготовление градуировочного раствора № 6 массовой концентрации анионов 0,1 мг/дм^3

5 см^3 градуировочного раствора № 4 (В.2.4) пипеткой вместимостью 5 см^3 вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация анионов в растворе № 6:

фторид	—	0,1 мг/дм^3;
хлорид	—	0,1 мг/дм^3;
нитрат	—	0,1 мг/дм^3;
нитрит	—	0,1 мг/дм^3;
фосфат	—	0,1 мг/дм^3;
сульфат	—	0,1 мг/дм^3.

В.2.7 Градуировочные растворы смеси ионов хранят в полиэтиленовых емкостях и используют в день приготовления.

В.3 Приготовление аттестованных растворов ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, сульфатов и фосфатов в отсутствии ГСО согласно ГОСТ 4212

Аттестованные растворы ионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов готовят по ГОСТ 4212 растворением навесок соответствующих солей в мерных колбах с доведением объемов до меток бидистиллированной водой.

ПРИЛОЖЕНИЕ Г
(справочное)

Библиография

[1] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов аммония 5238—90
[2] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов калия 5220—90
[3] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов натрия 5229—90
[4] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов магния 5225—90
[5] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов кальция 5221—90
[6] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов стронция 5235—90
[7] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов фторидов 6095—91
[8] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов хлоридов 6687—93
[9] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов нитратов 6696—93
[10] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов нитритов 5239—90
[11] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов сульфатов 6393—93
[12] Описание типа ГСО. Стандартный образец состава водного раствора ионов фосфатов 7018—93

УДК 663.5:006.354 ОКС 67.160.10 Н79 ОКСТУ 9181

Ключевые слова: водки, водки особые, метод определения, метод высокоэффективной жидкостной ионной хроматографии, анионы, катионы 1-й и 2-й групп, содержание катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция, содержание анионов фторидов, хлоридов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов, идентификация

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *Л.А. Гусева*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Сдано в набор 20.11.2001. Подписано в печать 18.12.2001. Усл.печ.л. 2,79. Уч.-изд.л. 2,23.
Тираж 1000 экз. С 3209. Зак. 1145.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
gost.e-ecolog.ru e-mail: gost.e-ecolog.ru
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6.
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru