

«НПКФ АКВИЛОН»

ФР.1.31.2002.00602

**Методика выполнения измерений
массовой концентрации катионов калия, натрия,
аммония, кальция, магния, стронция в алкогольной
продукции методом ионной хроматографии**

Москва

1 Методика выполнения измерений массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция в алкогольной продукции методом ионной хроматографии разработана Научно-производственной коммерческой фирмой "НПКФ Аквилон" и Сергиево-Посадским Центром стандартизации и метрологии.

2. МВИ аттестована Государственным унитарным предприятием Всероссийский научно-исследовательский институт Метрологической службы (ВНИИМС) Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации и метрологии.

Свидетельство о метрологической аттестации: №. 034-00

3. Регламентированный в МВИ метод ионной хроматографии для определения катионного состава алкогольной продукции может применяться в испытательных лабораториях государственных органов контроля при идентификации и контроле качества и безопасности продукта, производственно-технологических лабораториях предприятий, а также в аккредитованных испытательных лабораториях, выполняющих испытания для целей сертификации.

4. Держателем подлинника является "НПКФ АКВИЛОН"

Настоящая методика не может быть полностью или частично воспроизведена, тиражирована и распространена без разрешения Научно-производственной коммерческой фирмой "Аквилон"

тел./факс (095) 936 43 50; 936 20 74

Методика выполнения измерений массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция в алкогольной продукции методом ионной хроматографии.

1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящая методика выполнения измерений распространяется на водки, водки особые, настойки горькие и слабоградусные горькие, десертные напитки и устанавливает определение массовой концентрации катионов калия, натрия, аммония, кальция, магния, стронция методом ионной хроматографии. Диапазоны измерений массовой концентрации катионов в пробе продукта и границы относительной погрешности измерений представлены в таблице 1.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315-97	Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Общие положения
ГОСТ 12.0.004-90	Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие положения
ГОСТ 12.1.004-91	Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования
ГОСТ 12.2.007.0-75	Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности
ГОСТ 12.4.009-83	Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание
ГОСТ 12.4.021-75	Система стандартов безопасности труда Системы вентиляционные. Общие требования
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия
ГОСТ 4142-77	Кальций азотнокислый 4-водный. Технические условия
ГОСТ 4171-76	Натрий сернокислый. Технические условия
ГОСТ. 4197-74	Натрия сульфат 10-водный. Технические условия
ГОСТ 4198-75	Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия
ГОСТ 4201 -79	Натрий углекислый кислый Технические условия
ГОСТ 4204-77	Кислота серная. Технические условия
ГОСТ 4212-76	Реактивы. Приготовление растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4217-77	Калий азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 4233-77	Натрий хлористый. Технические условия
ГОСТ 4461-77	Кислота азотная. Технические условия
ГОСТ 4463-76	Натрий фтористый. Технические условия
ГОСТ 5363-93	Водка. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ 5964 -93	Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 7328-82	Меры массы общего назначения и образцовые. Технические условия
ГОСТ 11125-84	Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 14262-78	Кислота серная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия
ГОСТ 21400-75	Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-88	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82	Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 28165-89	Приборы и аппараты лабораторные из стекла. Аквадистилляторы. Испарители. Установки ректификационные. Общие технические требования
ГОСТ 29169-91 (ИСО 648-77)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835/1-81)	Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ Р 1.12-99	Государственная система стандартизации. Стандартизация и смежные виды деятельности. Термины и определения
ГОСТ Р 8.563-96	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений
ГОСТ Р 51135-98	Изделия ликероводочные. Правила приемки и методы анализа
ГОСТ Р 51144-98	Продукты винодельческой промышленности. Правила приемки и методы отбора проб
СанПиН 2.3.2.560-96	Санитарные правила и нормы. Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов

3. ОПРЕДЕЛЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

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

4. СУЩНОСТЬ МЕТОДА

Метод основан на ионообменных процессах разделения катионов 1-ой группы (катионов: калия, натрия и аммония) и катионов 2-ой группы (магния, кальция и стронция) на различных хроматографических колонках, заполненных ионообменником соответствующего типа.

Примечание. Одновременное разделение катионов 1-ой и 2-ой групп можно проводить на колонке, заполненной специальным ионообменником

Кондуктометрическое детектирование разделенных анионов выполняют без подавления фоновой электропроводности элюента.

