ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ГОСТ ISO 10304-1-2016

КАЧЕСТВО ВОДЫ

Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии

Часть 1

Определение содержания бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов

ЯКАСЦЬ ВАДЫ

Вызначэнне змяшчэння раствораных аніёнаў метадам вадкаснай іонаабменнай храматаграфіі

Частка 1

Вызначэнне змяшчэння браміду, хларыдаў, фтарыдаў, нітратаў, нітрытаў, фасфатаў і сульфатаў

(ISO 10304-1:2007, IDT)

Издание официальное

Госстандарт
Минск

Предисловие

Евразийский совет по стандартизации, метрологии и сертификации (ЕАСС) представляет собой региональное объединение национальных органов по стандартизации государств, входящих в Содружество Независимых Государств. В дальнейшем возможно вступление в ЕАСС национальных органов по стандартизации других государств.

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2015 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, обновления и отмены».

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН научно-производственным республиканским унитарным предприятием «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)

2 ВНЕСЕН Госстандартом Республики Беларусь

3 ПРИНЯТ Евразийским советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 49-2016 от 28 июня 2016 г.)

За принятие стандарта проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Кыргызстан	KG	Кыргызстандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен международному стандарту ISO 10304-1:2007 Water quality — Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions — Part 1: Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate (Качество воды. Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии. Часть 1. Определение содержания бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов).

Международный стандарт разработан подкомитетом SC 2 «Физические, химические и биохимические методы» технического комитета по стандартизации ISO/TC 147 «Качество воды» Международной организации по стандартизации (ISO).

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в Национальном фонде ТНПА.

В разделе «Нормативные ссылки» и тексте стандарта ссылки на международные стандарты актуализированы.

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным международным стандартам приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия — идентичная (IDT)

5 ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 19 августа 2016 г. № 66 непосредственно в качестве государственного стандарта Республики Беларусь с 1 апреля 2017 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Госстандарт, 2016

Настоящий стандарт не может быть воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта и изменений к нему на территории указанных выше государств публикуется в указателях национальных (государственных) стандартов, издаваемых в этих государствах, а также в сети Интернет на сайтах соответствующих национальных (государственных) органов по стандартизации.

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

КАЧЕСТВО ВОДЫ
Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии
Часть 1
Определение содержания бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов

ЯКАСЦЬ ВАДЫ
Вызначэнне змяшчэння раствораных аніёнаў метадам вадкаснай іонаабменнай храматаграфіі
Частка 1
Вызначэнне змяшчэння браміду, хларыдаў, фтарыдаў, нітратаў, нітрытаў, фасфатаў і сульфатаў

Water quality
Determination of dissolved anions by liquid chromatography of ions
Part 1
Determination of bromide, chloride, fluoride, nitrate, nitrite, phosphate and sulfate

Дата введения — 2017-04-01

Предостережение. Применение настоящего стандарта возможно после ознакомления с требованиями установившейся лабораторной практики. Настоящий стандарт не охватывает всех проблем безопасности, связанных с его применением. Ответственность за соблюдение техники безопасности и установление необходимых ограничений при применении настоящего стандарта несет его пользователь.

Внимание. Необходимо, чтобы испытания в соответствии с настоящим стандартом проводились квалифицированным персоналом.

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения содержания растворенных бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов в питьевой воде, грунтовых водах, сточных водах, поверхностных водах и морской воде с помощью жидкостной ионообменной хроматографии.

Нижняя граница определения составляет ≥ 0,05 мг/л для бромидов и нитритов и ≥ 0,1 мг/л для хлоридов, фторидов, нитратов, ортофосфатов и сульфатов. Нижняя граница определения зависит от матрицы и возможных мешающих влияний.

Рабочий диапазон можно расширить до более низких концентраций (например, ≥ 0,01 мг/л), если выполнить соответствующую предварительную обработку пробы (например, соблюдение условий для анализа микропримесей, выполнение техники предварительного концентрирования) и/или если используется ультрафиолетовый (УФ) детектор (для бромидов, нитратов и нитритов).

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные стандарты. Для недатированных ссылок используют последнее издание ссылочного стандарта (включая все его изменения).

ISO 3696:1987 Water for analytical laboratory use. Specification and test methods (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля)

ISO 5667-3:2012 Water quality. Sampling. Part 3: Preservation and handling of water samples (Качество воды. Отбор проб. Часть 3. Консервация и обработка проб воды)

Издание официальное

ISO 8466-1:1990 Water quality. Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function (Качество воды. Градуировка и оценка аналитических методов и определение рабочих характеристик. Часть 1. Статистический метод оценки линейной градуировочной функции)

ISO 8466-2:2001 Water quality. Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions (Качество воды. Градуировка и оценка аналитических методов и определение рабочих характеристик. Часть 2. Методология градуировки для нелинейных градуировочных функций второго порядка)

3 Мешающие влияния

3.1 Органические кислоты

Алифатические органические кислоты, такие как моно- или дикарбоновые кислоты, могут повлиять на разделение анионов.

3.2 Сульфиты

Сульфиты могут стать причиной положительного смещения погрешности для сульфатов в результате самоокисления. В данном случае для стабилизации сульфитов pH пробы можно довести до 10 и добавить раствор формальдегида.

3.3 Металлы

Рекомендуется проверить пробу на присутствие металлов (например, щелочноземельных металлов, переходных металлов, тяжелых металлов), которые могут препятствовать выявлению представляющих интерес анионов, и устранить их влияние с помощью специальных катионообменников (например, используя картридж в H-форме или Na-форме).

Примечание — В зависимости от матрицы пробы применение катионообменников в H-форме может вызвать потери фторидов и нитритов.

4 Сущность метода

Пробу предварительно обрабатывают для удаления твердых частиц (см. раздел 7), сульфитов и ионов металлов. Представляющие интерес анионы (бромиды, хлориды, фториды, нитраты, нитриты, ортофосфаты и сульфаты) разделяют с помощью жидкостной хроматографии, используя ионообменную смолу в качестве неподвижной фазы, водные растворы солей слабых моно- и двухосновных кислот в качестве элюентов для изократического или градиентного элюирования (например, элюент на основе карбонатов, гидрокарбонатов, гидроксидов) (5.10). Обнаружение осуществляют с помощью кондуктометрического детектора (КД).

При использовании КД важно, чтобы элюенты имели достаточно низкую удельную проводимость. По этой причине КД часто используют совместно с системой подавления фоновой электропроводности (катионообменником), которая уменьшает проводимость элюента и преобразовывает ионы пробы в их соответствующие кислоты.

Примечание — Использование УФ-детектора не обязательное, однако данный детектор может использоваться для определения содержания бромидов, нитратов или нитритов в тех случаях, когда требуется большая чувствительность, и/или в том случае, когда матрица неблагоприятно влияет на КД. При использовании УФ-детектора, содержание бромидов, нитратов и нитритов можно определять в диапазоне длины волн от 200 до 215 нм.

Проверяют разрешение пика *R*, чтобы обеспечить его соответствие требуемым условиям разделения (6.2). УФ-детектор можно использовать в сочетании с КД. УФ-детектор измеряет поглощающую способность напрямую.

Градуировку выполняют в соответствии с ISO 8466-1 или ISO 8466-2 (см. 8.2). В отдельных случаях можно применять расширенные рабочие диапазоны (например, концентрации в двух десятичных разрядах).

Необходимо проводить контрольные опыты, чтобы проверить действенность градуировочной функции. Также могут потребоваться параллельные опыты. Применение метода добавления стандарта может потребоваться, если ожидается мешающее влияние со стороны матрицы (8.3).

5 Реактивы

Используют реактивы только признанной аналитической степени чистоты. Взвешивают реактивы с точностью до ±1 % от номинальной массы, если нет иных указаний. Реактивы, перечисленные в 5.2–5.5, можно считать типичными примерами реактивов для приготовления элюентов (5.10).

5.1 **Вода**, соответствующая первой степени чистоты, в соответствии с ISO 3696.

5.2 **Гидрокарбонат натрия**, $NaHCO_3$.

5.3 **Карбонат натрия**, Na_2CO_3.

5.4 **Гидроксид натрия**, NaOH.

5.5 **Гидроксид калия**, KOH.

5.6 Исходные стандартные растворы бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов с массовой концентрацией ρ = 1 000 мг/л каждый

В продаже имеются готовые к использованию исходные растворы отдельных анионов и смеси анионов, соответствующие указанному требованию к массовой концентрации анионов в исходных стандартных растворах, являющиеся устойчивыми в течение нескольких месяцев.

При самостоятельном приготовлении исходных стандартных растворов (см. таблицу 1) используемые соли растворяют после предварительной обработки.

Таблица 1 — Масса навески и требования к предварительной обработке солей, используемых для приготовления исходных стандартных растворов

Определяемые анионы	Наименование используемой соли [a]	Масса навески, г	Предварительная обработка сушкой при температуре (105 ± 5) °C в течение не менее
Бромиды	NaBr	1,2877	6 ч
Хлориды	NaCl	1,6484	2 ч
Фториды	NaF	2,2100	1 ч
Нитраты	$NaNO_3$	1,3707	24 ч
Нитриты	$NaNO_2$	1,4998	1 ч
Ортофосфаты	KH_2PO_4	1,4330	1 ч
Сульфаты	Na_2SO_4	1,4786	1 ч
[a] Допускается использовать другие соли, позволяющие выполнять указанное требование к массовой концентрации анионов в исходных стандартных растворах.			

5.7 Стандартные растворы бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов

5.7.1 Общие положения

В зависимости от ожидаемых концентраций анионов готовят однокомпонентные или смешанные стандартные растворы бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов из исходных стандартных растворов (5.6). Стандартные растворы хранят в полиэтиленовой посуде.

5.7.2 Пример смешанного стандартного раствора бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов с массовой концентрацией ρ = 10 мг/л каждый

В мерную колбу вместимостью 100 мл пипеткой вносят по 1,0 мл каждого из исходных стандартных растворов (5.6). Объем содержимого мерной колбы доводят до метки водой (5.1).

Раствор стабилен в течение одной недели при хранении в полиэтиленовой посуде в темном месте при температуре от 2 °C до 8 °C.

5.8 Градуировочные растворы бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, ортофосфатов и сульфатов

В зависимости от концентрации, ожидаемой в пробе, используют стандартный раствор (5.7.2) для приготовления от 5 до 10 градуировочных растворов, концентрации которых по возможности равномерно распределялись по ожидаемому рабочему диапазону. Например, для диапазона от 0,05 до 0,5 мг/л поступают следующим образом.

В мерные колбы вместимостью 20 мл пипеткой вносят следующие объемы стандартного раствора (5.7.2): 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 или 1 000 мкл. Объем содержимого мерных колб доводят до метки водой (5.1).

Концентрации анионов в градуировочных растворах составляют: 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45 или 0,50 мг/л соответственно.

Градуировочные растворы следует применять свежеприготовленными.

5.9 Контрольный раствор

В мерную колбу вместимостью 100 мл наливают до метки воду (5.1).

