



**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ
РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ**
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ

119361 Москва, Озёрная ул., д. 46 E-mail: analyt-vm@vniims.ru

Тел. (495) 437 9419
Факс: (495) 437 5666

СВИДЕТЕЛЬСТВО № 10-08

ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ГИДРОКАРБОНАТ -, ХЛОРИД -, НИТРИТ -, НИТРАТ -, СУЛЬФАТ - И ФОСФАТ - АНИОНОВ В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Методика выполнения измерений массовой концентрации гидрокарбонат -, хлорид -, нитрит -, нитрат -, сульфат - и фосфат - анионов в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, разработанная Лимнологическим институтом Сибирского отделения Российской Академии наук, аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563–96, ГОСТ Р ИСО 5725-2002.

Аттестация осуществлена по результатам экспертизы МВИ.

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

При реализации методики в лаборатории обеспечивают контроль стабильности результатов анализа на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения промежуточной прецизионности и показателя правильности.

Дата выдачи 21 февраля 2008 года

Заместитель директора



В.Н. Яншин

РЕЗУЛЬТАТЫ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ

Анион	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, % при $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_r , %	Предел повторяемости, r , % $P=0,95$, $n=2$
Гидрокарбонат-ион	От 5,0 до 10 вкл.	15	5	7	14
	Св. 10 до 50 вкл.	10	3	4,5	8
Хлорид-ион	От 5,0 до 10 вкл.	10	3	4,5	8
	Св. 10,0 до 100 вкл.	7	2	3	5,5
Нитрит-ион	От 0,20 до 2,0 вкл.	25	7	12	19
	Св. 2,0 до 10 вкл.	15	5	7	14
Нитрат-ион	От 7,0 до 15 вкл.	15	5	7	14
	Св. 15 до 60 вкл.	10	3	4,5	8
Сульфат-ион	Св. 5,0 до 10 вкл.	10	3	4,5	8
	От 10,0 до 100 вкл.	7	2	3	5,5
Фосфат-ион	От 0,50 до 5,0 вкл.	15	5	7	14
	Св. 5,0 до 10 вкл.	10	3	4,5	8

Начальник сектора



О.Л. Рутенберг

Научный сотрудник



С.В. Вихрова

**МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ
МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
ГИДРОКАРБОНАТ-, ХЛОРИД-, НИТРИТ-, НИТРАТ-,
СУЛЬФАТ- И ФОСФАТ- АНИОНОВ
В ПИТЬЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ И ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ
МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

ИРКУТСК

2008

1 Методика разработана Лимнологическим институтом Сибирского отделения Российской Академии наук.

Директор
Старший научный сотрудник

М.А.Грачев
А.Л.Верещагин

2 Методика выполнения измерений аттестована Федеральным Государственным унитарным предприятием "Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии и стандартизации" (ФГУП "ВНИИМС"), Свидетельство об аттестации № 10-08 от 21 февраля 2008 г., порядковый номер регистрации в Федеральном реестре методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора 04416, регистрационный код МВИ по Федеральному реестру ФР.1.31.2008.04416.

Настоящая методика устанавливает процедуру выполнения измерений массовой концентрации анионов: гидрокарбоната, хлорида, нитрита, нитрата, сульфата, фосфата в питьевых, природных и очищенных сточных водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в диапазонах, приведенных в таблице 1.

1 Метрологические характеристики

При соблюдении всех регламентированных условий и проведении анализа в точном соответствии с данной методикой значение погрешности (и её составляющих) результатов измерений не превышает значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1

Анион	Диапазон измерений массовой концентрации, мг/дм ³	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm\delta$, % $P=0,95$	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Предел повторяемости, r , % $P=0,95$, $n=2$
Гидрокарбонат-ион	От 5,0 до 10 вкл.	15	5	7	14
	Св. 10 до 50 вкл.	10	3	4,5	8
Хлорид-ион	От 5,0 до 10 вкл.	10	3	4,5	8
	Св. 10,0 до 100 вкл.	7	2	3	5,5
Нитрит-ион	От 0,20 до 2,0 вкл.	25	7	12	19
	Св. 2,0 до 10 вкл.	15	5	7	14
Нитрат-ион	От 7,0 до 15 вкл.	15	5	7	14
	Св. 15 до 60 вкл.	10	3	4,5	8
Сульфат-ион	Св. 5,0 до 10 вкл.	10	3	4,5	8
	От 10,0 до 100 вкл.	7	2	3	5,5
Фосфат-ион	От 0,50 до 5,0 вкл.	15	5	7	14
	Св. 5,0 до 10 вкл.	10	3	4,5	8

2 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

2.1 Средства измерений

2.1.1 Хроматограф жидкостный "Милихром А-02" с колонкой хроматографической из нержавеющей стали, заполненной обращенно-фазовым сорбентом по ТУ 25-7405.0040-95.

- 2.1.2 Весы аналитические лабораторные с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104-2001.
- 2.1.3 Ионномер универсальный (рН-метр) типа ЭВ-74 по ТУ 25-05-2147-78.
- 2.1.4 Пипетки градуированные 5-1-2-1; 5-1-2-2; 5-2-2-10; 5-2-2-25 по ГОСТ 29227-91.
- 2.1.5 Колбы мерные 2-25-2; 2-50-2; 2-250-2; 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770-74.
- 2.1.6 Пробирки с шлифованной пробкой вместимостью 20 см³ по ГОСТ 1770-74.

2.2 Вспомогательные устройства и материалы

- 2.2.1 Микроцентрифуга тип 320 а "Mechanika Precyzysna", Польша.
- 2.2.2 Шкаф сушильный СНОЛ по ГОСТ 13474 – 79.
- 2.2.3 Колбы конические с шлифованной пробкой вместимостью 100 см³, 10 шт. по ГОСТ 25336-82.
- 2.2.4 Химические стаканы вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336-82.
- 2.2.5 Эксикатор вакуумный объемом 5 дм³ по ГОСТ 25336-82.
- 2.2.6 Фильтр пористый стеклянный, пористость 100.

2.3 Реактивы и материалы

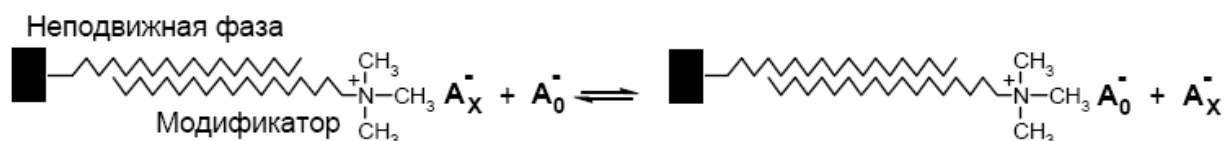
- 2.3.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.
- 2.3.2 Калий фталевокислый кислый, квалификации "х.ч." по ТУ 6-09-209-270-74.
- 2.3.3 Кислота серная ($\rho=1,84$ кг/дм³), квалификации "х.ч." по ГОСТ 4204-77.
- 2.3.4 Ацетонитрил, квалификации "ос.ч." по ТУ 6-09-14-2167-84.
- 2.3.5 Метанол, квалификации "х.ч." по ГОСТ 6995-77.
- 2.3.6 Октадецилтриметиламмоний бромид кат. № 35.924-6 (Aldrich, США).
- 2.3.7 Натрий двууглекислый, квалификации "х.ч." по ГОСТ 4201-66.
- 2.3.8 Калий азотистоокислый KNO_2 , квалификации "х.ч." по ГОСТ 4197-74.
- 2.3.9 Калий фосфорнокислый однозамещенный, квалификации "ос.ч." по ТУ 6-09-4138-75.
- 2.3.10 Калий хлористый, квалификации "х.ч." по ГОСТ 4234-77.
- 2.3.11 Калий азотноокислый KNO_3 , квалификации "х.ч." по ГОСТ 4168-79.
- 2.3.12 Калий серноокислый, квалификации "х.ч." по ГОСТ 4145-74.
- 2.3.13 Калия гидроксид KOH , квалификации "х.ч." по ГОСТ 4234-77.
- 2.3.14 Гелий газообразный очищенный марки "В" по ТУ 51-940-80.

Примечание: допускается применение других средств измерений, вспомогательных устройств, реактивов и материалов с метрологическими и техническими характеристиками не хуже приведенных выше.

3 Метод измерений

Измерения выполняют методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с непрямой УФ-детекцией анионов на колонке с обращенной фазой, модифицированной октадецилтриметиламмоний бромидом. Суть метода заключается в том, что элюирование нанесенных на модифицированный сорбент анионов проводят растворителем, содержащим поглощающий в УФ-области анион, способный конкурировать за место на сорбенте с определяемыми анионами.

