



КонсультантПлюс
надежная правовая поддержка

"Методические указания. Определение массовой концентрации хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов в пробах питьевой воды и пробах почв (водных вытяжек) методом ионной хроматографии. Методика выполнения измерений. РД 52.18.572-96"
(утв. Росгидрометом 11.01.1996)

Документ предоставлен **КонсультантПлюс**

www.consultant.ru

Дата сохранения: 17.02.2015

Утверждены
Росгидрометом
11 января 1996 года

Дата введения -
1 апреля 1999 года

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-, СУЛЬФАТ-,
НИТРАТ-, НИТРИТ-ИОНОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ И ПРОБАХ ПОЧВ
(ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК) МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ.
МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ**

РД 52.18.572-96

Настоящие методические указания устанавливают порядок выполнения измерений массовой концентрации хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов в пробах питьевой воды и в пробах почв (водных вытяжек) и предназначены для использования в лабораториях, осуществляющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды.

ПРЕДИСЛОВИЕ

1. Разработан Научно-производственным объединением "Тайфун" (НПО "Тайфун").
2. Разработчики Ю.В. Корпусова, В.К. Мамонов, А.Ф. Ковалев, В.А. Красковская, Н.Н. Лазарева.
3. Утвержден и введен в действие Росгидрометом 11.01.1996.
4. Зарегистрирован ЦКБ ГМП за N РД 52.18.572-96.
5. Свидетельство об аттестации выдано НПО "Тайфун" N 4-95 от 02.11.1995.
6. Введен впервые.

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящие методические указания устанавливают порядок выполнения измерений массовой концентрации хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов в пробах питьевой воды и в пробах почв (водных вытяжек) и предназначены для использования в лабораториях, осуществляющих измерения в области мониторинга загрязнения окружающей среды.

Методика выполнения измерений позволяет определить массовую концентрацию хлорид-, нитрит-ионов в пробах питьевой воды и пробах почв (водных вытяжек) в диапазоне 0,5 - 1000,0 мг/куб. дм и сульфат-, нитрат-ионов в диапазоне 1,0 - 1000,0 мг/куб. дм.

2. НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие нормативные документы:

- ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков
- ГОСТ 17.4.3.01-83. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб
- ГОСТ 1277-75. Серебро азотнокислое
- ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки.

Технические условия

- [ГОСТ 3351-74](#). Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цвета, мутности
- ГОСТ 3760-79. Аммиак водный. Технические условия
- ГОСТ 4166-76. Натрий сернокислый. Технические условия
- ГОСТ 4168-79. Натрий азотнокислый. Технические условия
- ГОСТ 4197-74. Натрий азотистокислый. Технические условия
- ГОСТ 4233-77. Натрий хлористый. Технические условия
- ГОСТ 4329-77. Квасцы алюмокалиевые. Технические условия

ГОСТ 4556-78. Кислота фталевая. Технические условия
ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия
ГОСТ 7995-80. Краны соединительные стеклянные. Технические условия
ГОСТ 14919-83. Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия
ГОСТ 20015-88. Хлороформ. Технические условия
ГОСТ 22261-82. Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия
ГОСТ 23932-90. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия
ГОСТ 24363-80. Калия гидроокись. Технические условия
ГОСТ 24481-80. Вода питьевая. Отбор проб
ГОСТ 25336-82. Посуда и оборудование лабораторные стеклянные
ГОСТ 27593-88. Почвы. Термины и определения.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящих методических указаниях применяют следующие термины и сокращения.

Воздушно-сухая проба почвы - по ГОСТ 27593.

Единичная проба питьевой воды - определенный объем пробы воды, отобранной из источников питьевого водоснабжения.

Объединенная проба почвы - по ГОСТ 27593.

Водная вытяжка из почв - по ГОСТ 27593.

Холостой опыт - опыт, который проводится с деионизованной водой аналогично процедуре подготовки исследуемой пробы к анализу для того, чтобы исключить ошибку в результатах анализа, вносимую с используемыми реактивами.

Элюент - подвижная фаза определенного состава, взаимодействующая с адсорбентом хроматографической колонки, с помощью которой осуществляется хроматографическое разделение анализируемых веществ.

МВИ - методика выполнения измерений.

ПДК - предельно-допустимая концентрация.

АС - аттестованная смесь.

4. НОРМЫ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Методика выполнения измерений (МВИ) массовой концентрации хлорид-, нитрат-, нитрит-, сульфат-ионов в пробах питьевой воды и пробах почв (водных вытяжек) обеспечивает выполнение измерений с погрешностью, указанной в таблицах 1 и 2.