5.10 Элюенты

5.10.1 Общие положения

Дегазируют всю воду, используемую для приготовления элюентов. Чтобы минимизировать рост бактерий или водорослей, элюенты готовят свежими каждые 3 сут.

Выбор элюента зависит от выбранной колонки и детектора (УФ-детектора или КД), с учетом рекомендаций изготовителя хроматографической колонки. Выбранная комбинация разделительной колонки и элюента должна соответствовать требованиям к разрешению, установленным в 6.2.

В 5.10.3 приведен пример состава элюента при использовании КД с системой подавления фоновой электропроводности.

Для приготовления элюента используют реактивы, приведенные в 5.2 – 5.5.

Примечание — Приготовление элюента из концентратов элюентов оправдано.

5.10.2 Концентрат карбоната натрия/гидрокарбоната натрия

Для приготовления концентрата элюента вносят 28,6 г карбоната натрия (5.3) и 8,4 г гидрокарбоната натрия (5.2) в мерную колбу вместимостью 1 000 мл и растворяют водой (5.1). Объем содержимого мерной колбы доводят до метки водой (5.1).

Раствор содержит 0,27 моль/л карбоната натрия и 0,1 моль/л гидрокарбоната натрия.

Раствор стабилен в течение нескольких месяцев при хранении в стеклянной или полиэтиленовой посуде при температуре от 2 °С до 8 °С.

5.10.3 Элюент на основе концентрата карбоната натрия/гидрокарбоната натрия

Элюент используют для определения содержания анионов в соответствии с настоящим стандартом. В мерную колбу вместимостью 2 000 мл вносят 20 мл концентрата (5.10.2). Объем содержимого мерной колбы доводят до метки водой (5.1).

Раствор содержит 0,0027 моль/л карбоната натрия и 0,001 моль/л гидрокарбоната натрия.

6 Оборудование

Используется стандартное лабораторное оборудование, а также:

6.1 **Ионная хроматографическая система**, состоящая из следующих компонентов (см. рисунок 1 и примечание к 8.3).

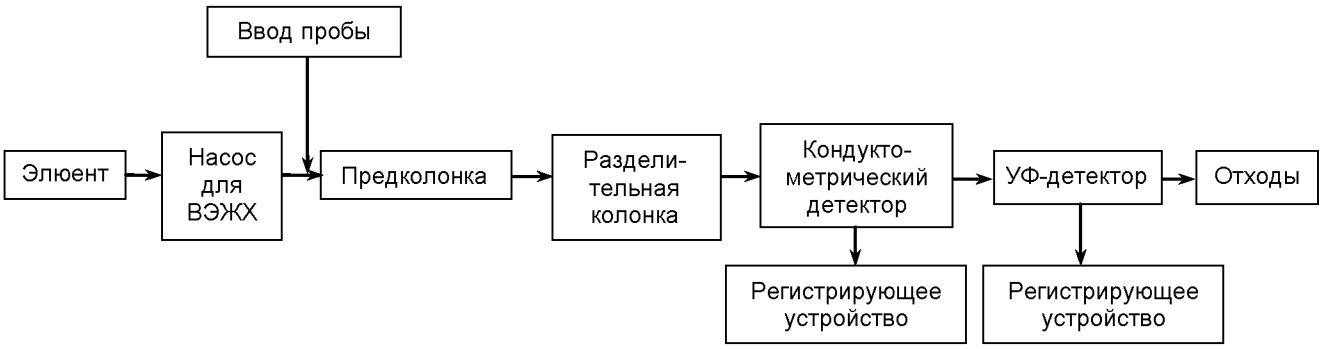


Рисунок 1 — Схема ионной хроматографической системы

6.1.1 **Емкость для элюента** и установка для дегазации.

6.1.2 **Насос, подходящий для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), выполненный из неметаллических материалов**.

6.1.3 **Система ввода пробы**, включая пробоотборную петлю различного объема (например, 0,02 мл) или автоматическое устройство ввода пробы.

6.1.4 **Разделительная колонка** с требуемой разделительной способностью (6.2).

6.1.5 **Кондуктометрический детектор (КД)**.

6.1.6 **УФ-детектор**, например спектрофотометр, работающий в диапазоне длин волн от 190 до 400 нм, который может использоваться в сочетании с КД или, в качестве альтернативы КД, если необходимо определить только бромиды, нитраты или нитриты.

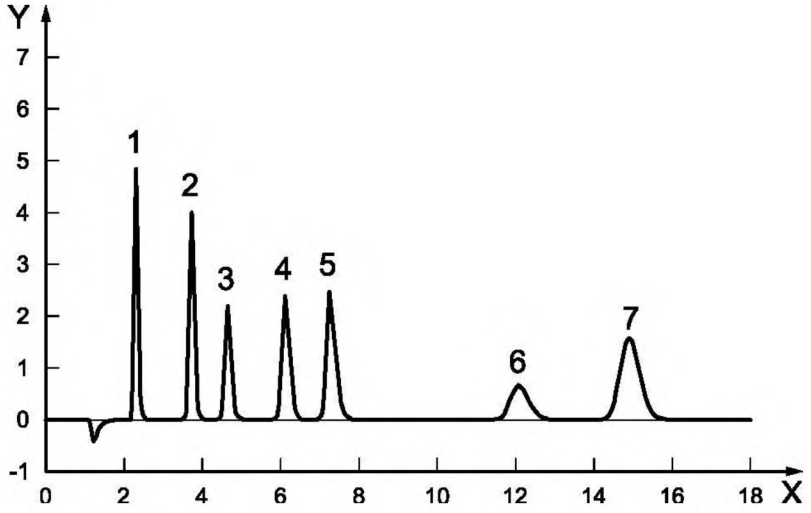
6.1.7 **Регистрирующее устройство** (например, компьютер с программой для сбора и оценки данных).

