

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ****ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
ХЛОРИДОВ, НИТРАТОВ, СУЛЬФАТОВ, ЛИТИЯ, НАТРИЯ, АММОНИЯ И КАЛИЯ
В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ**

Дата введения 1993-11-01

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН Государственным комитетом Российской Федерации по гидрометеорологии

2. РАЗРАБОТЧИКИ Н.А.Першина, П.Ф.Свистов, М.Т.Павлова, В.С.Титов (ГГО им. А.И.Воейкова)

3. СОГЛАСУЩИЕ ОРГАНИЗАЦИИ Управление мониторинга загрязнения окружающей среды Росгидромета

4. ОДОБРЕНО Секцией по методам контроля и прогноза Росгидромета

5. АТТЕСТАТ Выдан Главной геофизической обсерваторией им. А.И.Воейкова

6. ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП 26.04.93 г. N РД 52.04.333-93

7. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ 01.11.93 г.

8. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта, перечисления, приложения
ГОСТ 17.2.4.02-81	1
ГОСТ 1770-74Е	3
ГОСТ 6709-72	3.5
ГОСТ 8827-74	3.5
ГОСТ 4217-77	3.5
ГОСТ 3118-77	3.5
ГОСТ 5821-78	3.5
ГОСТ 61-75	3.5

ГОСТ 3773-47	3.5
ГОСТ 15150-69	3.1
ГОСТ 7328-82Е	3.1
ГОСТ 1770-74	3.1
ГОСТ 20292-74	3.1
ГОСТ 10394-	3.3
ГОСТ 9499-70	3.3
ГОСТ 4145-74	3.3
ГОСТ 4108-72	3.3
ГОСТ 10164-75	3.3
Руководство по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеиздат, 1983	9
ТУ 16-531.639.78	3.2
ТУ 22-688-74	3.2
ТУ 6-09-3095-78	3.5
ТУ 6-09-3097-78	3.5
ТУ 6-09-587-75	3.5
ТУ 25-11-1109-	3.3
ТУ 6-09-2540-72	3.4
ГСО 2533-88Д	3.5
РД 52.04.167-88	Приложение 2
РД 52.24.31-86	7.0
РД 52.24.57-88	7.0
РД 52.04.186-89	ч.2, 3
Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. - М.: ВИНТИ, 1988	т.6
Ионная хроматографы /Дж.Фритц, Д.Гьерде, К.Поланд/. М.: Мир, 1984	1-5 ; 7
Ионная хроматография /О.А.Шпигун, Ю.А.Золотев/. - М.: Изд. ЛГУ, 1990	1-4; 8; 10.1; 13

МИ-640-84. Методические указания. Аттестация методик выполнения хроматографических измерений.

Настоящий руководящий документ устанавливает требования к подготовке и анализу проб атмосферных осадков на содержание хлоридов, нитратов, сульфатов, лития, натрия, аммония и калия методом ионной хроматографии.

Жидкие и твердые атмосферные осадки собирают по ГОСТ 17.1.5.05-85 и РД 52.04.186-89.

Методические указания распространяются на измерения содержания названных компонентов в лабораториях общегосударственной сети мониторинга загрязнения окружающей среды, осуществляющих наблюдения за химическим составом осадков на фоновом, федеральном и региональном уровнях.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОНОВ

Методика предназначена для определения содержания хлоридов, нитратов, сульфатов методом ионной хроматографии в пробах атмосферных осадков в диапазоне концентраций $0,05 \div 12,0$ мг/дм³.

1. НОРМЫ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Согласно ГОСТ 17.2.4.02-81 (СТ СЭВ 25.98-80) погрешность метода не должна превышать $\pm 25\%$ во всем диапазоне измеряемых концентраций хлорида, нитрата и сульфата.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на ионообменном разделении ионов на колонке с последующим кондуктометрическим определением концентрации хроматографически разделенных ионов с использованием для разделения электролита с невысокой электропроводностью.