Таблица 1

ЗНАЧЕНИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОГРЕШНОСТИ МВИ В ПРОБАХ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ПРИ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ $P = 0,95$

Определяемый компонент	ПДК в питьевой воде, мг/куб. дм	Диапазон измерений, мг/куб. дм	Составляющая погрешности, %			Погрешность методики, %, ДЕЛЬТА м
			случайная		неисключенная систематическая (показатель правильности), ДЕЛЬТА с	
			показатель сходимости, сигма о (ДЕЛЬТА)	показатель воспроизводимости, о сигма (ДЕЛЬТА)		
Хлорид-ион, Cl	300,0	0,5 - 1000,0	0,6	1,0	18,0	19,0

Нитрат-ион, NO ₃	45,0	0,5 - 1000,0	4,0	6,0	7,0	13,0
Нитрит-ион, NO ₂	1,0	1,0 - 1000,0	3,0	4,0	16,0	19,0

Таблица 2

**ЗНАЧЕНИЯ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОГРЕШНОСТИ МВИ В ПРОБАХ ПОЧВ
(ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК) ПРИ ДОВЕРИТЕЛЬНОЙ ВЕРОЯТНОСТИ P = 0,95**

Определяемый компонент	ПДК в почве, мг/кг	Диапазон измерений, мг/кг	Составляющая погрешности, %			Погрешность методики, %, ДЕЛЬТА м
			случайная		неисключенная систематическая (показатель правильности) , ДЕЛЬТА с	
			показатель сходимости, сигма сх о (ДЕЛЬТА)	показатель воспроизводимости, о сигма (ДЕЛЬТА)		
Хлорид-ион, Cl	Не установлено	2,5 - 1000,0	4,0	6,0	10,0	16,0
Нитрат-ион, NO ₃	130,0	2,5 - 1000,0	6,0	8,0	6,0	18,0
Нитрит-ион, NO ₂	Не установлено	5,0 - 1000,0	4,0	6,0	12,0	17,0
Сульфат-ион, SO ₄	Не установлено	5,0 - 1000,0	4,0	6,0	12,0	17,0

5. СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ УСТРОЙСТВА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

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

- ионный хроматограф "Waters ILS-1" с ионообменной колонкой "IC-PaK Anion" 50 x 4 мм и кондуктометрическим детектором;
- хроматографическую станцию "Maxima-820";
- компьютер AT 386 или другой марки, совместимый с хроматографической станцией "Maxima-820";
- спектрофотометр любой марки с синим (длина волны 413 нм) и зеленым (длина волны 530 нм) светофильтрами;
- pH-метр или иономер с точностью измерения не менее 0,01 pH;
- весы "Sartorius" с точностью взвешивания 0,0001 г и наибольшим пределом взвешивания 200 г;
- микропипетки с переменным объемом "Fineripette" вместимостью 0,005 - 0,04 и 0,04 - 0,2 куб. см;
- пипетки с переменным объемом "Fineripette" вместимостью 1 - 5; 5 - 10 и 10 - 25 куб. см;
- колбы мерные 2-1000-2 - 6 шт. - по ГОСТ 1770;
- цилиндры мерные 3-250 - 1 шт. - по ГОСТ 1770;
- микрошприцы типа "Газохром-101" вместимостью 100 и 250 мкл;

- систему "Milli-Q Waters" для приготовления деионизованной воды с фильтрацией на выходе через мембранный фильтр 0,22 мкм;
- установку для фильтрации растворителей под вакуумом "Waters";
- насадку "Swinney" для фильтрации проб с помощью шприца;
- шприц стеклянный вместимостью 10 куб. см для фильтрации проб;
- холодильник (бытовой);
- плитку электрическую с закрытой спиралью мощностью 800 Вт - по ГОСТ 14919;
- центрифугу типа ЦЛС-3;
- аппарат для встряхивания проб АБУ-6С;
- колбы конические Кн-1-250-19/26 ТС - 6 шт. - по ГОСТ 25336;
- стаканы В-1-2000 ТС - по ГОСТ 25336;
- фильтры "Millipore" типа HVHP диаметром 45 мм с размером пор 0,5 мкм;
- фильтры "Millipore" типа HATF диаметром 13 мм с размером пор 0,45 мкм;
- квасцы алюмокалиевые, ч.д.а. - по ГОСТ 4329;
- аммиак водный, ч.д.а. - по ГОСТ 3760;
- калия гидроокись, ч.д.а. - по ГОСТ 24363;
- натрий хлористый, х.ч. - по ГОСТ 4233;
- натрий азотнокислый, х.ч. - по ГОСТ 4168;
- натрий азотистокислый, х.ч. - по ГОСТ 4197;
- натрий сернокислый безводный, х.ч. - по ГОСТ 4166;
- серебро азотнокислое, х.ч. - по ГОСТ 1277;
- хлороформ, х.ч. - по ГОСТ 20015;
- уголь активный осветляющий древесный гранулированный - по ГОСТ 6217;
- кислоту фталевую, ч. - по ГОСТ 4556;
- сорбционную колонку для очистки проб активированным углем в соответствии с приложением А (не приводится) и ГОСТ 23932;
- кран соединительный одноходовой - по ГОСТ 7995.

6. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Метод основан на хроматографическом разделении ионов на специальной ионообменной колонке с дальнейшей регистрацией их массовой концентрации кондуктометрическим детектором. В качестве сорбента в колонках применяется силикагель или сополимер стирола с поверхностным замещением силанольных групп на четвертичные аммониевые, имеющие коэффициент емкости 0,03 мг-экв/г с размером частиц 10 мкм.

Регистрация концентрации ионов осуществляется по изменению проводимости элюента по сравнению с фоновой величиной. При этом применяется термостатированная ячейка специальной конфигурации, содержащая, кроме измерительных, защитные электроды и электроды сравнения. Это позволяет ликвидировать зависимость показаний кондуктометрического детектора от температуры и уменьшить рабочий ток через ячейку, что приводит к повышению чувствительности детектора и возможности фиксировать достаточно низкие значения концентраций ионов при низком уровне шумов системы.

7. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

7.1. Безопасность труда при проведении работ обеспечивается в соответствии с [1].