6.1.8 **Предварительные колонки**, если необходимо (см. 3.3 и примечание к 8.3).

6.2 Требования к качеству разделительной колонки

На хроматограммах проб и стандартных растворов (см. рисунок 2) разрешение пика *R* между рассматриваемым анионом и ближайшим к нему пиком должно быть не ниже 1,3 (см. формулу (1) и рисунок 3).

Условия разделения должны быть такими, чтобы анионы, которые могли бы оказывать мешающие влияния, не препятствовали определению представляющих интерес анионов.



X — время удерживания t_R, мин;
Y — электропроводимость, мкСм·см$^{-1}$

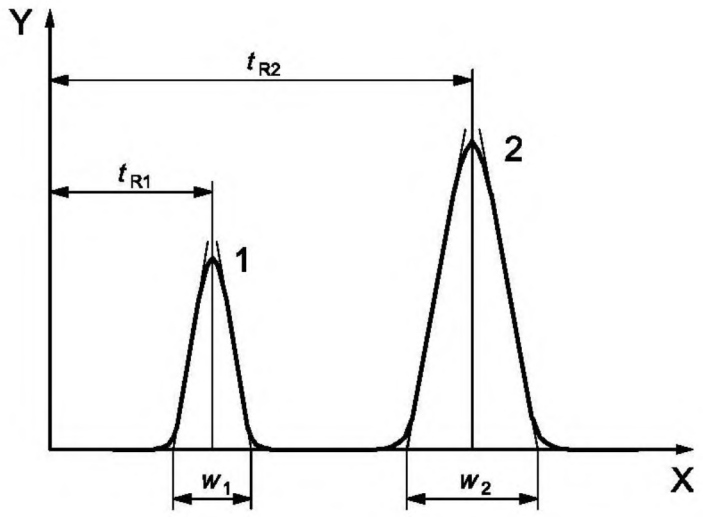
Пик [a)]	Ион	Концентрация, мг/л
1	Фторид	3
2	Хлорид	5
3	Нитрит	5
4	Бромид	10
5	Нитрат	10
6	Ортофосфат	10
7	Сульфат	10

Условия

Предколонка	Ионообменник
Колонка	Ионообменник
Элюент	2,7 ммоль/л Na_2CO_3 + 1,0 ммоль/л $NaHCO_3$
Скорость потока элюента	1,2 мл/мин
Детектор	КД
Объем введенной пробы	25 мкл

[a] Последовательность элюирования и время удерживания t_R могут изменяться в зависимости от типа колонки и состава элюента.

Рисунок 2 — Пример хроматограммы стандартного раствора, соответствующего требованиям настоящего стандарта



X — время удерживания t_R, с;
Y — сигнал;
w — ширина пика, с;
1 — пик 1;
2 — пик 2

Рисунок 3 — Графическое изображение параметров для вычисления разрешения пиков R

Разрешение пиков R вычисляют по формуле

$$R_{2,1} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{w_2 + w_1}, \quad (1)$$

где t_{R1} — время удерживания первого пика, с;
t_{R2} — время удерживания второго пика, с;
w_1 — ширина пика на оси времени первого пика, с;
w_2 ширина пика на оси времени второго пика, с.

Примечание — w_1 и w_2 являются размерами оснований построенных равнобедренных треугольников, так называемых гауссовых пиков.

7 Отбор и предварительная обработка проб

Для отбора проб используют чистую полиэтиленовую посуду.

Стабилизируют пробы в соответствии с ISO 5667-3.

Примечание 1 — Бактериальная активность и адсорбция анионов на конкретном веществе может вызвать превращение анионов (например, нитратов, нитритов, ортофосфатов). Фильтрование через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм при отборе проб устраняет бактерии и мелкие частицы.

Во время транспортирования пробы хранят в темном месте при температуре от 2 °С до 8 °С.

Примечание 2 — Изменение значения pH может привести к выпадению осадка в пробе во время анализа. Выпадения осадка можно избежать путем корректировки значения pH пробы по отношению к значению pH элюента до ввода пробы.

Перед вводом пробы ее фильтруют через мембранный фильтр (размер пор 0,45 мкм) для удаления мелких частиц.

Необходимо предотвратить загрязнение пробы от мембраны (сполоснуть мембрану небольшим объемом пробы и отбросить первую порцию фильтрата).

Градуировочные растворы (5.8) и контрольный раствор (5.9) обрабатывают аналогично раствору пробы.

8 Методика проведения испытания

8.1 Общие положения

Собирают ионную хроматографическую систему (6.1) в соответствии с инструкциями изготовителя.

Пропускают элюент и ждут установления стабильной базовой линии (линии отсчета).

Выполняют градуировку в соответствии с 8.2. Измеряют пробы, градуировочные растворы (5.8) и контрольный раствор (5.9) в соответствии с 8.3.

Примечание — Низкие концентрации (например, ≥ 0,01 мг/л) можно определять методом, приведенным в настоящем стандарте, но такая возможность будет ограничена условиями окружающей среды в лаборатории и свойствами оборудования. Качество используемой воды и реактивов влияет на точность результатов анализа. Можно использовать технику предварительного концентрирования, чтобы получить возможность исследования проб с более низкими концентрациями.

8.2 Градуировка

При оценке аналитической системы в первый раз или через определенные промежутки времени в дальнейшем необходимо установить градуировочную функцию для измерения (в соответствии с ISO 8466-1 или ISO 8466-2) следующим образом.