Наполнителем колонки служит анионообменная смола с очень малой емкостью, а в качестве элюента используется раствор бифталата калия с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, обладающий низкой фоновой электропроводностью.

Удельная электропроводность ионов хлорида, нитрата и сульфата значительно больше элюирующего аниона, поэтому при переходе анализируемого иона в раствор на хроматограмме регистрируется пик, соответствующий данному аниону.

Мешающие факторы отсутствуют.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

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

3.1. Средства измерений

Хроматограф жидкостной ионный типа "Цвет-3006"	по ТУ.1.550.151
Весы аналитические ВЛА-200	по ГОСТ 24104-80Е*
Меры массы	ПО ГОСТ 7328-82Е* *

* Здесь и далее. Действует ГОСТ 24104-2001. - Примечание "КОДЕКС".

** Здесь и далее. Действует ГОСТ 7328-2001. - Примечание "КОДЕКС".

Проверку весов, разновесов, хроматографа и отдельных блоков производят в установленные сроки по ГОСТ 8002-71.

Колбы мерные:

2-100-2	- 8 шт.	по ГОСТ 1770-74
2-500-2	- 2 шт.	То же
2-1000-2	- 1 шт.	по ГОСТ 1770-74

Пипетки:

4-2-0,5	- 1 шт.	по ГОСТ 20292-74
4-2-1	- 1 шт.	То же
2-2-5	- 1 шт.	-"-
2-2-10	- 1 шт.	-"-
2-2-25	- 1 шт.	-"-

Секундомер, класс 3, цена деления 0,2	по ГОСТ 5072-72.
---------------------------------------	---------------------

Все перечисленные средства измерений могут быть заменены аналогичными с погрешностями, не превышающими рекомендуемые. Применяемые средства измерений должны быть проверены (аттестованы), иметь клеймо или свидетельство о поверке.

3.2. Вспомогательные устройства

Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-3,5.3,5.3,5/ЗНЗ Уч. 2 (ТУ 16-531.639.78)

Баня песчаная (ТУ 22-688-74)

Холодильник (бытовой любого типа)

Воронки типа ХС В-100-200 - 4 шт. по ГОСТ 25336-82Е

Стаканы типа ВН-50 - 20 шт. по ГОСТ 19908

Шприцы медицинские вместимостью 2 и 5 см³ - 5 шт по ТУ 64-1-3776-83

Патроны ДИАПАК - сульфо-сорбент сильноокислотный катионообменник, фирма-изготовитель СП "БИОСНЕММАСК", г.Москва

3.3. Реактивы

Азотная кислота, х.ч. по ГОСТ 4461-77

Бифталат калия, х.ч. по ТУ 6-09-09-262-86

Гидроксид натрия, фиксанал по ГОСТ 4328-77

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709-72

Изопропиловый спирт по ТУ 6-09-4522-77

Смола Дианион-2 "Ц"

Стандартные образцы БВ-1 по ГСО 2533-88Д

Стандартные образцы ГСОРН-3 по ГОСТ 18300-72*

Этиловый спирт

* Здесь и далее. Действует ГОСТ 18300-87. - Примечание "КОДЕКС".

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе с электрическими установками на 220 В.

4.2. При работе оператор должен руководствоваться "Правилами по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета". Л.: Гидрометеиздат, 1983, с.161-195.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Определение ионов хлорида, нитрата и сульфата по предложенной методике может производить инженер или техник, имеющий опыт работы на ионных жидкостных хроматографах.

Предварительно оператор должен установить градуировочную характеристику и провести измерения в трех пробах растворов с заданными концентрациями.