7.2. Помещение, в котором проводятся анализы, должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией.

7.3. При выполнении измерений необходимо соблюдать осторожность при работе с органическими веществами и аммиаком.

7.4. Использованные растворы категорически запрещается сливать в раковины без предварительной нейтрализации. Сливы органических веществ помещают в стеклянные бутылки и после их заполнения транспортируют в специально отведенные места.

8. ТРЕБОВАНИЯ К МАРКИРОВКЕ И ХРАНЕНИЮ РАСТВОРОВ

8.1. Исходные растворы после приготовления стабилизируют в холодильнике при $t = 4^\circ\text{C}$ в течение двух недель.

8.2. Растворы аттестованных смесей (АС) после приготовления хранят в холодильнике в течение

10 дней.

8.3. Маркировка колб с АС обязательна, при этом указывают концентрацию хлорид-, нитрит-, нитрат-, сульфат-ионов, номер АС согласно [таблице Б.1](#) Приложения Б и дату изготовления.

9. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

К приготовлению растворов, выполнению измерений и обработке их результатов могут быть допущены инженер или техник, имеющий химическое образование, навыки работы в химической лаборатории и опыт работы с ионным хроматографом.

10. УСЛОВИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

10.1. При выполнении измерений должны соблюдаться нормальные условия в соответствии с ГОСТ 22261:

Температура воздуха, °С	20 +/- 10
Атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)	84,0 - 106,7 (630 - 800)
Влажность воздуха, %	30 - 80

10.2. При выполнении измерений должны соблюдаться нормальные параметры питьевой воды и водных вытяжек из проб почв:

Взвешивание вещества и мутность, мг/куб. дм	0,5 +/- 0,1
Цветность, ...°	20,0 +/- 0,5

Мутность и цветность питьевой воды и водных вытяжек из проб почв определяется в соответствии с [ГОСТ 3351](#).

10.3. Необходимым условием при выполнении измерений является наличие кондуктометрического детектора с термостатированной ячейкой, содержащей защитные электроды и электроды сравнения.

11. ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

11.1. Приготовление растворов

11.1.1. Приготовление элюента

Для приготовления 1000 куб. см элюента берут 0,17 г фталевой кислоты и растворяют в 500 куб. см деионизованной воды. Раствор стабилизируется при комнатной температуре в течение 2 суток, затем добавляют 120 куб. см ацетонитрила и объем полученной смеси доводят деионизованной водой до 1000 куб. см. Доводят pH раствора до значения 5,75 с помощью раствора калия гидроокиси молярной концентрации 1 моль/куб. дм и окончательно подвергают элюент дегазации и фильтрации через мембранный фильтр 0,5 мкм.

11.1.2. Калия гидроокись, раствор молярной концентрации 1 моль/куб. дм

В мерной колбе вместимостью 1000 куб. см растворяют 56 г гидроокиси калия и доводят деионизованной водой до метки.

11.1.3. Натрия гидроокись, раствор молярной концентрации 2 моль/куб. дм

В мерной колбе вместимостью 1000 куб. см растворяют 80 г гидроокиси натрия и доводят деионизованной водой до метки.

11.1.4. Подготовка активированного угля

Свежую порцию активированного угля (или бывшего ранее в употреблении) перед работой подвергают кипячению с раствором соляной кислоты (1:3) в течение 2 - 3 ч. В случае появления интенсивной окраски операцию повторяют с новой порцией кислоты до тех пор, пока слой кислоты над углем не станет бесцветным. Уголь отмывают деионизованной водой до нейтральной реакции и заливают раствором гидроокиси натрия молярной концентрации 2 моль/куб. дм на 12 ч. Если появляется окраска, операцию повторяют. После полного извлечения окрашенных веществ уголь отмывают деионизованной водой до нейтральной реакции и хранят под слоем деионизованной воды.

11.1.5. Серебро азотнокислое, раствор с массовой долей 10%

В мерной колбе вместимостью 100 куб. см растворяют 10 г азотнокислого серебра, добавляют 1 - 2 капли концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизованной водой.

11.1.6. Приготовление гидроокиси алюминия, суспензии

Алюмо-калиевые квасцы массой 125 г, взвешенные с погрешностью не более 0,5 г, растворяют в 1000 куб. см деионизованной воды, нагревают до температуры 60 °С и постепенно прибавляют 55 куб. см раствора аммиака с массовой долей 25% при постоянном перемешивании. После отстаивания осадок переносят в стакан вместимостью 2000 куб. см и промывают декантацией до отсутствия реакции на ионы

аммония и хлорид-ион.

11.2. Отбор и подготовка проб к анализу

11.2.1. Отбор проб воды и контроль условий их хранения осуществляют в соответствии с ГОСТ 24481 и ГОСТ 17.1.5.05.

11.2.2. Объем пробы воды на каждый анион должен быть не менее 250 куб. см.

11.2.3. Пробы воды, предназначенные для определения нитратов и нитритов, консервируют, добавляя 2 - 4 куб. см хлороформа на 1000 куб. см пробы. Пробы могут храниться в течение 28 дней в холодильнике при температуре 4 °С.

11.2.4. Пробы воды, предназначенные для определения хлоридов и сульфатов, не консервируют. Пробы могут храниться в течение 28 дней в холодильнике при температуре 4 °С.