Готовят градуировочные растворы в соответствии с 5.8 и подготавливают в соответствии с разделом 7.

Вводят градуировочные растворы.

Идентифицируют пики для конкретных анионов путем сравнения времени удерживания с показателями градуировочных растворов (5.8). Отклонение времени удерживания не должно превышать ±10 % в пределах одного испытания.

Используют полученные данные для расчета линии регрессии.

Обычно метод градуировки не ограничивается методологией градуировки, указанной в ISO 8466-1 или ISO 8466-2 и охватывающей только десять растворов различной концентрации. При градуировке более широкого диапазона, чем полученный при использовании десяти растворов, может произойти снижение точности по сравнению с установленной в ISO 8466-1 или ISO 8466-2.

Если необходимо, выверяют установленную градуировочную функцию (например, измеряют стандартные растворы с различной концентрацией аниона в нижней и верхней трети рабочего диапазона).

8.3 Измерение

После установления градуировочной функции вводят пробу (см. раздел 7) и измеряют пики, как описано выше (8.2).

Примечание 1 — Твердые частицы и органические вещества (такие как минеральные масла, моющие средства, гумусовые кислоты) сокращают срок службы разделительной колонки. Их можно удалить, выполняя фильтрование через неполярную фазу (например, картридж).

Рекомендуется использовать предколонку не только для анализа воды с высоким содержанием органики (3.1), но также и для защиты разделительной колонки.

Примечание 2 — Можно использовать два различных типа предколонок: предколонки, заполненные такую же или аналогичную смолу, как и разделительная колонка, и предколонки, заполненные нефункциональной смолой.

Если концентрация ионов в анализируемой пробе превышает диапазон градуировки, пробу разбавляют и затем анализируют. Иногда необходимо установить отдельную градуировочную функцию для более высокого диапазона концентраций.

Если концентрация ионов в анализируемой пробе низкая и не попадает в диапазон градуировки, устанавливают отдельную градуировочную функцию для более низкого диапазона концентраций и повторяют анализ на этом диапазоне.

Если ожидаются мешающие влияния со стороны матрицы, используют метод добавления стандарта, чтобы подтвердить результаты (проверяют пики путем сравнения времени удерживания пробы с добавленным стандартом и времени удерживания исходной пробы).

Контрольный раствор (5.9) измеряют аналогично пробе.

9 Вычисление

Массовую концентрацию анионов в растворе ρ, в микрограммах на литр или миллилитрах на литр, вычисляют по площади пиков или высоте пиков в соответствии с используемой градуировочной функцией (8.2).

При вычислении необходимо учитывать все проведенные разбавления.

10 Представление результатов

Результаты округляют с точностью до двух значащих цифр.

Примеры
Сульфаты (SO_4^{2-}) 51 мг/л
Нитраты (NO_3^-) 0,64 мг/л

Результаты определения содержания нитратов, нитритов и ортофосфатов можно также выразить как NO_3-N, NO_2-N и PO_4-P.

Таблица 2 — Коэффициенты пересчета

Умножают результат для	на коэффициент пересчета	чтобы получить
NO_3^-	0,2259	NO_3-N
NO_3-N	4,4268	NO_3^-
NO_2^-	0,3045	NO_2-N
NO_2-N	3,2846	NO_2^-
PO_4^{3-}	0,3261	PO_4-P
PO_4-P	3,0662	PO_4^{3-}

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен включать следующую информацию:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) идентификацию пробы воды;

c) результаты, представленные в соответствии с требованиями, изложенными в разделе 10;

d) описание предварительной обработки пробы, если она проводилась;

e) любое отклонение от метода, приведенного в настоящем стандарте, и информацию обо всех обстоятельствах, которые могли повлиять на результат.

Приложение А
(справочное)

Данные по эффективности метода

Были проведены межлабораторные испытания, в которых приняли участие лаборатории из Австрии, Бельгии, Франции, Германии, Италии, Нидерландов и Соединенного Королевства. Разнообразие примененных приборов и других условий анализа соответствовало критериям качества, установленным для метода, приведенного в настоящем стандарте.

Описание матрицы пробы приведено в таблице А.1.

Данные по эффективности метода, полученные в соответствии с ISO 5725-2, представлены в таблицах А.2–А.8.

Коэффициенты вариации методики CV_{xo} (полученные по определенным градуировочным функциям аналогично ISO 8466-1) приведены в таблице А.9. Данные были получены от лабораторий, участвовавших в вышеупомянутых межлабораторных испытаниях.

Таблица А.1 — Описание матрицы пробы (М)