При установлении градуировочной характеристики максимальное отклонение от среднего значения площади хроматографического пика, отнесенное к значению площади хроматографического пика, соответствующего начальной точке диапазона ($0,05 \text{ мг/дм}^3$), не должно превышать 5%.

$$\sigma = \frac{\Delta_{\max} \cdot 10}{S_{\text{н}}},$$

где: $\Delta_{\max}$ - максимальное отклонение площади хроматографического пика от среднего значения во всем диапазоне,

$S_{\text{н}}$ - значение площади хроматографического пика при $C=0,05 \text{ мг/дм}^3$ пробы.

Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать изложенным требованиям, оператор может быть допущен к проведению анализа.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерения должны быть соблюдены следующие условия согласно ГОСТ 15150-69:

температура воздуха	$20 \pm 10 \text{ }^{\circ}\text{C}$,
атмосферное давление	840-1067 гПа (630-800 мм рт.ст.)
влажность воздуха	45-80%.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. Подготовка к выполнению измерений включает в себя приготовление растворов, настройку хроматографа, установление градуировочной характеристики.

7.2. Исходный раствор для установления градуировочной характеристики.

Исходный раствор готовят из стандартных образцов БВ-1 ГСО 2533-88 Д, содержащего 100 мкг/см^3 азота (нитратного), ГСОРН-2, содержащего $1,0 \text{ мг/см}^3$ хлорид-иона и ГСОРН-3, содержащего $1,0 \text{ мг/см}^3$ сульфат-иона. Для этого $4,5 \text{ см}^3$

стандартного образца БВ-1, 2 см³ ГСОРН-2, 2 см³ ГСОРН-3 переносят в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор содержит 20 мкг/см³ NO₃⁻, 20 мкг/см³ Cl⁻, 20 мкг/см³ SO₄⁻².

7.3. Раствор гидроксида натрия 0,1 моль/дм³ готовят из фиксанала в мерной колбе емкостью 1 дм³.

7.4. Бифталат калия 0,5 ммоль/дм³ готовят растворением навески 0,1021 г в мерной колбе емкостью 1 дм³ в большом количестве дистиллированной воды, добавляют 10 см³ изопропилового спирта и доливают до метки дистиллированной водой. Доводят величину рН элюента до 4,85 по рН-метру, прибавляя по каплям 0,1 моль/дм³ раствор гидроксида натрия.

7.5. Азотная кислота 0,5 моль/дм³ готовится разбавлением дистиллированной водой концентрированной кислоты (65%). Для этого переносят в мерную колбу емкостью 1 дм³ 35 см³ кислоты (65%) и доливают до метки дистиллированной водой. Раствор используют для регенерации патрона ДИАПАК-сульфо. Для этого 5 см³ 0,5 моль/дм³ раствора азотной кислоты прокачивают шприцом через патрон, затем прокачивают дистиллированную воду до нейтральных промывных вод и вновь используют патрон для ввода пробы через него. После ввода 50-60 проб патрон ДИАПАК-сульфо необходимо регенерировать.

7.6. Хроматограф "Цвет-3006" состоит из блоков, конструктивно не связанных между собой. Подключают хроматограф в следующей последовательности: блок подачи жидкости БПЖ-55, измерительный блок БИЭ-03, потенциометр КСП4 и система автоматизации анализа САА-002.

7.7. Продолжительность выхода прибора измеряется временем от момента включения прибора до момента, когда нулевая будет отвечать требованиям ТУ: уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала не более 0,005 мВ при множителе шкалы "2" на БИЭ-03 и шкале 1 мВ по КСПЧ. Дрейф не более 0,1 мВ/ч. Время выхода прибора на режим должно быть не более 1,5 ч.

7.8. Кран дозатор устанавливают в положение "анализ", расход элюента 1,0 см³/мин, компенсация "грубо" - 512, компенсация "плавно" 100 мкВ, множитель шкалы 1. Скорость диаграммной ленты 200 мм/ч.

7.9. Установление градуировочной характеристики.