Схематически процесс может быть выражен следующим образом:



где A_0^- - анион добавки к элюенту, поглощающей в УФ-области спектра,
 A_x^- - определяемый анион.

Из-за различия в константах равновесия для разных анионов их вымывание из колонки происходит не одновременно. Освобожденное анионом место на сорбенте занимает поглощающая добавка, и это приводит к уменьшению оптической плотности элюата, то есть к появлению отрицательного пика на хроматограмме. Пример хроматограммы приведен на рис. 1. Чтобы хроматограмма имела привычный вид, в качестве рабочей кюветы программно устанавливают нижнюю (см. раздел 8.1). Перед выполнением измерений хроматограф градуируют по аттестованным смесям с различным содержанием определяемых анионов. Для определения массовой концентрации анионов, содержание которых достаточно велико, при градуировке используют градуировочные смеси №№(15а-15д). Для анионов, присутствующих в образцах в низких концентрациях (чаще всего нитрит- и фосфат-ионы), при градуировке используют градуировочные смеси №№(11а-11г). Если существуют предварительные данные об анионном составе анализируемых вод, то градуировку можно проводить по двум-трем градуировочным смесям с массовой концентрацией анионов, близкой к предполагаемой.

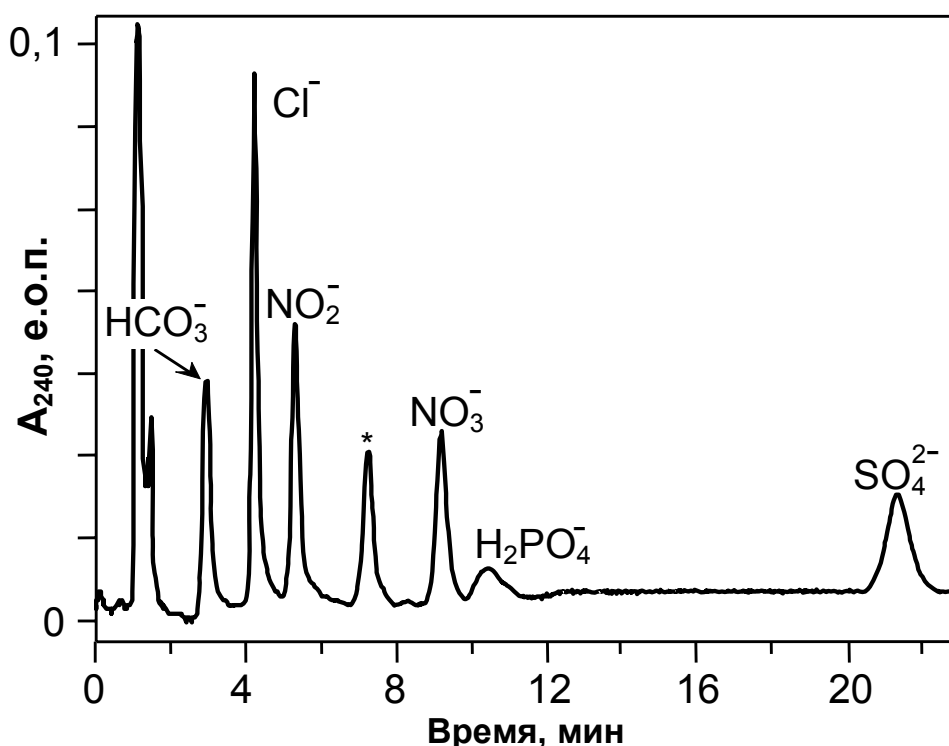


Рис. 1. Хроматограмма смеси анионов.
 Объем пробы 10 мм^3 , массовая концентрация анионов - по 10 мг/дм^3 .
 Для справки: пик (*) соответствует бромид-иону с массовой концентрацией 10 мг/дм^3 .

4 Требования безопасности

При выполнении измерений соблюдают следующие требования безопасности.

4.1 Требования безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

4.2 Требования электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019-79.

4.3 Требования пожаробезопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и наличие средств пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

4.4 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений по ГОСТ 12.1.005-88.

4.5 Организация обучения работников безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц, имеющих квалификацию не ниже лаборанта-химика, навыки и опыт работы в химической лаборатории, прошедших обучение хроматографическим методам анализа, стажировку на хроматографе "Милюхром А-02" и изучивших настоящую методику.

6 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха от 18°C до 25°C;
- атмосферное давление (84-107) кПа (630-800) мм.рт.ст.;
- относительная влажность воздуха от 30% до 80%;
- напряжение переменного тока, питающего хроматограф $220 \pm_{33}^{22}$ В;
- частота тока (50±1) Гц.

Возможность попадания прямого солнечного света на хроматограф должна быть исключена.

7 Подготовка к выполнению измерений

7.1 Перед выполнением измерений по настоящей методике проводят следующие операции:

- подготовку (очистку) посуды, растворителей и реактивов;
- приготовление рабочих растворов;
- приготовление градуировочных растворов;
- модифицирование хроматографической колонки и градуировку хроматографа.

7.2 Подготовка посуды

Используемую при анализе посуду тщательно моют хромовой смесью, последовательно ополаскивают водопроводной и дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при температуре (120-150)°C.

7.3 Подготовка реактивов

Сухие реактивы, кроме октадецилтриметиламмоний бромида и натрия двууглекислого, используемые при измерениях, предварительно прокаливают в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 6 часов и хранят в эксикаторе.

7.4 Приготовление растворов

7.4.1 Приготовление раствора ацетонитрила с массовой долей 15% для приготовления элюента (раствор №1)

Пипеткой вместимостью 25 см³ переносят 75 см³ ацетонитрила в мерную колбу вместимостью 500 см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки на колбе.

7.4.2 Приготовление водного раствора гидроксида калия *КОН* с молярной концентрацией 1 моль/дм³ для доведения растворов до требуемого значения *pH* (раствор №2)

Навеску 5,61 г гидроксида калия растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

7.4.3 Приготовление водного раствора гидроксида калия *КОН* с молярной концентрацией 0,1 моль/дм³ для доведения растворов до требуемого значения *pH* (раствор №3)

Пипеткой переносят 10 см³ раствора №2 в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

7.4.4 Приготовление водного раствора гидроксида калия *КОН* с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³ для доведения растворов до требуемого значения *pH* (раствор №4)

Пипеткой переносят 1 см³ раствора №2 в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки.

7.4.5 Приготовление раствора бифталата калия с молярной концентрацией 16 ммоль/дм³ (концентрированный раствор элюента, раствор №5)

Навеску 1,634 г калия фталевокислого кислого растворяют в 200 см³ раствора №1 в мерной колбе вместимостью 500 см³ и доводят объем раствора до метки раствором №1.

7.4.6 Приготовление раствора бифталата калия с молярной концентрацией 1,6 ммоль/дм³ (элюент, раствор №6)

Пипеткой переносят 10 см³ раствора №5 в химический стакан и разбавляют раствором №1 приблизительно до 80 см³. Затем, контролируя рН-метром, последовательно растворами №№ 2, 3, 4 доводят значение *pH* до 8,9. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки на колбе раствором №1.

7.4.7 Приготовление раствора анионов с массовой концентрацией 200 мг/дм³ (для приготовления основной смеси анионов, раствор №7)

Навеску 85,2 мг калия хлористого, 72,4 мг калия сернокислого, 73,6 мг калия азотистокислого, 65,2 мг калия азотнокислого и 56,0 мг калия фосфорнокислого однозамещенного растворяют в 150 см³ дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 200 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.4.8 Приготовление раствора серной кислоты с молярной концентрацией 1 моль/дм³ (для удаления избытка гидрокарбоната, раствор №8)

В мерной колбе вместимостью 50 см³ осторожно растворяют в 40 см³ дистиллированной воды 2,5 см³ серной кислоты и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.4.9 Приготовление раствора для модифицирования хроматографической колонки (раствор №9)

Навеску 40 мг октадецилтриметиламмоний бромида помещают в пробирку с пришлифованной пробкой и пипеткой вносят туда 10 см³ метанола. После полного растворения октадецилтриметиламмоний бромида добавляют к раствору 10 см³ дистиллированной воды, перемешивают и тщательно фильтруют.

7.4.10 Приготовление раствора для промывки модифицированной хроматографической колонки (раствор №10)

Градуированной пипеткой помещают по 10 см³ метанола и дистиллированной воды в пробирку с пришлифованной пробкой и перемешивают.