№	Матрица	Дата
М1	Искусственно созданная проба питьевой воды	1986
М2	Питьевая вода	1986
М3	Питьевая вода с добавленным стандартом	1986
М4	Поверхностная вода (река Рейн)	1986
М5	Очищенные промышленные сточные воды (ХПК, О: 770 мг/л)	Март 1987
М6	Очищенные бытовые сточные воды (ХПК, О: 90 мг/л)	Март 1987
М7	Очищенные бытовые сточные воды (ХПК, О: 70 мг/л)	Март 1987
М8	Промышленные сточные воды	Октябрь 1987
М9	Бытовые сточные воды (ХПК, О: 300 мг/л; DOC, С: 47 мг/л)	Ноябрь 1987
М10	Очищенные бытовые сточные воды (проба с добавлением стандарта М9)	Ноябрь 1987
М11	Очищенные бытовые сточные воды (ХПК, О: 60 мг/л; DOC, С: 13 мг/л)	Ноябрь 1987
М12	Очищенные бытовые сточные воды (проба с добавлением стандарта М11)	Ноябрь 1987
М13	Очищенные промышленные сточные воды (ХПК, О: 400 мг/л; Cl: 3 500 мг/л)	Ноябрь 1987
М14	Очищенные промышленные сточные воды (проба с добавлением стандарта 13)	Ноябрь 1987
М15	Искусственно созданная проба сточных вод с добавлением глюкозы в качестве стандарта (DOC, С: 165 мг/л)	Ноябрь 1987
М16	Стандартный раствор	Март 1989
М17	Бытовые сточные воды	Март 1989
М18	Очищенные бытовые сточные воды (ХПК, О: 550 мг/л; электропроводимость 1 100 мкСм/см)	Март 1989
М19	Стандартный раствор	Октябрь 1988
М20	Речная вода с высоким содержанием органики (река Рейн)	Октябрь 1988
М21	Речная вода (проба с добавлением стандарта М20)	Октябрь 1988
М22	Искусственно созданная проба морской воды	Октябрь 1988
М23	Сточная фильтрационная вода с высоким содержанием органических и неорганических веществ	Октябрь 1988
М24	Болотная вода. Определение в соответствии с методом IC (а также другими методами, например фотометрии) невозможно ввиду высокого загрязнения гумусовыми кислотами	Октябрь 1988

ХПК – химическое потребление кислорода;
DOC – растворенный органический углерод.

Таблица А.2 — Данные по эффективности метода при определении содержания бромидов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Искусственно созданная проба	29	109	9,2	2,00	1,97	98,6	0,129	6,5	0,08	4,0
М3	Питьевая	26	96	15,8	1,03	1,01	98,1	0,11	10,6	0,057	5,7
М5	Промышленная	9	33	0,0	–	54,9	–	7,66	14,0	1,92	3,5
М9	Бытовая	16	57	3,5	–	0,17	–	0,044	25,7	0,014	8,2
М10	Бытовая	26	95	4,2	8,17	8,32	102	0,49	5,9	0,181	2,2
М11	Бытовая	18	65	1,5	–	0,20	–	0,052	25,7	0,013	6,3
М12	Бытовая	26	98	6,1	3,20	3,19	99,6	0,156	4,9	0,087	2,7
М13	Промышленная	24	89	9,0	–	145	–	6,49	4,5	2,97	2,1
М14	Промышленная	24	92	0,0	175	172	98,7	9,88	5,7	2,85	1,7
М15	Искусственно созданная проба сточных вод	26	95	8,4	6,00	5,98	99,7	0,309	5,2	0,158	2,6
М16	Искусственно созданная проба	12	43	8,5	1,50	1,49	99,3	0,06	3,7	0,03	2,5
М17	Бытовая	12	44	6,4	–	0,65	–	0,04	6,1	0,03	3,8
М18	Бытовая	12	47	0,0	–	0,49	–	0,05	9,8	0,03	6,9

Пояснение символов:
l – число отдельных аналитических значений без выбросов;
n – число лабораторий после удаления выбросов;
o – процент выбросов для параллельных определений;
x_{ref} – принятое опорное значение;
$\bar{x}$ – общее среднее;
η – скорость восстановления;
s_R – среднеквадратическое отклонение воспроизводимости;
CV_R – коэффициент вариации воспроизводимости;
s_r – среднеквадратическое отклонение повторяемости;
CV_r – коэффициент вариации повторяемости.

Таблица А.3 — Данные по эффективности метода при определении содержания хлоридов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Искусственно созданная проба	33	122	5,4	15,0	15,4	103	0,947	6,2	0,279	1,8
М2	Питьевая	30	108	15,6	–	21,6	–	1,03	4,8	0,313	1,5
М3	Питьевая	30	111	12,6	31,6	29,9	94,7	1,44	4,8	0,580	1,9
М4	Речная	31	112	11,8	–	13,3	–	1,0	7,5	0,275	2,1
М5	Промышленная	7	27	0,0	3670	3658	99,7	122	3,3	52,5	1,4
М6	Бытовая	7	27	0,0	236	228	96,5	11,3	4,9	5,02	2,2
М7	Бытовая	7	27	0,0	404	377	93,4	11,9	3,2	3,71	1,0
М8	Промышленная	13	54	0,0	694	707	102	58,8	9,3	17,7	2,5

Пояснение символов см. в таблице А.2.