Мешающее влияние органических веществ исключается соответствующей подготовкой проб к измерениям.

5. ДИАПАЗОНЫ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Метод обеспечивает получение результатов измерений массовой концентрации определяемых катионов в продукте в диапазонах измерения и с погрешностями измерений, приведенными в таблице 1, при вероятности $P=0,95$.

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

Анализируемый ион	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм ³	Границы относительной погрешности измерений ($\pm\delta$ %) при $P=0,95$
Калий	0,1÷5,0	20
	св. 5,0	15
Натрий	0,1÷1,0	20
	св. 1,0	15
Аммоний	0,1÷5,0	25
	св. 5,0	10
Кальций	1,0÷20,0	10
Магний	1,0÷4,0	25
	св. 4,0	10
Стронций	1,0÷10,0	20
	св. 10	15

6 ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТИОНОВ АММОНИЯ, КАЛИЯ, НАТРИЯ

6.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

6.1.1 Хроматограф ионный Стайер с кондуктометрическим детектором по ТУ 4321.003.18294344 и следующими метрологическими характеристиками:

- предел детектирования по хлорид-иону, г не более $5 \cdot 10^{-9}$;
- относительное среднее квадратическое отклонение выходного сигнала,%:
 - по площади пиков - не более 3;
 - по высоте - не более 3;
 - по времени удерживания – не более 0,6.

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

Например: ГСО ионов аммония - 5238-90;

ГСО ионов калия - 5220-90;

ГСО ионов натрия – 5229-90.

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

6.1.3 Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, 2 класса точности

6.1.4 Набор гирь Г-2-200 по ГОСТ 7328

6.1.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169 2 класса точности, вместимостью 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0

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

6.1.7 Шприц медицинский, вместимостью 2 см^3

6.1.8 Центрифуга, число оборотов в мин не менее 8000

6.1.9 Колонка разделительная "AQUILINE C1P" (4,6 x 100 мм).

6.1.10 Колонка защитная (предколонка) "AQUILINE C1P" (3 x 8 мм).

6.1.11 Аммоний хлористый по ГОСТ 3773-72, х.ч.

6.1.12 Калий хлористый по ГОСТ 4234-77, х.ч.

6.1.13 Натрий хлористый по ГОСТ 4233-77, х.ч.

6.1.14 Кислота азотная по ГОСТ 11125, ос.ч.

6.1.15 Кислота щавелевая по ГОСТ 5.1173, х.ч.

6.1.16 Спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-72, высший сорт.

6.2 ПОДГОТОВКА К ИЗМЕРЕНИЯМ

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

6.2.1 Приготовление растворов

6.2.1.1. Приготовление элюента для хроматографического разделения катионов аммония, калия, натрия (катионов 1-ой группы) - раствора азотной кислоты концентрации $c(\text{HNO}_3) = 0,004 \text{ моль/дм}^3$.

Приготовление раствора азотной кислоты концентрации $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ моль/дм}^3$: ампулу стандарт-титра 0,1 н азотной кислоты вскрывают и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают и в дальнейшем из него готовят раствор элюента.

Приготовление раствора элюента: 4 см^3 раствора азотной кислоты концентрации $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ моль/дм}^3$ пипеткой переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки бидистиллированной водой. Перед применением раствор элюента фильтруют через фильтр с диаметром пор $0,45 \text{ мкм}$ и дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин.

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

6.2.1.2 Приготовление градуировочных растворов.

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

6.2.2 Подготовка хроматографа к работе

6.2.2.1 Установку, включение и подготовку хроматографа к работе выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации.

Устанавливают последовательно колонки: защитную (предколону) "AQUILINE C1P" ($3 \times 8 \text{ мм}$) и разделительную "AQUILINE C1 P" ($4,6 \times 100 \text{ мм}$). Разделительную колонку подготавливают к работе в соответствии с паспортом на нее.

6.2.2.2 Условия хроматографического разделения катионов 1-ой группы
Скорость элюирования на колонке "AQUILINE C1P" (4,6 x 100 мм) -1,1 см³/мин.
Объем петлевого дозатора 50-100 мкл.

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

Таблица 2 Ориентировочные значения времени удерживания

Разделяемые катионы	Время удерживания катионов, мин
Аммоний	13,8±20с
Калий	10,9±16с
Натрий	8,4±12с

6.2.3 Контроль разрешающей способности разделительной колонки

6.2.3.1 Колонку, установленную в хроматограф, оценивают по значению показателя разрешения (Rs) пиков катионов калия (1) и аммония (2) в градуировочном растворе № 6, приготовленного в соответствии с обязательным приложением А.