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость удельной электропроводности элюента от содержания ионов хлора, нитрат-ионов и сульфат-ионов в пробе устанавливают по стандартным растворам для градуировки (табл.7.1). Для этих целей используют результаты измерений 3-5 серий стандартных растворов.

Таблица 7.1

Растворы для установления градуировочной характеристики

Номер раствора	1	2	3	4	5
Содержание ионов хлора, нитрат-ионов и сульфат-ионов, мг/дм ³	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0

Градуировочный график строят в координатах: концентрация компонента - амплитуда или площадь пика, рассчитанные по показаниям регистратора.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1. Включают прибор в сеть, нажимают кнопки на блоках БПЖ-55, БИЭ-03 и САА-02.

8.2. Через 10 мин устанавливают расход элюента 1,0 см³/мин, компенсация "грубо" - 32, множитель шкалы 8. Кран-дозатор в положении "анализ".

8.3. Через 1 час переключают множитель шкалы на 1 и ручкой компенсация "плавно" выводят потенциометр на 500 мкВ.

8.4. Кран-дозатор переводят в положение "отбор пробы", в иглу от шприца устанавливают патрон ДИАПАК-сульфо и через патрон в петлю вводят пробу или градуировочный раствор шприцом.

8.5. Кран-дозатор устанавливают в положение "анализ", нажимают кнопку "метка" на блоке БИЭ-03 и кнопку "анализ" на пульте обработки результатов анализа.

8.6. Полное разделение достигается через 8 мин. Время выхода иона хлора через 3,5 мин, нитрат-иона через 4,25 мин, сульфат-иона через 6,2 мин. (Приложение 2).

9. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЯ

По диаграммной ленте регистратора (или секундомером) измеряют длительность переднего фронта каждого пика от его начала до выхода максимума и рассчитывают площадь пика по формуле:

$$S = U \cdot \Delta t = K \cdot u \cdot \Delta t \cdot 10^3,$$

где: U - высота пика, мкВ ;

Δt - время, с;

K - показания "множителя шкалы";

u - высота пика, измеренная по шкале регистратора, мВ.

Порядок работы с САА-002 приводится в Приложении 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАТИОНОВ

Методика предназначена для определения содержания лития, натрия, аммония и калия в пробах атмосферных осадков в диапазоне концентраций 0,01-2,0 мг/дм³. Пробы с более высоким содержанием указанных катионов разбавляют бидистиллированной водой.

1. НОРМЫ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Согласно ГОСТ 17.2.4.02-81 (СТ СЭВ 25.98-80) погрешность метода не должна превышать $\pm 25\%$ во всем диапазоне измеряемых концентраций катионов.

При проведении контроля точности систематическая погрешность не должна превышать 15%, а случайная составляющая - 10%.

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод измерений основан на одноколоночном ионообменном разделении катионов и кондуктометрическом определении концентрации разделенных ионов. Содержание определяемого иона пропорционально высоте (площади) пика, характеризующего уменьшение электропроводности элюента.

3. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.1. Средства измерений

Хроматограф жидкостной ионный "Цвет-3006"		по ТУ 1.550.151
Весы аналитические ВЛА-200		по ГОСТ 24104-80 Е
Меры массы		по ГОСТ 7328-82 Е
Лабораторный рН-метр типа рН-673		по ТУ 25.05-181-76
Секундомер 51 СД		по ГОСТ 5072-79 Е
Колбы мерные:		
2-100-2	- 4 шт.	по ГОСТ 1770-74 Е
2-200-	- 2 шт.	-"
2-500-2	- 4 шт.	-"
2-1000-	- 5 шт.	-"
Пипетки:		
1-2-1	- 2 шт.	по ГОСТ 20292-74 Е
1-2-5	- 4 шт.	-"
6-2-10	- 4 шт.	-"

Цилиндры:

1-100	- 2 шт.	по ГОСТ 1770-74 Е
1-500	- 2 шт.	-"-

3.2. Вспомогательные устройства

Колонка хроматографическая 5Е6.456.672

Печь муфельная электрическая МП-24 по СТУ 102 N 753-63

Мешалка магнитная ММ-2 по МРТУ 42-1503-62

Плитка электрическая бытовая

Холодильник бытовой

Баня песчаная по ТУ 46-22-688-74

Шкаф сушильный лабораторный типа СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3
М2У 4.2 по ТУ 16.531.639-78

Колбы полиэтиленовые вместимостью 250, 500, 1000 см³ по ТУ 6-19-110-78

Воронки типа ХС В-100-200 - 4 шт. по ГОСТ 25336-82 Е

Тигли из прозрачного кварцевого стекла - 20 шт. по ТУ
вместимостью 10 см³ стекла 17-РСФСР-3643-69

Стаканы из прозрачного кварцевого стекла типа ВН-50 - 20 шт. по ГОСТ 19908-80

Шприцы медицинские вместимостью 2 и 5 см³ - 5 шт. по ТУ 64-1-3776-83

Все перечисленные средства измерений и вспомогательные устройства могут быть заменены другими с аналогичными характеристиками.

3.3. Реактивы

Азотная кислота, хч по ГОСТ 4461-77

Аммоний хлористый, хч по ГОСТ 3773-72

Калий хлористый, хч по ГОСТ 4234-77

Литий хлористый, хч по ТУ 6-09-3751-83

Натрий хлористый, хч по ГОСТ 4233-77

Стандартные образцы состава растворов:

ГСО 3533-86 + 3534-86; ГСО 3535-86 + 3536-86;

ГСО 3537-86 + 3538-86;

ГСО 4484-89 (ГСОРН-1)

Смола Диакат - IB "Ц", N 10427

Этанол

по ГОСТ 18300-72

Дистиллированная вода

по ГОСТ 6709-72

3.4. Материалы

Батист

Фильтры аналитические типа АФА-ВП

по ТУ 95-7186-76

Фильтры бумажные типа ФОМ

по ТУ 6-09-1678-77

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. Оператор должен пройти инструктаж по технике безопасности при работе с концентрированными кислотами, щелочами и легковоспламеняющимися жидкостями.

4.2. К эксплуатации хроматографов допускаются лица не моложе 18 лет, изучившие устройство, принцип работы и правила эксплуатации прибора, прошедшие инструктаж и сдавшие экзамен по правилам техники безопасности и противопожарным мероприятиям.

4.3. Оператору при работе необходимо руководствоваться "Правилами по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л.: Гидрометеиздат, 1983 и указаниями мер безопасности, изложенными в инструкции по эксплуатации хроматографа.

5. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРА

Определение содержания катионов в атмосферных осадках и аэрозолях методом ионной хроматографии может производить инженер или лаборант, прошедший аттестацию согласно требованиям РД 52.04.186-89.

6. УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений по хроматографическому определению содержания катионов в атмосферных осадках и аэрозолях должны быть соблюдены следующие условия согласно ГОСТ 15150-69:

температура воздуха 20 ± 10 °С;

атмосферное давление 84-107 кПа;

относительная влажность воздуха 45-80%.

7. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

7.1. Подготовка к выполнению измерений включает в себя приготовление растворов, настройку хроматографа, установление градуировочной характеристики.

7.2. Азотная кислота. Раствор 0,5 моль/дм³ готовят разбавлением дистиллированной водой 35 см³ концентрированной кислоты (65%) в мерной колбе емкостью 1 дм³.

7.3. Азотная кислота. Раствор элюента с концентрацией 2 ммоль/дм³ готовят разбавлением дистиллированной водой 4 см³ раствора азотной кислоты 0,5 моль/дм³ в мерной колбе емкостью 1 дм³. Интервал допускаемых отклонений в содержании азотной кислоты составляет 2,5-2,7 ед. pH.

7.4. Рабочие растворы, используемые для установления градуировочной характеристики, готовят в соответствии с инструкцией по применению стандартных образцов состава растворов (п.3.3., Реактивы).

7.5. Хроматограф "Цвет-3006", состоящий из блоков, конструктивно не связанных между собой, в сеть включают в последовательности: блок подачи жидкости БПЖ-55, измерительный блок БИЭ-03, потенциометр КСП4 и система автоматизации анализа САА-02.

7.6. Продолжительность выхода прибора на режим измеряется временем от момента включения прибора до момента, когда нулевая линия будет отвечать требованиям ТУ: уровень флуктуационных шумов нулевого сигнала не более 0,005 мВ при множителе шкалы "2" на БИЭ-03 и шкале 1 мВ по КСП4. Дрейф не более 0,1 мВ/ч. Время выхода прибора на режим должно быть не более 1,5 ч.

7.7. Прибор работает по следующей схеме: блок подачи жидкости БПЖ-55 создает регулируемый поток элюента через кран-дозатор, аналитическую колонку и кондуктометрическую ячейку.

В положении крана-дозатора "анализ" устанавливают расход элюента 1,3 см³/мин, "компенсация грубо" 512, "компенсация плавно" 100 мкВ и множитель шкалы 8. Скорость диаграммной ленты 200 мм/ч.

7.8. Установление градуировочной характеристики. Градуировочную характеристику, выражающую зависимость удельной электропроводности элюента от содержания катионов лития, натрия, аммония или калия в пробе, устанавливают по стандартным растворам для градуировки (табл.7.1). Для этих целей используют результаты измерений 3-5 серий стандартных растворов.

Таблица 7.1

Растворы для установления градуировочной характеристики

Номера растворов	1	2	3	4	5
Содержание натрия, ионов аммония и калия, мг/дм ³	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Содержание лития, мг/дм ³	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2

Градуировочный график строят в координатах: концентрация компонента - амплитуда или площадь пика, рассчитанные по показаниям регистратора.

8. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Включают хроматограф и проводят подготовку к выполнению измерений в соответствии с пунктами 7.4, 7.5 и 7.6.

8.1. Переключают множитель шкалы на 1 и ручкой "компенсация плавно" выводят потенциометр на 500 мкВ.

8.2. Кран-дозатор устанавливают в положение "отбор пробы" и через петлю ("проба") вводят пробу (или эталонный раствор).

8.3. Кран-дозатор переставляют в положение "анализ", надавливают кнопку "метка" и кнопку "анализ" на пульте обработки результатов анализа.

8.4. Полное разделение трех щелочных металлов и ионов аммония достигается в течение 9 мин. Время удерживания в последовательности: литий, натрий, аммоний и калий составляет 4,5; 6,0; 7,5 и 8,3 мин соответственно (Приложение 4).

9. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

По диаграммной ленте регистратора (или секундомером) измеряют длительность переднего фронта каждого пика от его начала до выхода максимума и рассчитывают площадь пика по формуле:

$$S = U \cdot \Delta t = K \cdot u \cdot \Delta t \cdot 10^3,$$

где U - высота пика, мкВ;

Δt - время, с;

K - показания "множителя шкалы";

u - высота пика, измеренная по шкале регистратора, мВ.

По значению для анализируемой пробы с градуировочного графика снимают величину концентрации соответствующего элемента.

Порядок работы с системой автоматизации анализа САА-002 приводится в Приложении 3.

**ПОРЯДОК РАБОТЫ С СИСТЕМОЙ АВТОМАТИЗАЦИИ АНАЛИЗА "САА-002"
(АНИОНЫ)**

1. Включить прибор, выйти на режим работы всех блоков, задать параметры САА-002.

РЕЖИМ	- 0
ТНЛ	- 20
ЧСЛ ПИКОВ	- 8
ШИРИНА	- 20
ПОРОГ	- 5000

Определяют время выхода каждого пика.

ЧСЛ ПИКОВ устанавливают заведомо больше, т.к. система может обсчитывать ложные пики и закончить анализ до выхода анализируемых веществ.

2. Определение градуировочных коэффициентов:

РЕЖИМ	- 1
ТНЛ	- 20
ЧСЛ ПИКОВ	- 3
ШИРИНА	- 20
ПОРОГ	- 5000

и для каждого пика

	1 пик	2 пик	3 пик
КОД	0	4	0
ПАРАМЕТР	0	0	0
ВРЕМЯ	202,4	255,4	370,8
КОНЦЕНТРАЦИЯ	20000	20000	20000
КОЭФФИЦИЕНТ	0	0	0

Для расчета градуировочного коэффициента по площадям меняем в группе "ПАРАМЕТР" 0 на 1, нажимаем "МР" (метод расчета) и в третьей группе параметров получаем

	1 пик	2 пик	3 пик
ВРЕМЯ	202,4	255,4	370,8
РЕЗУЛЬТАТ	0,073441	0,19591	0,19433
ВЫСОТА	186495	105913	94659
ПЛОЩАДЬ	4745720	12657660	2305488

3. Определение неизвестной концентрации.

В отроку "ПАРАМЕТР" вводим 0,

"КОНЦЕНТРАЦИЯ" - 0 для каждого пика.

В строку "КОЭФФИЦИЕНТ" вводим соответствующие значения графы "РЕЗУЛЬТАТ".

После выхода хроматограммы получаем следующее:

	1 пик	2 пик	3 пик
ВРЕМЯ	202,4	255,4	370,8
РЕЗУЛЬТАТ	19330	19560	19231
ВЫСОТА	186495	105913	94659
ПЛОЩАДЬ	4745720	12657660	2305488

В строке "РЕЗУЛЬТАТ" даны значения концентрации ионов хлора, нитрат-ионов и сульфат-ионов, выраженные нг/дм³.*.

* Соответствует оригиналу. - Примечание "КОДЕКС".

ХРОМАТОГРАММА
смеси хлоридов, нитратов и сульфатов ($4,0 \text{ мг/дм}^3$)



элюент $0,5 \text{ мМ/дм}^3$ * бифталат калия;

* Соответствует оригиналу. - Примечание "КОДЕКС".

скорость потока - $1,0 \text{ см}^3/\text{мин}$;

смола Дианион-2 "Ц";

колонка $150 \times 4 \text{ мм}$.

ПОРЯДОК РАБОТЫ С СИСТЕМОЙ АВТОМАТИЗАЦИИ АНАЛИЗА "САА-02" (КАТИОНЫ)

Стандартный раствор для установления градуировочной характеристики содержит 0,05 мг/дм³ лития и 0,5 мг/дм³ натрия, ионов аммония и калия.

1. Включить прибор, выйти на режим работы всех блоков, задать параметры "САА":

РЕЖИМ	- 0
ТНЛ	- 4
ЧСЛ	- 99
ШИРИНА	- 10
ПОРОГ	- 1000

Определяют:

время выхода анализируемых пиков (идентификация во времени) с целью задания параметра "время";

фронт и спад каждого пика с целью задания параметра "ширина";

продолжительность анализа (число пиков) устанавливают заведомо больше, так как система может обсчитать "ложные" пики и закончить анализ до выхода анализируемых веществ.

	3 пик	4 пик	5 пик	6 пик
ВРЕМЯ	272,59	370,73	450,74	487,47
РЕЗУЛЬТАТ	0	0	0	0
ВЫСОТА	20178	45341	67800	14905
ПЛОЩАДЬ	219940	494216	739020	313005

Для каждого иона определяют коэффициенты K_1 и K_2 :

$$K_1 = C/H; K_2 = C/S,$$

где C - концентрация, нг/дм³*;

* Соответствует оригиналу. - Примечание "КОДЕКС".

H - высота пика ;

S - площадь пика.