Таблица А.4 — Данные по эффективности метода при определении содержания фторидов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Искусственно созданная проба	29	104	13,3	1,00	1,03	103	0,07	6,7	0,028	2,7
М3	Питьевая	27	98	15,5	2,14	2,09	97,5	0,189	9,1	0,086	4,1
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.5 — Данные по эффективности метода при определении содержания нитратов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Искусственно созданная проба	31	116	15,9	25,0	25,8	103	1,3	5,1	0,403	1,6
М2	Питьевая	31	116	15,3	–	5,37	–	0,414	7,7	0,112	2,1
М3	Питьевая	35	131	3,0	15,4	14,2	92,6	2,58	18,2	0,4	2,8
М4	Речная	36	131	3,7	–	11,0	–	2,1	19,0	0,223	2,0
М5	Промышленная	9	30	14,3	2,64	3,27	124	0,761	23,3	0,143	4,4
М6	Бытовая	9	28	20,0	1,44	1,36	94,1	0,122	9,0	0,062	4,6
М7	Бытовая	9	27	22,9	2,76	2,73	99,0	0,103	3,8	0,066	2,4
М8	Промышленная	11	39	18,8	–	14,6	–	4,22	28,9	0,362	2,5
М9	Бытовая	8	31	12,9	–	0,114	–	0,05	43,8	0,013	11,4
М11	Бытовая	19	69	13,0	–	0,175	–	0,038	21,5	0,013	7,4
М12	Бытовая	25	93	11,8	3,14	3,21	102	0,122	3,8	0,071	2,2
М13	Промышленная	21	77	13,0	–	4,18	–	0,473	11,3	0,187	4,5
М14	Промышленная	22	83	4,8	34,2	34,1	99,7	2,3	6,8	0,823	2,4
М17	Бытовая	14	50	9,1	–	9,22	–	0,209	2,3	0,11	1,2
М18	Бытовая	14	55	0,0	–	3,91	–	0,106	2,7	0,06	1,5
М19	Искусственно созданная проба	9	35	2,8	17,7	17,7	99,7	0,894	5,1	0,655	3,7
М20	Речная	8	29	17,1	–	41,8	–	2,64	6,3	1,27	3,0
М21	Речная	9	34	29	54,1	51,7	95,4	2,62	5,1	0,902	1,8
М22	Морская	6	24	14,3	4,43	3,97	89,7	0,421	10,6	0,39	9,8
М23	Сточная фильтрационная	9	35	0,0	–	46,5	–	0,249	4,8	1,27	2,7
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.6 — Данные по эффективности метода при определении содержания нитритов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Искусственно созданная проба	30	110	10,6	2,0	2,11	106	0,179	8,5	0,063	3,0
М3	Питьевая	30	107	10,1	3,77	4,19	111	0,36	8,0	0,146	3,5
М12	Бытовая	21	71	23,9	5,0	5,03	101	0,166	3,3	0,188	2,3
М13	Промышленная	11	36	5,6	–	0,88	–	0,22	25,1	0,08	9,1
М14	Промышленная	18	65	7,7	80,9	82,8	102	4,97	6,0	1,50	1,8
М17	Бытовая	11	42	2,3	–	2,83	–	0,338	12,0	0,12	4,2
М18	Бытовая	11	35	18,6	–	1,27	–	0,08	6,2	0,04	3,0
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.7 — Данные по эффективности метода при определении содержания ортофосфатов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Искусственно созданная проба	32	117	0,0	3,0	2,7	90,0	0,838	31,0	0,228	8,4
М3	Питьевая	31	108	1,8	2,0	1,62	81,2	0,594	36,5	0,176	10,8
М6	Бытовая	7	24	11,1	6,30	7,41	117	0,89	12,1	0,35	5,5
М9	Бытовая	22	81	0,0	–	10,5	–	2,13	20,4	0,346	3,3
М10	Бытовая	23	84	4,8	16,5	16,4	99,8	1,92	11,7	0,582	3,6
М12	Бытовая	21	79	7,6	3,0	2,79	93,0	0,245	8,8	0,134	4,8
М13	Промышленная	17	61	0,0	–	4,45	–	0,843	18,9	0,241	5,4
М14	Промышленная	18	68	11,8	14,5	13,9	96,1	1,07	7,7	0,581	4,2
М15	Искусственно созданная проба сточных вод	21	75	17,3	7,0	6,68	95,5	0,51	7,6	0,135	2,0
М16	Искусственно созданная проба	12	44	6,4	6,0	6,03	101	0,253	4,2	0,06	1,1
М17	Бытовая	12	47	0,0	–	6,30	–	1,05	16,6	0,13	2,1
М18	Бытовая	12	46	2,1	–	5,21	–	0,78	14,9	0,1	2,0
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.8 — Данные по эффективности метода при определении содержания сульфатов

Проба	Матрица воды	l	n	o, %	x_{ref}, мг/л	$\bar{x}$, мг/л	η, %	s_R, мг/л	CV_R, %	s_r, мг/л	CV_r, %
М1	Искусственно созданная проба	32	118	9,2	20,0	20,0	100	0,972	4,9	0,407	2,0
М2	Питьевая	33	118	7,8	–	75,0	–	3,16	4,2	1,03	1,4
М3	Питьевая	33	121	5,5	85,0	82,2	96,6	3,98	4,8	1,3	1,6
М4	Речная	34	123	3,9	–	27,0	–	2,05	2,3	0,62	7,6
М5	Промышленная	10	39	0,0	793	792	99,8	48,3	6,1	13,9	1,8
М6	Бытовая	9	31	11,4	185	180	97,4	5,11	2,8	3,5	1,9
М7	Бытовая	9	35	0,0	92,0	89,0	96,7	3,92	4,4	1,02	1,2
М8	Промышленная	12	49	18,4	720	735	102	25,3	3,4	18,7	2,6
Пояснение символов см. в таблице А.2.											

Таблица А.9 — Оценка рабочих характеристик метода в соответствии с ISO 8466-1 по коэффициенту вариации метода (CV_{X0})

Анионы	Исследованный рабочий диапазон, мг/л			CV_{X0}, %
Бромиды	от 0,1 до 1	до	от 1 до 10	от 0,6 до 3,8
Хлориды	от 0,5 до 5	до	от 5 до 50	от 0,5 до 2,5
Фториды	от 0,02 до 0,2	до	от 0,5 до 5	от 1,2 до 3,3
Нитраты	от 0,5 до 5	до	от 10 до 100	от 0,7 до 3,8
Нитриты	от 0,1 до 1	до	от 1 до 10	от 1,2 до 3,5
Ортофосфаты	от 0,5 до 5	до	от 10 до 100	от 1,3 до 3,3
Сульфаты	от 1 до 10	до	от 10 до 100	от 0,8 до 4,5

Приложение В
(справочное)

Проверенные мешающие влияния

Перекрестная чувствительность (недостаток разрешения) наблюдается редко, даже в случае больших различий концентраций между анионами. Метод, приведенный в настоящем стандарте, применим при разрешении пиков не ниже R = 1,3 (см. 6.2, рисунок 3) между рассматриваемым анализируемым веществом и ближайшим пиком. Нижеприведенные данные проверены экспериментально для ISO 10304-1:1992 и ISO 10304-2:1995 и предлагаются пользователю настоящего стандарта только для информации.