11.2.5. Отбор проб почв и контроль условий их хранения осуществляют в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01 и [2].

11.2.6. Из воздушно-сухой объединенной пробы почвы тщательно удаляют корни, камни и берут пробу почвы массой 200 г.

11.2.7. Отобранную пробу почвы перетирают в фарфоровой ступке и просеивают через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм. Из полученной пробы берут навески на анализ.

11.2.8. Приготовление водных вытяжек из проб почв

11.2.8.1. Навеску почвы массой 30 г, взвешенную с погрешностью не более 0,1 г, помещают в конические колбы вместимостью 250 куб. см, приливают мерным цилиндром по 150 куб. см деионизованной воды. Содержимое колбы перемешивают в течение 15 мин. на аппарате для встряхивания и оставляют на 2 - 3 ч для отстаивания или центрифугируют в течение 10 мин. при скорости 5500 об./мин. Отбирают прозрачный слой, который представляет собой водную вытяжку из пробы почвы, необходимую для последующего анализа.

Так как нитрат-ион и нитрит-ион во времени неустойчивы, их необходимо определять сразу же после приготовления водной вытяжки из проб почв. Если анализ не может быть выполнен немедленно, водную вытяжку консервируют 2 - 4 куб. см хлороформа на 1000 куб. см водной вытяжки и хранят в течение 28 дней в холодильнике при температуре 4 °С. Водная вытяжка, предназначенная для определения хлоридов и сульфатов, не консервируется. Она может храниться в течение 28 дней при температуре 4 °С.

Допускается пропорциональное изменение массы пробы почвы и деионизованной воды при сохранении отношения между ними 1:5.

11.2.9. Устранение мешающих влияний

11.2.9.1. Взвешенные вещества и мутность

Определению ионов мешают взвешенные вещества и мутность воды. Если пробы питьевой воды или водных вытяжек мутные и содержат взвешенные вещества, перед анализом дополнительно проводят центрифугирование проб в течение 15 мин. при скорости 5500 об./мин.

Если мутность не удается устранить или пробы содержат коллоидные вещества, применяют следующие методы осветления:

- в коническую колбу вместимостью 250 куб. см помещают 100 куб. см анализируемой пробы, добавляют 5 куб. см суспензии гидроокиси алюминия и полученную смесь интенсивно встряхивают в течение 5 мин. После отстаивания отбирают верхний прозрачный слой для последующего анализа;

- осветление с помощью активированного угля: 100 куб. см анализируемой пробы пропускают через сорбционную колонку (рисунок А.1 приложения А), заполненную активированным углем, со скоростью 2 куб. см/мин.

Если обрабатываемую пробу воды предполагается анализировать на содержание сульфат-иона, то осветление проводят только с использованием активированного угля.

11.2.9.2. Цветность

Если пробы воды и водные вытяжки из проб почв имеют цветность выше 20° по 10.2, пробы обрабатывают в соответствии с 11.2.9.1.

11.3. Подготовка хроматографа к работе и установление градуировочной характеристики

11.3.1. Подготовка хроматографа к работе и кондиционирование колонки производится в соответствии с инструкцией по эксплуатации хроматографа.

После подготовки прибора и стабилизации нулевой линии в соответствии с техническим описанием к рабочей станции "Maxima-820" проводят градуировку, используя АС, приготовленные в соответствии с

Приложением Б.

В хроматограф вводят 100 мкл каждой АС. Проводят по пять параллельных вводов каждого раствора. По хроматограмме станция "Maxima-820" автоматически рассчитывает площади пиков для каждой АС и по результатам среднего арифметического значения из пяти серий строит градуировочную характеристику для каждого исследуемого аниона, которая выражает зависимость площади пика в кв. см от концентрации определяемого иона в мг/куб. дм.

11.3.2. При выполнении хроматографического анализа должны соблюдаться следующие условия:

Скорость прокачки элюента, куб. см/мин.	1,2
Температура колонки, °С	30
Объем инжестируемой пробы, мкл	100
Время выхода пиков, мин.:	
хлорид-ион	2,8
нитрит-ион	3,7
нитрат-ион	5,7
сульфат-ион	12,8

12. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1. Пробу объемом 100 мкл, подготовленную согласно 11.2, вводят в хроматограф, предварительно включенный согласно инструкции и выведенный на рабочий режим по 11.3. Проводят по пять параллельных вводов. В зависимости от концентрации анализируемого иона изменяется электрическая проводимость элюента, которая регистрируется кондуктометрическим детектором. В соответствии с полученной хроматограммой прибор автоматически рассчитывает площадь пика каждого иона и по градуировочной характеристике рассчитывает концентрацию каждого иона.

12.2. После анализа 10 проб производится проверка градуировочной характеристики в соответствии с 11.3.1, используя АС. При отклонении результатов более чем на 10% проводится повторное построение градуировочной характеристики.

12.3. На каждую партию из 10 проб проводят холостой опыт, результаты которого вычитаются из результатов, полученных при анализе исходных проб питьевой воды и почв (водных вытяжек).

12.4. Концентрация анализируемых анионов в растворе не должна выходить за пределы линейного участка градуировочной характеристики, не должна быть выше 200 мг/куб. дм. Если содержание анионов в пробе превышает это значение, пробу разбавляют деионизованной водой и проводят повторное измерение.

13. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Расчет концентрации определяемых ионов ведется с помощью специальных средств, включающих компьютер, совместимый с хроматографической рабочей станцией "Maxima-820", в соответствии со специальным программным обеспечением, прилагаемым к станции "Maxima-820".

14. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

14.1. Результаты определений массовой концентрации хлорид-, нитрат-, нитрит-, сульфат-ионов в пробах питьевой воды и водных вытяжек заносят в рабочий журнал по форме таблицы В.1 Приложения В.

14.2. Результаты измерений представляют по формуле в соответствии с [3]

$$A \pm \Delta P, (1)$$

где:

А - результаты измерений проб;

ДЕЛЬТА - погрешность измерения по методике;

Р - доверительная вероятность Р = 0,95.

15. КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ МВИ

15.1. Оперативный контроль сходимости

15.1.1. Оперативный контроль сходимости результатов измерений концентраций хлорид-, нитрат-,

нитрит-, сульфат-ионов в пробах проводят при получении каждого результата измерения, предусматривающего проведение параллельных определений.

15.1.2. Оперативный контроль сходимости проводят методом сравнения расхождения n результатов параллельных определений d при измерении пробы с нормативом оперативного контроля сходимости d (значения приведены в таблице 3).

Таблица 3

ЗНАЧЕНИЯ НОРМАТИВОВ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПОГРЕШНОСТИ
МЕТОДИКИ ПРИ $P = 0,95$

Определяемый компонент	Тип пробы	Диапазон пробы измерений, мг/куб. дм (питьевая вода), мг/кг (почва)	Норматив оперативного контроля, %		
			сходимости, d	воспроизводимости, D	погрешности методики, K
Хлорид-ион	Питьевая вода	0,5 - 1000,0	3,0	4,0	19,0
Нитрит-ион		0,5 - 1000,0	12,0	17,0	13,0
Нитрат-ион		1,0 - 1000,0	8,0	8,0	19,0
Сульфат-ион		1,0 - 1000,0	4,0	4,0	12,0
Хлорид-ион	Почва	2,5 - 1000,0	13,0	17,0	16,0
Нитрит-ион		2,5 - 1000,0	17,0	23,0	18,0
Нитрат-ион		5,0 - 1000,0	13,0	18,0	17,0
Сульфат-ион		5,0 - 1000,0	13,0	18,0	17,0

Результаты измерений приводят в рабочем журнале по [форме](#) Приложения В.

15.1.3. Сходимость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$d = x_{\max, n} - x_{\min, n} \leq d, \quad (2)$$

где:

$x_{\max, n}$ и $x_{\min, n}$ - соответственно максимальный и минимальный результаты из n параллельных определений;
 d - норматив оперативного контроля сходимости (допускаемое расхождение между результатами параллельных определений).

15.1.4. Если соотношение $d \leq d$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

15.2. Оперативный контроль воспроизводимости

15.2.1. Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб питьевой воды и почв.

15.2.2. Оперативный контроль воспроизводимости проводят методом сравнения расхождения D двух результатов измерений (первичного $\bar{x}_1$ и повторного $\bar{x}_2$) одной и той же пробы, полученных в различных условиях, характеризующих применение МВИ в лаборатории, с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D (значения приведены в [таблице 3](#)).

Результаты измерений приводят в рабочем журнале по [форме](#) Приложения В.

15.2.3. Воспроизводимость контрольных измерений признают удовлетворительной, если

$$D_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq D, \quad (3)$$

где:

$\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ – результаты анализа пробы;

D – норматив оперативного контроля воспроизводимости.

15.2.4. Если соотношение $D_k \leq D$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

15.3. Оперативный контроль погрешности МВИ (контроль точности)

15.3.1. Оперативный контроль точности МВИ проводят с применением аттестованных смесей АС-НАН,готавливаемых в соответствии с приложением А.

15.3.2. Оперативный контроль точности МВИ проводят методом сравнения результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля $\bar{x}$ и его аттестованным значением С, с нормативом оперативного контроля точности К (значения К приведены в [таблице 3](#)).

Результаты контрольных измерений приводят в рабочем журнале по [форме](#) Приложения В.

15.3.3. Точность контрольных измерений $\bar{x}$ признают удовлетворительной, если

$$K_k = |\bar{x} - C| \leq K. \quad (4)$$

15.3.4. Если соотношение $K_k < K$ не выполняется, то выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля.

Приложение Б
(обязательное)

МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АС, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИД-, СУЛЬФАТ-, НИТРАТ-, НИТРИТ-ИОНОВ В ПРОБАХ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ И ПРОБАХ ПОЧВ (ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК) МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Б.1. Назначение и область применения

Методика предназначена для приготовления аттестованных смесей (АС-НАН), применяемых в качестве стандартных образцов для аттестации при оценивании характеристик погрешности измерений, выполняемых по методике определения массовой концентрации хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов в пробах питьевой воды и пробах почв (водных вытяжек) методом ионной хроматографии.

Методика разработана в соответствии с [\[3\]](#) и [\[4\]](#).

АС представляют собой растворы определяемых компонентов (хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов).

Состав и количество образцов для аттестации АС приведены в таблице Б.1.

Таблица Б.1

СОСТАВ И КОЛИЧЕСТВО ОБРАЗЦОВ ДЛЯ АТТЕСТАЦИИ АС

Определяемый анион	Концентрация определяемого аниона в образце АС, мг/куб. дм									
	АС-1АН	АС-2АН	АС-3АН	АС-4АН	АС-5АН	АС-6АН	АС-7АН	АС-8АН	АС-9АН	АС-10АН
Хлорид-ион	0,5	1,0	5,0	10,0	30,0	50,0	100,0	370,0	500,0	1000,0
Нитрит-ион	0,5	1,0	5,0	10,0	30,0	50,0	100,0	370,0	500,0	1000,0
Нитрат-ион	1,0	2,5	5,0	10,0	30,0	50,0	120,0	370,0	500,0	1000,0
Сульфат-ион	1,0	3,5	5,0	10,0	30,0	50,0	120,0	370,0	500,0	1000,0

Процедура приготовления позволяет получить АС, в которых истинные концентрации хлорид-, сульфат-, нитрат-, нитрит-ионов с вероятностью $P = 0,95$ отличаются от приписанных не более чем на величины предельных значений возможных погрешностей, указанных в таблице Б.2.

Таблица Б.2

ПОГРЕШНОСТИ ДЕЛЬТА ПРИГОТОВЛЕНИЯ АС
АС
ДЛЯ КАЖДОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ, С, МГ/КУБ. ДМ
АС

Номер образца для аттестации	Хлорид-ион		Нитрит-ион		Нитрат-ион		Сульфат-ион	
	С АС	ДЕЛЬТА АС	С АС	ДЕЛЬТА АС	С АС	ДЕЛЬТА АС	С АС	ДЕЛЬТА АС
АС-1АН	0,5	0,02	0,5	0,02	1,0	0,20	1,0	0,20
АС-2АН	1,0	0,20	1,0	0,20	2,5	0,19	3,5	0,19
АС-3АН	5,0	0,21	5,0	0,21	5,0	0,21	5,0	0,20
АС-4АН	10,0	0,20	10,0	0,22	10,0	0,20	10,0	0,20
АС-5АН	30,0	0,22	30,0	0,22	30,0	0,23	30,0	0,22
АС-6АН	50,0	0,25	50,0	0,55	50,0	0,25	50,0	0,27
АС-7АН	100,0	0,36	100,0	1,05	120,0	0,36	120,0	0,40
АС-8АН	370,0	2,30	370,0	1,83	370,0	2,30	370,0	1,83
АС-9АН	500,0	2,50	500,0	5,5	500,0	2,5	500,0	2,7
АС-10АН	1000,0	3,50	1000,0	10,1	1000,0	3,50	1000,0	3,16

Б.2. Приготовление АС

Б.2.1. Приготовление растворов

Б.2.1.1. Исходный стандартный раствор хлористого натрия для градуировки, с концентрацией 1000 мг/куб. дм.

В мерной колбе вместимостью 1000 куб. см растворяют 1,6490 г хлористого натрия, предварительно высушенного при температуре 600 °С в течение 1 ч, и доводят до метки деионизованной водой. Готовый раствор стабилизируется в течение 2 недель в холодильнике при температуре 4 °С.

Б.2.1.2. Исходный стандартный раствор азотнокислого натрия для градуировки, с концентрацией 1000 мг/куб. дм.

В мерной колбе вместимостью 1000 куб. см растворяют 1,3721 г азотнокислого натрия, предварительно высушенного в течение 24 ч при температуре 105 °С, и доводят до метки деионизованной водой. Раствор стабилизируется в течение двух недель в холодильнике при температуре 4 °С.

Б.2.1.3. Исходный стандартный раствор азотистокислого натрия для градуировки, с концентрацией 1000 мг/куб. дм.

В мерной колбе вместимостью 1000 куб. см растворяют 1,4970 г азотистокислого натрия, предварительно высушенного серной кислотой в эксикаторе при комнатной температуре до стабилизации веса, и доводят до метки деионизованной водой. Раствор стабилизируется в течение двух недель в холодильнике при температуре 4 °С.

Б.2.1.4. Исходный стандартный раствор сернокислого натрия для градуировки, с концентрацией 1000 мг/куб. дм.

В мерной колбе вместимостью 1000 куб. см растворяют 1,4800 г сернокислого натрия, предварительно высушенного при температуре 105 °С в течение 1 ч, и доводят до метки деионизованной водой. Готовый раствор стабилизируется в течение двух недель в холодильнике при температуре 4 °С.

Б.2.2. Процедура приготовления всех АС проводится по единой схеме. В мерную коническую колбу вместимостью 50 куб. см последовательно разными пипетками отбирают расчетное количество исходного раствора каждого компонента по Б.2.1.1 - Б.2.1.4, характеризующую матрицу исследуемой воды или водных вытяжек из проб почв, и доводят деионизованной водой до 50 куб. см.

Полученные растворы АС имеют концентрацию анализируемых ионов и используются в качестве стандартных образцов для аттестации при построении градуировочной характеристики.

Растворы фильтруют через мембранный фильтр с размерами пор 0,45 мкм.

Б.3. Алгоритм расчета характеристик погрешности установления концентраций компонентов смесей

Б.3.1. Оценивание характеристик погрешности исходных растворов

Б.3.1.1. Характеристики погрешности исходных растворов,готавливаемых из реактивов по Б.2.1.1 - Б.2.1.4, рассчитывают по формуле:

$$\Delta C = C \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m_{\text{мю}}}{m_{\text{мю}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \quad (\text{Б.1})$$

где:

С - приписываемая приготавливаемому из реактива раствору концентрация компонента, мг/куб. дм;

м - навеска исходного реактива, г;

ДЕЛЬТА_м - погрешность взвешивания, г;

м

мю - массовая доля основного вещества, %;

ДЕЛЬТА_{мю} - погрешность установления мю или массовая доля примесей в реактиве, %;

V - вместимость колбы, в которой готовится раствор, куб. см;

ДЕЛЬТА_V - отклонение вместимости колбы от номинала, куб. см.

Числовые значения величин, входящих в расчетную формулу (Б.1) сведены в таблицу Б.3.

Таблица Б.3

ЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИН ДЛЯ ОЦЕНИВАНИЯ ПОГРЕШНОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ИСХОДНЫХ РАСТВОРОВ

Компонент	С, мг/куб. дм	м, г	ДЕЛЬТА _м , г	мю, %	ДЕЛЬТА _{мю} , %	V, куб. см	ДЕЛЬТА _V , куб. см	ДЕЛЬТА _С , мг/куб. см
Хлористый натрий	1000	1,6490	0,0001	99,8	0,2	1000	0,8	3,50
Азотно-кислый	1000	1,3721	0,0001	99,8	0,2	1000	0,8	3,50

натрий Азотисто- кислый натрий	1000	1,4970	0,0001	99,0	1,0	1000	0,8	10,1
---	------	--------	--------	------	-----	------	-----	------

Б.3.1.2. Оценивание характеристик погрешности приготовления АС

Расчет предельного возможного значения характеристики погрешности установления концентрации любого из компонентов, характеризующих матрицы исследуемых проб питьевой воды и проб почв (водных вытяжек), производится по формуле:

$$\Delta_{АС} = C_{АС} \sqrt{\left(\frac{\Delta_{Вп}}{V_{п}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{исх}}{C_{исх}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{Вк}}{V_{к}}\right)^2}, \quad (Б.2)$$

где:

$\Delta_{АС}$ - погрешность приготовления АС, мг/куб. дм;

$C_{АС}$ - приписываемая аттестованной смеси концентрация компонента, мг/куб. дм;

$V_{п}$ - объем раствора, отбираемого пипеткой, куб. см;

$\Delta_{Вп}$ - предельно допустимое отклонение вместимости пипетки от номинала, куб. см;

$C_{исх}$ - концентрация исходного раствора, отбираемого пипеткой, мг/куб. дм;

$\Delta_{исх}$ - погрешность установления концентрации исходного раствора, мг/куб. дм;

$V_{к}$ - вместимость колбы, в которой готовится АС, куб. см;

$\Delta_{Вк}$ - отклонение вместимости от номинала, куб. см.

Числовые значения величин, входящих в формулу (Б.2), сведены в таблицу Б.4.

Таблица Б.4

ЗНАЧЕНИЯ ВЕЛИЧИН ДЛЯ РАСЧЕТА ПОГРЕШНОСТИ АС

Номер образца для аттестации	Определяемый анион	$C_{АС}$, мг/куб. дм	$\Delta_{Вп}$, куб. см	$V_{п}$, куб. см	$\Delta_{исх}$, мг/куб. дм	$C_{исх}$, мг/куб. см	$\Delta_{Вп}$, куб. см	$V_{к}$, куб. см	$\Delta_{АС}$, мг/куб. дм
АС-1АН	Хлорид-ион	0,5	0,001	0,025	2,16	1000	0,1	50,0	0,02
АС-1АН	Нитрит-ион	0,5	0,001	0,025	10,10	1000	0,1	50,0	0,02
АС-1АН	Нитрат-ион	1,0	0,01	0,050	2,16	1000	0,1	50,0	0,20
АС-1АН	Сульфат-ион	1,0	0,01	0,050	3,10	1000	0,1	50,0	0,20
АС-2АН	Хлорид-ион	1,0	0,01	0,05	2,16	1000	0,1	50,0	0,20
АС-2АН	Нитрит-	1,0	0,01	0,05	10,10	1000	0,1	50,0	0,20

АС-2АН	ион Нитрат-ион	2,5	0,01	0,13	2,16	1000	0,1	50,0	0,19
АС-2АН	Сульфат-ион	3,5	0,01	0,18	3,10	1000	0,1	50,0	0,19
АС-3АН	Хлорид-ион	5,0	0,01	0,25	2,16	1000	0,1	50,0	0,21
АС-3АН	Нитрит-ион	5,0	0,01	0,25	10,10	1000	0,1	50,0	0,21
АС-3АН	Нитрат-ион	5,0	0,01	0,25	2,16	1000	0,1	50,0	0,21
АС-3АН	Сульфат-ион	5,0	0,01	0,25	3,10	1000	0,1	50,0	0,20
АС-4АН	Хлорид-ион	10,0	0,01	0,50	2,16	1000	0,1	50,0	0,20
АС-4АН	Нитрит-ион	10,0	0,01	0,50	10,10	1000	0,1	50,0	0,22
АС-4АН	Нитрат-ион	10,0	0,01	0,50	2,16	1000	0,1	50,0	0,20
АС-4АН	Сульфат-ион	10,0	0,01	0,50	3,10	1000	0,1	50,0	0,20
АС-5АН	Хлорид-ион	30,0	0,01	1,50	2,16	1000	0,1	50,0	0,22
АС-5АН	Нитрит-ион	30,0	0,01	1,50	10,10	1000	0,1	50,0	0,22
АС-5АН	Нитрат-ион	30,0	0,01	1,50	2,16	1000	0,1	50,0	0,23
АС-5АН	Сульфат-ион	30,0	0,01	1,50	3,10	1000	0,1	50,0	0,22
АС-6АН	Хлорид-ион	50,0	0,01	2,50	2,16	1000	0,1	50,0	0,25
АС-6АН	Нитрит-ион	50,0	0,01	2,50	10,10	1000	0,1	50,0	0,55
АС-6АН	Нитрат-ион	50,0	0,01	2,50	2,16	1000	0,1	50,0	0,25
АС-6АН	Сульфат-ион	50,0	0,01	2,50	3,10	1000	0,1	50,0	0,27
АС-7АН	Хлорид-ион	100,0	0,01	5,0	2,16	1000	0,1	50,0	0,36
АС-7АН	Нитрит-ион	100,0	0,01	5,0	10,10	1000	0,1	50,0	1,05
АС-7АН	Нитрат-ион	120,0	0,01	6,0	2,16	1000	0,1	50,0	0,36
АС-7АН	Сульфат-ион	120,0	0,01	6,0	3,10	1000	0,1	50,0	0,40
АС-8АН	Хлорид-ион	370,0	0,10	18,5	2,16	1000	0,1	50,0	2,30
АС-8АН	Нитрит-ион	370,0	0,10	18,5	10,10	1000	0,1	50,0	1,83
АС-8АН	Нитрат-ион	370,0	0,10	18,5	2,16	1000	0,1	50,0	2,30
АС-8АН	Сульфат-ион	370,0	0,10	18,5	3,10	1000	0,1	50,0	1,83
АС-9АН	Хлорид-ион	500,0	0,10	25,0	2,16	1000	0,1	50,0	2,50
АС-9АН	Нитрит-ион	500,0	0,10	25,0	10,10	1000	0,1	50,0	5,50
АС-9АН	Нитрат-ион	500,0	0,10	25,0	2,16	1000	0,1	50,0	2,50
АС-9АН	Сульфат-ион	500,0	0,10	25,0	3,10	1000	0,1	50,0	2,70
АС-10АН	Хлорид-ион	1000,0	0,10	50,0	2,16	1000	0,1	50,0	3,50
АС-10АН	Нитрит-ион	1000,0	0,10	50,0	10,10	1000	0,1	50,0	10,1

АС-10АН	Нитрат-ион	1000,0	0,10	50,0	2,16	1000	0,1	50,0	3,50
АС-10АН	Сульфат-ион	1000,0	0,10	50,0	3,10	1000	0,1	50,0	3,1

Приложение В
(рекомендуемое)

ФОРМА РАБОЧЕГО ЖУРНАЛА

Таблица В.1

РЕЗУЛЬТАТЫ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ОПРЕДЕЛЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ
АНИОНОВ (ХЛОРИД-, НИТРАТ-, НИТРИТ- ИЛИ СУЛЬФАТ-ИОНОВ)
В ПРОБАХ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ИЛИ ПРОБАХ ПОЧВ (ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК)
И ОБРАЗЦАХ ДЛЯ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Дата (число, месяц), номер анализа (1, ..., M)	Наименование анализируемой пробы	Содержание анионов в АС, используемых при анализе		Результаты определений (массив данных $n = 1, \dots, N$), мг/куб. дм	Результаты оперативного контроля погрешности методики, мг/куб. дм		
		аттесто- ванное значение C , мг/ куб. дм	погреш- ность ДЕЛЬТА, Δ , мг/ куб. дм		контроль сходимости, d к	контроль воспроизво- димости, D к	контроль погрешности методики, K к
1	1. Холостая проба 2. АС-1АН 3. АС-2АН 4. Проба N 1 5. Проба N 2 6. Проба N 3 7. Проба N 4 8. Проба N 5			 x x x x	По результатам определений найти соотношение:		x АС-2

	9. Проба N 6 10. Проба N 7 11. Проба N 8 12. Проба N 9 13. Проба N 10 14. Проба N 10 (повторно)			x x x	$ X_{\max} - X_{\min} \leq d$	x 1 x 2	
2	1. Холостая проба 2. АС-2АН 3. АС-3АН 4. Проба N 11 5. Проба N 12 14. Проба N 10 15. Проба N 10 (повторно)			x x	По результатам определений найти соотношение: $ X_{\max} - X_{\min} \leq d$ То же $ X_{\max} - X_{\min} \leq d$	x 1 x 2	x АС-2
М (Подпись оператора, проводившего измерения)	1. Холостая проба 2. АС-2АН 3. АС-НАН 13. Проба N 10 14. Проба N 10 (повторно)				То же $ X_{\max} - X_{\min} \leq d$	x 1 x 2 $ \bar{x}_1 - \bar{x}_2 \leq D$	x АС-2 $ x_{<.>} - C_{<.>} \leq K$

Приложение Г
(информационное)

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. - Л.: Гидрометеиздат, 1983.
2. Временные методические рекомендации по контролю загрязнения почв. - М.: Гидрометеиздат, 1983.
3. МИ 1317-86. Методические указания. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроля их параметров. - М.: Изд-во стандартов, 1986.
4. Методические материалы органа по аккредитации аналитических лабораторий (центров), созданных на базе УНИИМ "Разработка и аттестация методик количественного химического анализа". - Екатеринбург, 1994.