7.4.11 Приготовление основного раствора нитрит-иона с массовой концентрацией 100 мг/дм³ (раствор №11)

Навеску 18,4 мг калия азотистокислого помещают в химический стакан и растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Последовательно растворами №№ 2, 3, 4 доводят значение *pH* до 9,1. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.4.12 Приготовление основного раствора хлорид-иона с массовой концентрацией 100 мг/дм³ (раствор №12) для приготовления градуировочных растворов №№ (11а - 11г)

Навеску 21,3 мг калия хлористого помещают в химический стакан и растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Последовательно растворами №№ 2, 3 и 4 доводят значение *pH* до 9,1. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.4.13 Приготовление основного раствора фосфат-иона с массовой концентрацией 100 мг/дм³ (раствор №13)

Навеску 14,0 мг калия фосфорнокислого однозамещенного помещают в химический стакан и растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Последовательно растворами №№ 2, 3 и 4 доводят значение *pH* до 9,1. Полученный раствор количественно переносят в

мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.4.14 Приготовление основного раствора нитрат-иона с массовой концентрацией 100 мг/дм³ (для приготовления градуировочных растворов №№ (11а-11г), раствор №14)

Навеску 16,3 мг калия азотнокислого помещают в химический стакан и растворяют в 80 см³ дистиллированной воды. Последовательно растворами №№ 2, 3 и 4 доводят значение *pH* до 9,1. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Растворы №№ 5, 6, 7, 11, 12, 13 и 14 хранят в закрытых колбах при температуре +5⁰С не более 6 месяцев. Раствор №6 перед использованием фильтруют и дегазируют гелием. Раствор №9 готовят перед использованием. Для остальных растворов условия и сроки хранения не нормируются.

7.5 Приготовление градуировочных растворов

7.5.1 Приготовление основного раствора анионов с массовой концентрацией 100 мг/дм³ (раствор №15а)

Навеску 13,8 мг натрия двууглекислого помещают в химический стакан, добавляют градуированной пипеткой 50 см³ раствора №7 и, растворив натрий двууглекислый, последовательно растворами №№ 2, 3 и 4 доводят значение *pH* до 9,1. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Разбавлением раствора №15а согласно табл. 2 в мерных колбах вместимостью 50 см³ готовят градуировочные растворы №№ (15б-15д) с массовой концентрацией анионов соответственно 50, 25, 10 и 5 мг/дм³.

Таблица 2

Номер градуировочного раствора	№15б	№15в	№15г	№15д
Объем основного раствора, см ³	25	12,5	5	2,5
Массовая концентрация анионов, мг/дм ³	50	25	10	5

Градуировочные растворы анионов №№ (15а-15д) готовят перед использованием.

7.5.2 Приготовление градуировочных растворов нитрит-иона и фосфат-иона (растворы №№ (11а-11г))

Смешиванием и разбавлением растворов №№ 11, 12, 13 и 14 согласно табл. 3 в мерных колбах вместимостью 50 см³ готовят градуировочные растворы №№ (11а-11г) с массовой концентрацией нитрит-иона 2, 1, 0,5 и 0,2 мг/дм³ и фосфат-иона 5, 2, 1 и 0,5 мг/дм³.

Таблица 3

Номер градуировочного раствора	№11а	№11б	№11в	№11г
Объем основного раствора №11, см ³	2	1	0,5	0,2
Объем основного раствора №12, см ³	25	25	25	25
Объем основного раствора №13, см ³	5	2	1	0,5
Объем основного раствора №14, см ³	10	10	10	10
Массовая концентрация нитрит-ионов, мг/дм ³	2	1	0,5	0,2
Массовая концентрация фосфат-ионов, мг/дм ³	5	2	1	0,5

Градуировочные растворы анионов №№ (11а-11г) готовят перед использованием.

7.6 Модифицирование хроматографической колонки и градуировка хроматографа

7.6.1 Подготовку хроматографа проводят в соответствии с руководством по его эксплуатации.

7.6.2 Устанавливают температуру термостата 35°C. Хроматографическую колонку промывают 1 см³ метанола и модифицируют, прокачивая через нее 10 см³ раствора №9 при расходе 100 мм³/мин. Промывают колонку 0,3 см³ раствора №10 и затем 1 см³ дистиллированной воды (расход 100 мм³/мин).

7.6.3 Прокачивают через колонку элюент (раствор №6) до постоянного поглощения при длине волны 240 нм. Расход элюента 100 мм³/мин.