Таблица В.1 — Проверенные мешающие влияния

Отношение массовых концентраций растворенных ионов/ионов, оказывающих мешающие влияния (КД, если нет иных указаний)		Максимальные проверенные концентрации ионов, оказывающих мешающие влияния, мг/л	
Br^-/Cl^-	1 : 500	Cl^-	500
Br^-/PO_4^{3-}	1 : 100	PO_4^{3-}	100
Br^-/NO_3^-	1 : 50	NO_3^-	100
Br^-/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
Br^-/SO_3^{2-}	1 : 50	SO_3^{2-}	Всегда оказывает мешающее влияние
Cl^-/NO_2^-	1 : 50	NO_3^-	5
Cl^-/NO_3^-	1 : 500	NO_3^-	500
Cl^-/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
F^-/Cl^-	1 : 500	Сумма всех ионов	400
NO_3^-/Br^-	1 : 100	Br^-	100
NO_3^-/Cl^-	1 : 500	Cl^-	500
NO_3^-/Cl^- (UV)	1 : 2 000	Cl^-	500
NO_3^-/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
NO_3^-/SO_4^{2-} (UV)	1 : 1 000	SO_4^{2-}	500
NO_3^-/SO_3^{2-}	1 : 50	SO_3^{2-}	Всегда оказывает мешающее влияние
NO_2^-/Cl^-	1 : 250	Cl^-	100
NO_2^-/Cl^- (UV)	1 : 10 000	Cl^-	500
NO_2^-/NO_3^-	1 : 500	NO_3^-	500
NO_2^-/PO_4^{3-}	1 : 50	PO_4^{3-}	20
NO_2^-/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
NO_2^-/SO_4^{2-}(UV)	1 : 1 000	SO_4^{2-}	500
PO_4^{3-}/Br^-	1 : 100	Br^-	100
PO_4^{3-}/Cl^-	1 : 500	Cl^-	500
PO_4^{3-}/NO_3^-	1 : 500	NO_3^-	500
PO_4^{3-}/NO_2^-	1 : 100	NO_2^-	500
PO_4^{3-}/SO_4^{2-}	1 : 500	SO_4^{2-}	500
PO_4^{3-}/SO_3^{2-}	1 : 50	SO_3^{2-}	Всегда оказывает мешающее влияние
SO_4^{2-}/Cl^-	1 : 500	Cl^-	500
SO_4^{2-}/NO_3^-	1 : 500	NO_3^-	400
SO_4^{2-}/SO_3^{2-}	1 : 50	SO_3^{2-}	Всегда оказывает мешающее влияние
SO_4^{2-}/I^-	1 : 500	I^-	–
$SO_4^{2-}/S_2O_3^{2-}$	1 : 500	$S_2O_3^{2-}$	–

Библиография

[1] ISO 5667-1 Water quality. Sampling. Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques
(Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ и методикам отбора проб)

[2] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method
(Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения)

[3] HADDAD, P.R., JACKSON, P.E. Ion chromatography. Principles and applications, Elsevier, Amsterdam, 1990, 776 pp. (Journal of chromatography library, Vol. 46)
(Ионная хроматография. Принципы и применение)

[4] WEISS, J. Handbook of ion chromatography, 3rd edition, 2 volumes, Weiss T., translator, Wiley — VCH, Weinheim, 2004, 894 pp.
(Руководство по ионной хроматографии)

[5] MEYER, V.R. Errors in the area determination of incompletely resolved chromatographic peaks. *J. Chromatogr. Sci.*, 33, 1995, pp. 26–33
(Ошибки в области определения частично разрешенных хроматографических пиков)

[6] GRIZE, Y.-L., SCHMIDLI, H., BORN, J. Effect of integration parameters on high-performance liquid chromatographic method development and validation. *J. Chromatogr. A*, 686, 1994, pp. 1–10
(Эффект интеграции параметров разработки и проверки достоверности метода высокоэффективной жидкостной хроматографии)

[7] FRITZ, J.S., GJERDE, D.T. Ion chromatography, 3rd edition, Wiley–VCH, Weinheim, 2000, 254 pp.
(Ионная хроматография)

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственного стандарта ссылочному международному стандарту

Таблица Д.А.1 — Сведения о соответствии межгосударственного стандарта ссылочному международному стандарту

Обозначение и наименование международного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
ISO 3696:1987 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля	IDT	ГОСТ ISO 3696—2013 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы контроля

УДК 543.34:543.544.5(083.74)(476) МКС 13.060.50 IDT

Ключевые слова: качество воды, растворенные анионы, жидкостная ионообменная хроматография, отбор проб, бромиды, хлориды, фториды, нитраты, нитриты, фосфаты, сульфаты

Ответственный за выпуск *Н. А. Баранов*

Сдано в набор 18.10.2016. Подписано в печать 24.10.2016. Формат бумаги 60×84/8. Бумага офсетная.
Гарнитура Arial. Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,56 Уч.-изд. л. 0,93 Тираж 2 экз. Заказ 1919

Издатель и полиграфическое исполнение:
Научно-производственное республиканское унитарное предприятие
«Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации» (БелГИСС)
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/303 от 22.04.2014
ул. Мележа, 3, комн. 406, 220113, Минск.