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

В петлевой дозатор хроматографа, выведенного на рабочий режим в соответствии с руководством по эксплуатации, при помощи шприца, промытого 3-х кратным объемом градуировочного раствора № 6, вводят не менее трех объемов петлевого дозатора градуировочного раствора № 6. Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД).

6.2.3.3 Разрешение (Rs) определяют по формуле:

$$Rs = 2(t'_{R2} - t'_{R1}) / (W_2 + W_1) \quad (1),$$

где t'_{R} - приведенные времена удерживания катионов, мин:

калия - (t'_{R1}) и аммония - (t'_{R2}),

W_2, W_1 - ширина пиков (при основании), мин соответствующих калия -(W_1) и аммония (W_2)

6.2.3.4 Приведенное время удерживания соответствующего катиона определяется как:

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

где t_R - абсолютное время удерживания компонента, мин;

t_0 - время элюирования не удерживаемого компонента (мертвый объем), мин.

6.2.3.5 По результатам двух параллельных измерений рассчитывают среднее значение $Rs_{(n,n+1)}$ пары критически разделяемых катионов для установленной колонки

Колонка считается удовлетворительной при значениях $Rs_{(n,n+1)} > 1,5$.

При расчете разрешения используют систему сбора и обработки хроматографической информации.

6.2.3.6 Контроль стабильности работы разделительной колонки в процессе эксплуатации проводится не реже чем 1 раз в 2 недели.

6.2.4 Установление градуировочной характеристики

6.2.4.1 Градуировочная зависимость описывается уравнением:

$$y=K_1X+K_0 \quad (3)$$

Процедуры градуировки хроматографа с установленной разделительной колонкой выполняют в соответствии с руководством по эксплуатации и руководством пользователя программным обеспечением.

6.2.4.2 Градуировку детектора проводят в условиях выполнения измерений.

температура окружающего воздуха, °C 25 ± 5 ;

атмосферное давление, мм рт. ст..... 760 ± 30 ;

относительная влажность воздуха, %..... 65 ± 15 ;

частота питающей сети, Гц..... $50 \pm 0,5$;

напряжение питания в сети, В..... 220 ± 10 .

6.2.4.3 Градуировку хроматографа выполняют по градуировочным растворам

№№ 1-6. Измерения выполняют последовательно для каждого градуировочного раствора, начиная с раствора № 1. Катионы 1-ой группы идентифицируют по временам удерживания (таблица 2).

Поворачивают кран ввода пробы в положение LOAD (ЗАГРУЗКА).

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

Промывают петлевой дозатор градуировочным раствором № 1, вводя шприцем $0,3-0,5 \text{ см}^3$ раствора.

Набирают градуировочный раствор № 1 в шприц и вводят в петлевой дозатор хроматографа не менее трех объемов дозатора.

Поворачивают кран ввода пробы в положение INJECT (ВВОД), при этом автоматически запускается программа сбора и обработки хроматографической информации. Анионы идентифицируют по абсолютным временам удерживания (таблица 2).

Операции по 6.2.4.3 повторяют для каждого градуировочного раствора №№ 2-6 (приложение А).

6.2.4.4 Градуировку во всем диапазоне массовых концентраций проводят не реже 1 раза в квартал, а также при использовании новой партии реактивов, замене колонок и после ремонта хроматографа.

6.2.4.5 Проверку градуировочной характеристики по одному из градуировочных растворов №№ 2-5 выполняют перед началом работ. В случае обнаружения отклонения результатов измерения массовой концентрации ионов в градуировочных растворах более, чем на 15% и/или изменения времен удерживания более, чем на 3,5% для любого из анализируемых катионов проводят повторную градуировку хроматографа во всем диапазоне измерений.

6.3 ОТБОР ПРОБ

Отбор, консервацию и хранение проб проводят в соответствии с ГОСТ 5363 (водки), ГОСТ 5964 (спирт), ГОСТ Р 51144 (вина), ГОСТ 4828 (изделия ликероводочные).

При отборе проб составляется акт отбора по установленной форме.

6.4 ПОДГОТОВКА ПРОБ

6.4.1 Пробу продукта, подлежащую идентификации, подвергают хроматографическому разделению после предварительной подготовки.