7.6.4 Градуировочную характеристику устанавливают по трем сериям, состоящим из пяти градуировочных растворов каждая (растворы №№ (15а-15д)). Каждую серию градуировочных растворов готовят, выполняя последовательно все операции пунктов 7.4.7, 7.5.1, 7.5.2. Для выполнения градуировки определенные по табл. 4 объемы градуировочных растворов хроматографируют согласно разделу 8 (порядок расположения пиков на хроматограмме показан на рис. 1). Полученные хроматограммы обрабатывают, используя прилагаемую к прибору программу обработки данных. Значения площадей приводят к единичному объему, разделив полученную площадь на объем хроматографируемой пробы по формуле (1)

$$S_{i\text{np}} = \frac{S_i}{V}, \quad (1)$$

где $S_{i\text{np}}$ – приведенная площадь пика i -го аниона, е.о.п.

S_i - найденная из хроматограммы площадь пика i -го аниона, е.о.п.·мм³;

V - объем введенного образца, мм³.

Затем усредняют приведенные значения для трех серий.

Методом наименьших квадратов рассчитывают коэффициенты регрессии, доверительные интервалы и получают уравнение градуировочной зависимости в виде

$$S_{i\text{np}} = A_i + B_i \cdot C_i, \quad (2)$$

где $S_{i\text{np}}$ - приведенная площадь пика i -го аниона, е.о.п.;

C_i - массовая концентрация i -го аниона в градуировочном растворе, мг/дм³;

A_i, B_i - коэффициенты регрессии, е.о.п и е.о.п/ мг·дм⁻³ соответственно;

7.6.5 При необходимости измерений массовой концентрации нитрит-ионов и фосфат-ионов в диапазоне (0,2-3) мг/дм³ градуировку проводят по 7.6.4, используя градуировочные растворы № (11а-11г).

7.6.6 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировки проводят не реже 1 раза в три месяца, а также при смене реактивов и изменении условий анализа.

Образцами для контроля являются вновь приготовленные градуировочные растворы. Выбирают образцы в начале, в середине и в конце диапазона измерений и анализируют в точном соответствии с прописью методики.

Градуировочную характеристику считают стабильной, если для каждого аниона в каждом контрольном образце выполняется условие (3)

$$\frac{|S_{np}^{\text{изм}} - S_{np}^{\text{сп}}|}{S_{np}^{\text{сп}}} \leq K_{\text{сп}}, \quad (3)$$

где $S_{np}^{\text{сп}}, S_{np}^{\text{изм}}$ – значения приведенной площади пика i -го аниона в образце для контроля, найденное по градуировочной характеристике и измеренное соответственно;

$K_{\text{сп}}$ – норматив контроля, $K_{\text{сп}} = 0,5 \cdot \delta$,

где $\pm \delta$ - границы относительной погрешности, % (таблица 1).

Если условие стабильности (3) не выполняется только для одного образца, то выполняют повторное измерение этого образца.

Если при повторном измерении условие (3) не выполняется, выясняют причины нестабильности и повторяют контроль стабильности с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировки прибор градуируют заново.

8 Выполнение измерений

8.1 Градуировку и измерения проводят при следующих условиях:

Элюент	раствор №6
Расход элюента	100 мм ³ /мин
Температура термостата	35°C
Режим детектора	двухлучевой; рабочая кювета нижняя (программная установка); 240 нм; 0,66 с

Примечание: физически рабочей остается верхняя кювета детектора; нижняя кювета только объявляется рабочей в управляющей программе, что позволяет инвертировать хроматограмму и привести ее к привычному виду.

8.2 Перед выполнением измерений анализируемую воду фильтруют через воронку с пористым фильтром для удаления механических примесей.

8.3 Определение массовой концентрации основных анионов в анализируемой воде, профильтрованной по 8.2, выполняют следующим образом.

8.3.1 Хроматографируют 10 мм³ анализируемого раствора и идентифицируют пики по временам удерживания, сравнивая их с временами удерживания на хроматограмме градуировочного раствора. Различия во времени удерживания для соответствующих пиков не должны превышать ±3%.

8.3.2 Рассчитывают приведенные площади пиков $S_{i\text{пр}}$. По полученным данным приближенно оценивают массовые концентрации анионов с помощью имеющихся градуировочных зависимостей. Затем по таблице 4 определяют необходимый объем хроматографируемой пробы для анализа и дважды хроматографируют соответствующее количество образца.