Задаем:

РЕЖИМ - 1
ЧСЛ ПИКОВ - 4
ШИРИНА - 10
ПОРОГ - 1000

и для каждого пика:

КОД	1 ПИК	2 ПИК	3 ПИК	4 ПИК
	1	2	2	3
ПАРАМЕТР	0	0	0	0
ВРЕМЯ	270	360	450	480
КОНЦЕНТРАЦИЯ	20000	100000	100000	100000
КОЭФФИЦИЕНТ	0	0	0	0

2. Для расчета градуировочного коэффициента по площадям меняем в графе "ПАРАМЕТР" 0 на 1, нажимаем кнопку "МР" (метод расчета) и в третьей группе параметров получаем:

	1 ПИК	2 ПИК	3 ПИК	4 ПИК
ВРЕМЯ	272,31	361,43	454,23	483,45
РЕЗУЛЬТАТ	0,090209	0,201753	0,135280	0,334148
ВЫСОТА	20340	45473	67817	14889
ПЛОШАДЬ	221706	495655	739205	299268

3. Анализ неизвестной пробы.

В строку "ПАРАМЕТР" вводится 1.

В отроку "КОНЦЕНТРАЦИЯ" вводим "0" для каждого пика.

В строку "КОЭФФИЦИЕНТ" заносим соответствующие значения "РЕЗУЛЬТАТ".

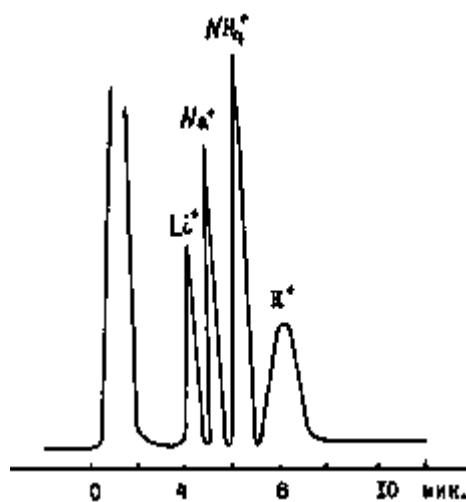
После выхода хроматограммы в третьей группе параметров получаем:

	1 ПИК	2 ПИК	3 ПИК	4 ПИК
ВРЕМЯ	273,	362,34	459,15	490,12
РЕЗУЛЬТАТ	18500	95600	96300	95340
ВЫСОТА	18814	43472	65308	14195
ПЛОЩАДЬ	205079	473846	711856	285322

В строке "РЕЗУЛЬТАТ" получаем значения концентрации катионов лития, натрия, ионов аммония и калия, выраженные в нг/дм³*.

* Соответствует оригиналу. - Примечание "КОДЕКС".

ХРОМАТОГРАММА
смеси растворов солей лития ($0,05 \text{ мг/дм}^3$), натрия, аммония и калия ($0,5 \text{ мг/дм}^3$)



элюент - $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$;

скорость потока - $1,3 \text{ см}^3/\text{мин}$;

смола Диакат - 1 В "Ц", N 10427 ($0,015 \text{ мэкв/г}$);

колонка $100 \times 3 \text{ мм}$;

шкала чувствительности детектора и самописца - 1 мВ .

НОРМЫ ВРЕМЕНИ
Затраты рабочего времени на анализ 20 проб атмосферных осадков

Наименование операции	Расход времени, ч
Приготовление реактивов	3
Приготовление стандартных растворов	3
Пробоподготовка	4
Проведение измерений	15-20
Вычисление результатов измерения	4
Регенерация колонок	3
Мытье посуды	3

Всего: 35-40

Приготовление реактивов и некоторых стандартных растворов проводят один раз в месяц, поэтому на анализ одной пробы в среднем затрачивается 1-2 часа при двух работающих хроматографах.

Текст документа сверен по:

/ Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. - М., 1993