6.4.2 При наличии видимых взвешенных частиц или осадка пробу продукта центрифугируют при 8000 об/мин в течение 15 мин или трижды фильтруют через фильтры с диаметром пор 0,45 мкм, при отсутствии осадка или взвешенных частиц 6.3.1.1 исключают из подготовки проб.

6.4.3 Пробу продукта объемом 10 см³ пипеткой вносят в мерную колбу, вместимостью 50 см³ и доводят до метки бидистиллированной водой.

6.4.4 Пробу подготовленную по 6.4.3 вводят в петлевой дозатор хроматографа шприцем и выполняют операции по 6.5.

Хроматографическое разделение каждой пробы повторяют не менее 2-х раз.

6.4.5 По результатам предварительных измерений пробы, подготовленной по 6.4.3 оценивают состав и максимальные концентрации анализируемых катионов в пробе продукта.

6.4.6 Результаты первичного хроматографического разделения являются основанием для принятия решения о необходимой степени разведения пробы продукта для измерения массовой концентрации анализируемых катионов.

При содержании в подготовленной пробе какого-либо измеряемого катиона выше верхнего предела диапазона измерений, регламентированного в табл.1, пробу разбавляют до требуемого уровня массовой концентрации бидистиллированной водой; при содержании ниже нижнего предела диапазона измерений операцию подготовки пробы по 6.4.3 исключают.

6.5 ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

6.5.1 Шприц для ввода пробы в хроматограф промывают 3-х кратным объемом пробы, подготовленной к хроматографическому разделению по 6.4. Измерения проводят на двух параллельных пробах продукта.

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

6.5.3 Пробу продукта, подготовленную для хроматографического разделения по 6.4.3, набирают в шприц и вводят в петлевой дозатор хроматографа.

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

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

6.6 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

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

6.7 НОРМАТИВЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ

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

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

Таблица 3 Значения нормативов оперативного контроля

Наименование катиона	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм ³	Нормативы оперативного контроля, % (P=0,95)	
		Сходимость, d _{отн}	Воспроизводимость, D _{отн}
Калий	0,1÷5,0	14	24
	св 5,0	12	18
Натрий	0,1÷1,0	16	24
	св. 1,0	14	18
Аммоний	0,1÷5,0	15	30
	св. 5,0	10	13

Наименование катиона	Диапазон измерения массовой концентрации, мг/дм ³	Нормативы оперативного контроля, % (P=0,95)	
		Сходимость, d _{отн}	Воспроизводимость, D _{отн}
Кальций	1,0÷20,0	12	13
Магний	1,0÷4,0	12	30
	св. 4,0	10	13
Стронций	1,0÷10,0	12	24
	св. 10	10	18

6.8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

За окончательный результат измерений принимают среднее арифметическое значение $\bar{X}_{\text{ср}}$ мг/дм³ из результатов двух параллельных измерений. Результаты измерений массовой концентрации анализируемых катионов в продукте представляют в виде:

$$(\bar{X}_{\text{ср}} \pm \Delta) \text{ мг/дм}^3,$$

где: $\bar{X}_{\text{ср}}$ - результат измерений, мг/дм³

Δ - границы абсолютной погрешности измерений, мг/дм³

Значение Δ рассчитывают по формуле: $\Delta = \delta \times \bar{X}_{\text{ср}} / 100$, (4)

где δ - относительная погрешность измерений массовой концентрации анализируемого катиона, приведенны в таблице 1.

6.9 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ (ПОГРЕШНОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ

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

7. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КАТИОНОВ КАЛЬЦИЯ, МАГНИЯ, СТРОНЦИЯ

7.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ОБОРУДОВАНИЕ, РЕАКТИВЫ

7.1.1 Хроматограф жидкостный утвержденного типа по 6.1.1

7.1.2 Государственные стандартные образцы (ГСО) состава водных растворов катионов магния, кальция, стронция с аттестованными значениями массовой концентрации ионов 1,0 г/дм³ и относительной погрешностью не более 1% (при P=0,95).

Например: ГСО ионов магния - 5225-90;

ГСО ионов кальция - 5221-90;

ГСО ионов стронция - 5235-90.

Допускается применение других ГСО определяемых ионов с метрологическими характеристиками не хуже указанных. При отсутствии ГСО допускается использование

градуировочных растворов, приготовленных в соответствии с обязательным приложением А.

7.1.3 Средства измерений, оборудование, реактивы по 6.1.3 –6.1.8

7.1.4 Колонка разделительная "AQUILINE C2" (4,6 x 50 мм).

7.1.5 Колонка защитная (предколонка) "AQUILINE C2" (3 x 8 мм).

7.1.6 Реактивы по 6.1.14-6.1.16

7.1.7 Кальций азотнокислый 4-водный, ГОСТ 4142-77, х.ч.

7.1.8 Магний сернокислый, ГОСТ 4523-77, х.ч.

7.1.9 Стронций азотнокислый, ГОСТ 5429-74, ч.д.а.

7.2 ПОДГОТОВКА ИЗМЕРЕНИЯМ

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

7.2.1 Приготовление растворов

7.2.1.1 Приготовление элюента для хроматографического разделения катионов кальция, магния, стронция (далее по тексту катионов 2-ой группы) – раствора, содержащего щавелевую кислоту концентрации $c(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4) = 0,004 \text{ моль/дм}^3$ и этилендиамин концентрации $c(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2) = 0,004 \text{ моль/дм}^3$. В мерной колбе вместимостью 1000 см^3 в небольшом количестве бидистиллированной воды растворяют 0,504 г щавелевой кислоты, после чего в той же колбе растворяют 0,232 г этилендиамина. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивают. Приготовленный раствор перед применением фильтруют через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и дегазируют, подключая емкость с элюентом к водоструйному насосу на 15 мин.

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

7.2.1.2 Приготовление градуировочных растворов.

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

7.2.2 Подготовка хроматографа к работе.

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

7.2.3 Условия хроматографического разделения катионов 2-ой группы.

Скорость элюирования элюентом, приготовленным по 6.2.1.1 на колонке "AQUILINE C2" (4,6 x 50 мм) - 1,5 см³/мин. Объем петлевого дозатора 50-100 мкл.

Таблица 4 - Ориентировочные значения времени удерживания катионов 2-ой группы

Разделяемые катионы	Время удерживания катионов, мин
Магний	2,7±4с
Кальций	4,9±7с
Стронций	9,1±13с

7.2.3 Контроль разрешающей способности разделительной колонки

7.2.3.1 Колонку, установленную в хроматограф, оценивают по значению показателя разрешения (Rs) пиков катионов магния (1) и кальция (2) в градуировочном растворе № 6, приготовленного в соответствии с обязательным приложением А.

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

7.2.3.3 Выполняют операции по 6.2.3.2

7.2.3.4 Разрешение (Rs) определяют по формуле:

$$Rs = 2(t'_{R2} - t'_{R1}) / (W_2 + W_1)$$

где t'_{R} - приведенные времена удерживания катионов, мин:

магния- (t'_{R1}) и кальция- (t'_{R2}),

W_2, W_1 - ширина пиков (при основании), мин соответствующих магнию- (W_1) и кальцию (W_2)

Приведенное время удерживания соответствующего катиона рассчитывают по 6.2.3.4

7.2.3.5 Среднее значение $Rs_{(n,n+1)}$ пары критически разделяемых катионов для установленной колонки рассчитывают по результатам двух параллельных измерений

Колонка считается удовлетворительной при значениях $Rs_{n,n+1} > 1,5$.

7.2.3.6 Контроль стабильности работы разделительной колонки по 6.2.3.6

7.2.4 Установление градуировочной характеристики

7.2.4.1 Процедуры градуировки хроматографа выполняют аналогично 6.2.4.1-6.2.4.3. Катионы 2-ой группы идентифицируют по временам удерживания (таблица 4).

7.3 ОТБОР ПРОБ

Отбор проб выполняют по 6.3

7.4 ПОДГОТОВКА ПРОБ

Пробу продукта готовят к хроматографическому разделению по 6.4

7.5 ПРОВЕДЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

Операции измерений выполняют по 6.5

7.6 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ по 6.6

7.7 НОРМАТИВЫ ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ по 6.7

7.8 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ по 6.8

7.9 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ (ПОГРЕШНОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ по 6.9

8. ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ

Выполнение измерений и обработку результатов должен проводить инженер-химик, техник или лаборант не ниже 4-го разряда по ГОСТ 12.0.004, имеющий высшее или специальное образование, опыт работы в химической лаборатории, прошедший специальное обучение, изучивший нормативную документацию на хроматограф.

9. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами. Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019 . Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения. Помещение должно быть оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(Обязательное)

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНЫХ РАСТВОРОВ КАТИОНОВ

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

В мерную колбу, вместимостью 50 см^3 пипеткой переносят по 5 см^3 раствора ГСО соответствующих ионов. Содержимое колбы доводят до метки бидистиллированной водой. Раствор смеси ионов хранят в полиэтиленовой емкости. Срок хранения - 3 мес.

Массовая концентрация катионов в основном растворе:

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

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2 %.

1.2 Приготовление градуировочных растворов (№№ 1-6) с массовой концентрацией катионов, мг/дм^3 : 0,1 (N 1); 0,5 (N 2); 1,0 (N 3); 5,0 (N 4); 10,0 (N 5); и 20,0 (N 6).

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

1.2.1 Приготовление градуировочного раствора N 6:
 10 см^3 основного раствора, приготовленного по 1.1, пипеткой, вместимостью 10 см^3 переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе N 6:

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

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2,2 %.

1.2.2 Приготовление градуировочного раствора N 5:

5 см³ основного градуировочного раствора концентрации катионов 100мг/дм³ (п.1.1) пипеткой, вместимостью 5 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе N 5:

аммоний	10	мг/дм ³
калий	10	мг/дм ³
натрий	10	мг/дм ³
магний	10	мг/дм ³
кальций	10	мг/дм ³
стронций	10	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2,4 %.

1.2.3 Приготовление градуировочного раствора N 4:

25 см³ градуировочного раствора концентрации катионов 10,0 мг/дм³ (раствор N 5) пипеткой, вместимостью 25 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе N 4:

аммоний	5 мг/дм ³
калий	5 мг/дм ³
натрий	5 мг/дм ³
магний	5 мг/дм ³
кальций	5 мг/дм ³
стронций	5 мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2,6 %.

1.2.4 Приготовление градуировочного раствора N 3:

5 см³ градуировочного раствора концентрации катионов 10,0мг/дм³ (раствор N 5) пипеткой вместимостью 5 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе N 3:

аммоний	1,0	мг/дм ³
калий	1,0	мг/дм ³
натрий	1,0	мг/дм ³
магний	1,0	мг/дм ³
кальций	1,0	мг/дм ³
стронций	1,0	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 2,8 %.

1.2.5 Приготовление градуировочного раствора N 2:

5 см³ градуировочного раствора с концентрацией катионов 10,0мг/дм³ (раствор N 5) пипеткой, вместимостью 5 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе N 2:

аммоний	0,5	мг/дм ³
калий	0,5	мг/дм ³
натрий	0,5	мг/дм ³
магний	0,5	мг/дм ³
кальций	0,5	мг/дм ³
стронций	0,5	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 3 %.

1.2.6 Приготовление градуировочного раствора N 1:

1 см³ градуировочного раствора концентрации катионов 10,0мг/дм³ (раствор N 5) пипеткой, вместимостью 1 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой.

Массовая концентрация катионов в градуировочном растворе N 1:

аммоний	0,1	мг/дм ³
калий	0,1	мг/дм ³
натрий	0,1	мг/дм ³
магний	0,1	мг/дм ³
кальций	0,1	мг/дм ³
стронций	0,1	мг/дм ³

Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации перечисленных анионов в растворе не более 3,2 %.

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

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

2.1 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации ионов аммония 1,00 г/дм³.

Хлористый аммоний высушивают при температуре 105 °С до постоянного веса. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли 2,9670 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 см³, тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

2.2 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации ионов натрия 1,00г/дм³.

Хлористый натрий прокаливают при 500 °С до постоянного веса. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли 2,5420 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 см³, тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

2.3 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации ионов калия 1,00г/дм³.

Хлористый калий прокаливают при температуре 500 °С до постоянного веса. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли 1,9070 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 см³, тщательно обмывая стенки воронки дистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

2.4 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации ионов магния 1,00г/дм³.

Навеску соли MgSO₄ × 7 H₂O массой 10,140 г вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 см³, тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки бидистиллированной водой.

2.5 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации ионов кальция $1,00\text{г/дм}^3$.

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

2.6 Приготовление аттестованного раствора массовой концентрации ионов стронция $1,00\text{г/дм}^3$.

Нитрат стронция высушивают при 110°C до постоянного веса. Соль охлаждают в эксикаторе. Навеску соли $2,0500\text{ г}$ вносят через воронку в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 , тщательно обмывая стенки воронки бидистиллированной водой. После растворения навески объем раствора доводят до метки.

Аттестованные растворы катионов хранят в полиэтиленовой посуде. Срок хранения - 1 год.

2.7 Приготовление аттестованных растворов смеси катионов

2.7.1 Приготовление основного аттестованного раствора смеси катионов с концентрацией 100мг/дм

Раствор готовят аналогично п.1 настоящего приложения из индивидуальных аттестованных растворов катионов, приготовленных по 2.1-2.6 приложения А.

2.7.2 Приготовление аттестованных градуировочных растворов №№1-6.

Аттестованные градуировочные растворы №№1-6 смеси катионов с массовой концентрацией катионов, мг/дм^3 : $0,1$ (N 1); $0,5$ (N 2); $1,0$ (N 3); $5,0$ (N 4); $10,0$ (N 5); и $20,0$ (N 6) готовят согласно 1-2-1-1.2.6 приложения А.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(обязательное)
КОНТРОЛЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОГРЕШНОСТИ
РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Б.1 Контроль сходимости

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

Сходимость результатов признают удовлетворительной, если

$$|X_1 - X_2| \leq 0,01 d \cdot \bar{X},$$

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

Б.2 Контроль воспроизводимости

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

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

$\bar{\bar{X}}$ - среднее арифметическое значение результатов измерений $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$.

Воспроизводимость результатов измерений признают удовлетворительной, если $|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq 0,01 D \times \bar{\bar{X}}$, где X_1 и X_2 среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в разных лабораториях либо в одной лаборатории, но в разных условиях,

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

В.2.2 Периодичность контроля воспроизводимости устанавливается самой лабораторией с учетом фактического состояния работ, но не реже 1 раза в месяц для резуль-

татов измерений, полученных одной лабораторией, но разных условиях, и не реже 1 раз в квартал для результатов измерений, полученных в разных лабораториях.

Б.3 Контроль погрешности результатов измерений

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

Б.3.1.1 Образцами для контроля погрешности являются Государственные стандартные образцы состава ионов элементов либо комплект ГСО 7818-2000 (4 образца) состава спирта этилового и водки.

Контроль погрешности с применением образцов для контроля состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения массовой концентрации элемента в образце для контроля - X и аттестованным значением массовой концентрации - C , с нормативом оперативного контроля точности - K .

При $P=0,95$ $K=\Delta$.

Точность контрольного измерения признают удовлетворительной, если:

$$K_k = |X - C| \leq K,$$

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

Значения δ приведены в таблице 3.

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

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

Б.3.2. Контроль погрешности с использованием метода добавок

Б.3.2.1 Метод оперативного контроля погрешности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения содержания элемента в пробе продукции с известной добавкой - X' , в пробе продукции без добавки - X и значения добавки - C , с нормативом оперативного контроля погрешности K_d .

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

Отобранную пробу делят на две равные части, первую из которых анализируют в соответствии с методикой. Во вторую часть вводят добавку аттестованного раствора иона определяемого элемента, а затем анализируют в соответствии с методикой. Величина добавки должна составлять (50-150)% от содержания определяемого элемента в пробе и должна выбираться в этом интервале таким образом, чтобы результат анализа с добавкой не выходил за верхний предел диапазона измерений анализируемого элемента с учетом погрешности измерений (таблица 1).

Норматив оперативного контроля погрешности рассчитывают по формулам:

при проведении внутрилабораторного контроля ($P=0,90$)

$$K_{\text{д}} = 0,84 \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

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

$$K_{\text{д}} = \sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta \bar{x})^2}, \text{ мг/дм}^3$$

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

$$\Delta \bar{x} = 0,01 \times \delta_{\bar{x}} \times \bar{X}_1 \quad (\bar{X}_1 - \text{содержание элемента в пробе});$$

$$\Delta x' = 0,01 \times \delta_{x'} \times X_2^1 \quad (X_2^1 - \text{содержание элемента в пробе с добавкой}).$$

Значения $\delta_{\bar{x}}$ ($\delta_{x'}$) приведены в табл. 1.

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

$$K_{\text{к}} = | \bar{X}_2 - \bar{X}_1 - C | \leq K_{\text{д}}$$

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

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