Таблица 4

Диапазон массовой концентрации аниона, мг/дм ³	Объем хроматографируемой пробы, мм ³
От 0,1 до 1 вкл.	100
Св. 1 до 5 вкл.	40
Св. 5 до 25 вкл.	10
Св. 25 до 50 вкл.	5
Св. 50 до 100 вкл.	2

8.3.3 Если массовая концентрация каких-либо анионов превышает 100 мг/дм³, то для определения такой концентрации 10 см³ анализируемого раствора пипеткой помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и дистиллированной водой доводят объем раствора до метки. Проводят определение массовой концентрации анионов по пунктам (8.2-9.2) и полученный результат измерений умножают на 10.

Воду, сильно насыщенную гидрокарбонатом (массовая концентрация гидрокарбонат-ионов превышает 100 мг/дм³), после определения содержания гидрокарбонат-иона и сульфат-иона подкисляют раствором №8 до pH 3 и насыщают гелием. В полученном образце по пунктам (8.2-9.2) определяют массовые концентрации остальных анионов.

9 Обработка результатов измерений

9.1 Расчет площадей пиков на полученной хроматограмме проводят с помощью программы обработки данных, как описано в 7.6.4.

9.2 Массовую концентрацию i -го аниона в пробе C_i , мг/дм³, рассчитывают по уравнению:

$$C_i = \frac{S_{i_{np}} - A_i}{B_i}, \quad (4)$$

где $S_{i_{np}}$ – приведенная площадь пика i -го аниона, е.о.п.;

A_i, B_i – коэффициенты регрессии градуировочного уравнения для i -го аниона, е.о.п и е.о.п/ мг · дм⁻³ соответственно.

9.3 За результат измерений принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости (5)

$$\frac{2 \cdot |C_{i1} - C_{i2}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2})} \leq r_i, \quad (5)$$

где C_{i1}, C_{i2} – результаты параллельных определений массовой концентрации i -го аниона в воде, мг/дм³;

r_i – значение предела повторяемости для i -го аниона (таблица 1), %.

9.4 Если условие (5) не выполняется, получают еще два результата в полном соответствии с данной МВИ. За результат измерений принимают среднее арифметическое значение результатов четырех определений, если выполняется условие (6)

$$\frac{4 \cdot |C_{i_{max}} - C_{i_{min}}| \cdot 100}{(C_{i1} + C_{i2} + C_{i3} + C_{i4})} \leq CR_{0,95}, \quad (6)$$

где $C_{i_{max}}, C_{i_{min}}$ – максимальное и минимальное значения из полученных четырех результатов параллельных определений массовой концентрации i -го аниона в воде, мг/дм³;

$CR_{0,95}$ – значение критического диапазона для уровня вероятности при $P=0,95$ и n – числе результатов определений.

$$CR_{0,95} = f(n) \cdot \sigma_r$$

Для $n=4$

$$CR_{0,95} = 3,6 \cdot \sigma_{ir}, \quad (7)$$

где σ_{ir} – показатель повторяемости для i -го аниона (таблица 1), %.

Если условие (6) не выполняется, выясняют причины превышения критического диапазона, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

9.5 Результат анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде

$$\bar{C}_i \pm 0,01 \cdot \delta_i \cdot \bar{C}_i, \text{ при } P=0,95,$$

где \bar{C}_i – среднее арифметическое значение результатов n определений i -го аниона, признанных по 9.3, 9.4 приемлемыми, мг/дм³;

$\pm \delta_i$ – границы относительной погрешности измерений i -го аниона, % (таблица 1).

В случае если массовая концентрация аниона менее нижней границы диапазона измерений, производят следующую запись в журнале: "массовая концентрация _____ иона менее _____ мг/дм³".

10 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

Контроль качества результатов измерений в лаборатории при реализации методики осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002, используя контроль стабильности средне-квадратического (стандартного) отклонения промежуточной прецизионности по 6.2.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 и показателя правильности по 6.2.4 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Проверку стабильности осуществляют с применением контрольных карт Шухарта.

Периодичность контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории. Рекомендуется устанавливать контролируемый период таким образом, чтобы количество результатов контрольных измерений было от 20 до 30.

При неудовлетворительных результатах контроля, например, при превышении предела действия или регулярном превышении предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют качество работы оператора.

Приложение А
(обязательное)

А.1 Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Ленинград: Химия, 1986. 431 с.

А.2 ГОСТ 8.563 - 96 ГСИ. Методики выполнения измерений.

А.3 ГОСТ 27384-02 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств.