МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 13368-2— 2016

УДОБРЕНИЯ

Определение хелатообразователей методом ионной хроматографии

Часть 2

Определение железа, хелатированного *o,o*-EDDHA, *o,o*-EDDHMA и HBED, методом ионной парной хроматографии

(EN 13368-2:2012, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2016

Предисловие

Цели, основные принципы и основной порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены в 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 Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт стандартизации, материалов и технологий» (ФГУП «ВНИИ СМТ») на основе собственного перевода на русский язык англоязычной версии указанного в пункте 5 европейского регионального стандарта

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 527 «Химия»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 20 апреля 2016 г. № 87–П)

За принятие 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
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт
Таджикистан		Таджикстандарт
Узбекистан		Узстандарт

4 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 сентября 2016 г. № 1226–ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 13368-2—2016 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 марта 2017 г.

5 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 13368-2:2012 «Удобрения. Определение хелатообразователей в удобрениях методом ионной хроматографии. Часть 2. Определение содержания железа, хелатированного *o,o*-EDDHA, *o,o*-EDDHMA и HBED, методом ионной парной хроматографии» («Fertilizers – Determination of chelating agents in fertilizers by ion chromatography – Part 2: Determination of the Fe chelated by *o,o*- EDDHA, *o,o*-EDDHMA and HBED by ion pair chromatography», IDT).

Европейский региональный стандарт разработан Европейским комитетом по стандартизации CEN/TC 260 «Удобрения и известковые материалы».

При применении настоящего стандарта рекомендуется использовать вместо ссылочных европейских региональных стандартов соответствующие им межгосударственные стандарты, сведения о которых приведены в дополнительном

приложении ДА

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет (www.gost.ru)

© Стандартинформ, 2016

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения
2 Нормативные ссылки
3 Термины и определения
4 Сущность метода
5 Влияющие факторы
6 Реактивы
7 Аппаратура
8 Отбор и подготовка проб
9 Проведение анализа
9.1 Приготовление раствора образца
9.2 Приготовление градуировочных растворов
9.3 Хроматографический анализ
10 Обработка результатов (железо в хелатах железа)
10.1 Железо, хелатированное [*o,o*] EDDHA или [*o,o*] EDDHMA
10.2 Железо, хелатированное HBED
11 Прецизионность
11.1 Межлабораторные испытания
11.2 Повторяемость
11.3 Воспроизводимость
12 Протокол испытаний
Приложение А (справочное) Статистические результаты межлабораторных испытаний
Приложение В (справочное) Основной метод определения титриметрической чистоты хелатообразователей при использовании фотометрического автоматического титратора

Приложение С (справочное) Полные наименования хелатообразователей .....

Приложение ДА (справочное) Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов межгосударственным стандартам .....

Библиография .....

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

УДОБРЕНИЯ

Определение хелатообразователей методом ионной хроматографии

Часть 2

Определение содержания железа, хелатированного *o,o*-EDDHA, *o,o*-EDDHMA и HBED, методом ионной парной хроматографии

Fertilizers. Determination of chelating agents in fertilizers by ion chromatography. Part 2. Determination of the Fe chelated by *o,o*- EDDHA, *o,o*-EDDHMA and HBED by ion pair chromatography

Дата введения — 2017 — 03 — 01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод хроматографического определения железа, хелатированного каждым отдельным орто(гидрокси)-орто(гидрокси) изомером хелатообразователей [*o,o*] EDDHA, [*o,o*] EDDHMA и HBED в удобрениях, содержащих одно или более этих веществ, за исключением смеси [*o,o*] EDDHMA и HBED. Метод позволяет идентифицировать и определить общее содержание водорастворимой части хелатов железа этих хелатообразователей. С помощью данного метода невозможно определить свободную форму хелатообразователей.

Данный метод применим к ЕС удобрениям, на которые распространяется Правило (ЕС) № 2003/2003 [4]. Он применим для определения массовой доли металла, хелатированного не менее чем на 0,625 %.

Издание официальное

Примечания:

1 Вещества EDDHA (этилендиамин-N,N'-ди[(гидроксифенил) уксусная кислота] и EDDHMA (этилендиамин-*N,N'*-ди[(гидроксиметилфенил) уксусная кислота] существуют в нескольких различных изомерных формах. Позиционные изомеры для гидроксильных или метильных групп (в орто-, мета- и парапозициях) такие же, как и стереоизомеры (мезо- и dl-рацемические формы). Как мезо-, так и dl-рацемические формы орто, орто-EDDHA и орто, орто-EDDHMA являются позиционными изомерами EDDHMA по отношению к гидроксильным группам. Так как пара-, мета- и ортометил позиционные изомеры EDDHMA, показывают одинаковую стабильность, они могут быть сгруппированы: в методе, описанном здесь, пара-, мета- и ортометил позиционные изомеры [*o,o*] EDDHMA рассматриваются вместе. HBED (N,N'-бис(2-гидроксибензил)-этилендиамин-N,N'-диуксусная кислота) не существует в изомерных формах.

2 В настоящее время, аналитически чистые стандартные растворы существуют только для орто, орто-EDDHA, орто, орто-EDDHMA и HBED. Остальные вещества недоступны, как стандартные растворы, влияние их возможного присутствия в образцах (в отношении чувствительности и селективности данного метода) не изучено.

3 Мезо- и dl-рацемические формы [*o,o*] EDDHA и [*o,o*] EDDHMA данным методом могут быть определены раздельно.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа. Для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все изменения и поправки).

EN 12944-1:1999 Fertilizers and liming materials and soil improvers – Vocabulary – Part 1: General terms (Удобрения, известковые материалы и улучшители почвы. Словарь. Часть 1. Основные термины)

EN 12944-2:1999 Fertilizers and liming materials and soil improvers – Vocabulary – Part 2: General terms (Удобрения, известковые материалы и улучшители почвы. Словарь. Часть 2. Термины, относящиеся к удобрениям)

EN 1482-2:2007 Fertilizers and liming materials — Sampling and sample preparation — Part 2: Sample preparation (Удобрения и известковые материалы. Отбор и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб)

EN ISO 3696:1995 Water for analytical laboratory use – Specification and test methods (ISO 3696:1987) (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по EN 12944-1 и EN 12944-2.

4 Сущность метода

Хелаты железа разделяют и определяют изократически методом ионной парной высокоэффективной жидкостной хроматографии. При добавлении хелата железа (аниона) к полярной жидкости (элюенту), содержащей большой катион, формируется ионная пара. Неполярная твердая фаза (неподвижная фаза) удерживает эту ионную пару. Степень удерживания зависит от размера молекул и кислотности неподвижной фазы. Затем каждый хелат железа дает характерное время удерживания, зависящее от хелатообразователя, отделяющего его от других веществ, присутствующих в образце. Разделение проводят на обратной фазе кварцевой колонки с водным раствором ТВА$^+$ (тетрабутиламмоний) и ацетонитрилом, как элюентом. Определение основано на фотометрии при длине волны 280 нм.

Примечание – Для дополнительной информации см. [5], [6] и [7].

5 Влияющие факторы

Влияющие факторы не обнаружены. Хелаты железа с HBEP, EDDHSA, EDTA, DTPA, CDTA, HEEDTA, *p,p*-EDDHA, *o,p*-EDDHA, так же как и хелатообразователи, не мешают определению так как их отделяют от Fe-[*o,o*] EDDHA, Fe-[*o,o*] EDDHMA или Fe-HBED. Fe-[*o,o*] EDDHA не влияет на определение Fe-[*o,o*] EDDHMA или Fe-HBED. В случаях, когда в одном образце присутствуют Fe-[*o,o*] EDDHMA и Fe-HBED, может произойти перекрывание пиков мезоизомера Fe-[*o,o*] EDDHMA и Fe-HBED в зависимости от используемой колонки. Использование другой колонки того же типа может решить эту проблему.

Примечание – Полные наименования сокращений хелатообразователей, используемых в настоящем стандарте, приведены в приложении С.

6 Реактивы

6.1 Общие требования

Используют реактивы только аналитической степени чистоты. Вода, используемая для приготовления элюентов, стандартных растворов и растворов образцов, должна соответствовать степени чистоты 1 по EN ISO 3696, ее следует дегазировать и очистить от органических примесей. При использовании для приготовления стандартных растворов реактивов с заявленной чистотой *P* менее 99 %, необходимо сделать поправку для получения требуемой концентрации раствора.

Если существует какое-либо сомнение в чистоте стандартного раствора, необходимо ее определить.

Примечание – Для такого определения можно использовать титриметрический метод. Основной метод с использованием автоматического титратора приведен в приложении В. Также может быть использован ручной титратор.

6.2 Натрия гидроксид, раствор *c* (NaOH) = 0,1 моль/дм^3: растворяют в воде 4 г гранулированного NaOH в мерной колбе вместимостью 1 дм^3. Доводят до метки и перемешивают.

Примечание –Следует избегать попадания CO_2 из воздуха. В противном случае растворение хелатообразователей может быть неполным (см. 6.6, 6.7 и 6.8).

6.3 Кислота соляная, раствор *c* (HCl) = 1 моль/дм^3: растворяют 88 см^3 соляной кислоты (35 % HCl) в 1000 см^3 воды.

6.4 Кислота соляная, раствор *c* (HCl) = 0,1 моль/дм^3: растворяют 50 см^3 соляной кислоты (6.3) в 500 см^3 воды.

6.5 Железа нитрат, раствор ρ (Fe) = 100 мг/дм^3: растворяют 0,7594 г нонагидрата нитрата железа [$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$] в 100 см^3 воды. Проверяют (например, с помощью AAS), что концентрация Fe в данном растворе – (1050 ± 30) мг/дм^3.

Примечание – Учитывая, что $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ способен поглощать влагу, его добавляют в раствор с известной концентрацией.

6.6 Fe-[*o,o*] EDDHA, раствор ρ (Fe) = 100 мг/дм^3: растворяют 0,3221 г (см. 6.1) этилендиамин-*N,N'*-ди[(орто-гидроксифенил) уксусной кислоты] в 350 см^3 воды и 27 см^3 NaOH (6.2) в лабораторном стакане вместимостью 500 см^3. Добавляют 50 см^3 раствора железа нитрата (6.5) к раствору хелатообразователей и перемешивают в течение 5 мин.

Доводят уровень pH раствора до 7,0, используя раствор натрия гидроксида (6.2). Оставляют раствор на ночь в темноте, чтобы произошло осаждение избытка железа в виде оксида. Фильтруют количественно через бумажный фильтр и доводят до объема 500 см^3 в мерной колбе водой. Стандартный раствор, полученный данным путем, можно хранить в темноте один год.

6.7 Fe-[**o,o**] EDDHMA, раствор ρ (Fe) = 100 мг/дм^3: растворяют 0,3471 г (см. 6.1) этилендиамин-N,N'-ди[(орто-гидрокси-пара-метилфенил) уксусной кислоты] в 350 см^3 воды и 27 см^3 натрия гидроксида (6.2) в лабораторном стакане вместимостью 500 см^3. Добавляют 50 см^3 раствора железа нитрата (6.5) к раствору хелатообразователей и перемешивают в течение 5 мин.

Доводят уровень pH раствора до 7,0, используя раствор натрия гидроксида (6.2). Оставляют раствор на ночь в темноте, чтобы произошло осаждение избытка железа в виде оксида. Фильтруют количественно через бумажный фильтр и доводят до объема 500 см^3 в мерной колбе водой. Стандартный раствор, полученный данным путем, можно хранить в темноте один год.

6.8 Fe-HBED, раствор ρ (Fe) = 100 мг/дм^3: растворяют 0,3471 г (см. 6.1) N,N'-бис(2-гидроксибензил)-этилендиамин-N,N'-диуксусной кислоты (HEBD) или 0,3797 г HBED·HCl, если его используют, в 350 см^3 воды и 27 см^3 натрия гидроксида (6.2) в лабораторном стакане вместимостью 500 см^3. Добавляют 50 см^3 раствора железа нитрата (6.5) к раствору хелатообразователей и перемешивают в течение 5 мин.

Доводят уровень pH раствора до 5,0, используя раствор соляной кислоты (6.4) или раствор натрия гидроксида (6.2). Оставляют раствор на ночь в темноте, чтобы произошло осаждение избытка железа в виде оксида. Фильтруют количественно через бумажный фильтр и доводят до объема 500 см^3 в мерной колбе водой. Стандартный раствор, полученный данным путем, можно хранить в темноте один год.

6.9 Элюент для определения

а) Добавляют 20 см^3 TBAOH (массовая доля 40 % раствора гидроксида тетрабутиламмония в воде) к 600 см^3 воды. Доводят уровень pH до 6,0 раствором соляной кислоты (6.3 и 6.4). Добавляют 300 см^3 ацетонитрила (степень чистоты для HPLC) и доводят водой до метки в мерной колбе вместимостью 1 дм^3. Фильтруют с

помощью мембранного фильтра [7.4, перечисление b)] пористостью 0,2 мкм и дегазируют.

Примечание – Можно использовать TBACl или TBABr, при условии что pH доведут до 6,0 раствором NaOH или HCl.

7 Аппаратура

Используют обычное лабораторное оборудование, посуду и следующее:

7.1 Магнитная мешалка с магнитами.

7.2 Хроматограф, оборудованный:

a) изократическим насосом, доставляющим элюент (5.8) при скорости потока 1,5 $см^3$/мин;

b) нагнетательным клапаном с петлевым дозатором 50 $мм^3$;

c) колонкой C18; внутренний диаметр: 3,9 мм; длина колонки: 150 мм; dp = 5 мкм [1)];

d) защитной колонкой C18 (рекомендуется использовать);

e) UV/VIS-детектором с фильтром 280 нм;

f) интегратором.

7.3 Весы, способные взвешивать с точностью до 0,1 мг.

7.4 Мембранный фильтр, включающий:

a) микромембранные фильтры, стойкие к водным растворам, пористостью 0,45 мкм;

b) микромембранные фильтры, стойкие к органическим растворам (например, микромембранные фильтры из полиамида 66), пористостью 0,2 мкм.

[1)] Колонка SYMMETRY™ C18, производства WATERS каталожный №WAT054205, или эквивалентная, являются примерами подходящей продукции, доступной на коммерческой основе. Данная информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не свидетельствует о поддержке CEN данного продукта.

8 Отбор и подготовка проб

Отбор пробы не является частью метода, установленного в настоящем стандарте. Рекомендованный метод отбора пробы приведен в [1].

Подготовку пробы проводят в соответствии с EN 1482-2.

Для измельчения образца с высоким содержанием хелатообразователей не рекомендуется использовать высокоскоростную лабораторную дробилку. Удобнее использовать ступку для измельчения образца до размера частиц менее чем 1 мм.

9 Проведение анализа

9.1 Приготовление раствора образца

Взвешивают с точностью до 0,1 мг 200 мг хелата железа в стакане вместимостью 250 см^3. Добавляют 200 см^3 воды. Перемешивают в магнитной мешалке в течение 30 мин. Доводят до метки в мерной колбе вместимостью 100 см^3 водой и перемешивают.

Для образцов с содержанием хелатированного железа более 6 % используют мерную колбу вместимостью 500 см^3.

Жидкие образцы взвешивают в количестве, равном 200 г твердых образцов.

9.2 Приготовление градуировочных растворов

Отбирают пипеткой объем стандартного раствора Fe-[*o,o*] EDDHA (6.6) или Fe-[*o,o*] EDDHMA (6.7) или Fe-HBED (6.8) *V* (см^3) (см. таблицу 1) в шесть мерных колб вместимостью 100 см^3. Доводят до метки водой и перемешивают.

Таблица 1 — Состав градуировочных растворов

Раствор	*V*, см^3	Концентрация Fe в рацемическом хелате, мг/дм^3	Концентрация Fe в мезохелате, мг/дм^3	Концентрация общего Fe в хелате, мг/дм^3
1	5	2,5	2,5	5,0

Окончание таблицы 1

Раствор	*V*, см³	Концентрация Fe в рацемическом хелате, мг/дм³	Концентрация Fe в мезохелате, мг/дм³	Концентрация общего Fe в хелате, мг/дм³
2	10	5,0	5,0	10,0
3	20	10,0	10,0	20,0
4	30	15,0	15,0	30,0
5	40	20,0	20,0	40,0
6	50	25,0	25,0	50,0

Примечания

1 Т. к. стандартные растворы хелатов должны содержать 50 % *мезо-* и 50 % dl-рацемических оптических изомеров, концентрацию общего хелата железа рассчитывают как сумму концентраций, представленных в таблице 1.

2 Т. к. HBED не имеет оптических изомеров, используют его полные концентрации.

9.3 Хроматографический анализ

Непосредственно перед впрыском все растворы должны быть отфильтрованы с помощью мембранного фильтра [7.4, перечисление а)] пористостью 0,45 мкм. Впрыскивают стандартный раствор (8.2) в хроматографическую систему (7.2). Измеряют время удерживания и площади пиков двух изомеров Fe-[*o,o*] EDDHA или Fe-[*o,o*] EDDHMA (мезо- и dl-рацемический) или Fe-HBED для всех растворов. Для каждого соответствующего хелата железа, строят два градуировочных графика со значениями площадей пиков стандартных растворов в зависимости от концентрации железа (мг/дм³) в виде соответствующего изомера хелатообразователя. Для Fe-HBED нужен только один график. См. рисунки 1—4.

Примечания

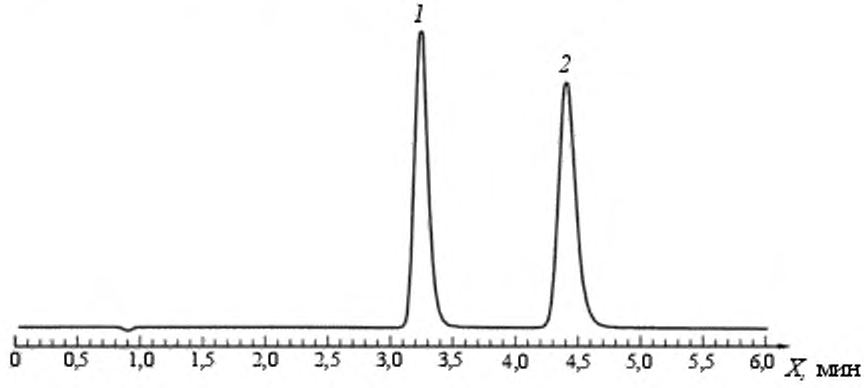
1 См. примечание 1 к 9.2.

2 Статистически значимый отрицательный отрезок прямой может быть вызван

загрязнением колонки осадком оксида железа. В этом случае колонку необходимо заменить или очистить.

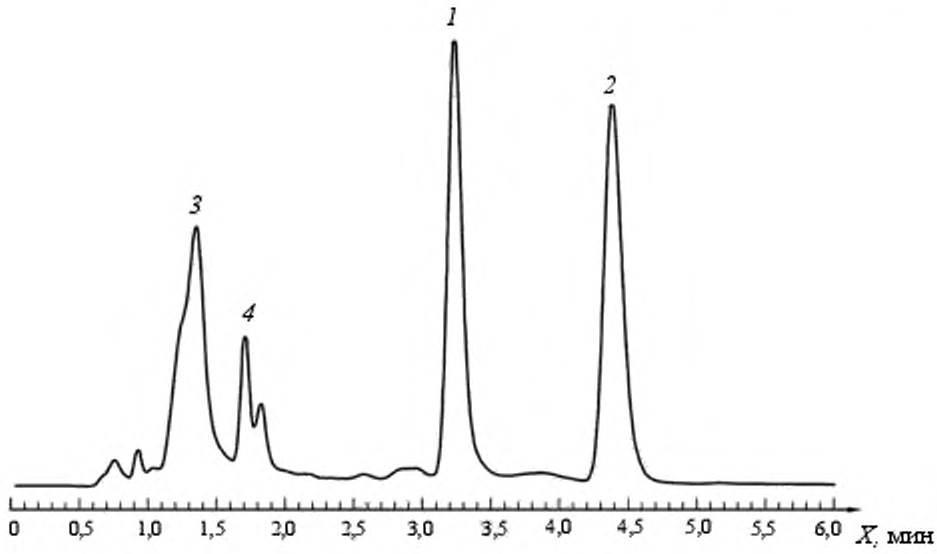
Впрыскивают раствор образца (9.1). Определяют хелатообразователь по времени удерживания полученных пиков (см. рисунки 2, 3, и 4). Измеряют площади пиков изомеров для каждого хелатообразователя. Определяют концентрацию хелатированного железа (мг Fe/дм^3) для каждого оптического изомера, используя соответствующий градуировочный график.

На рисунке 3 представлена типичная хроматограмма промышленного продукта, содержащего Fe-[*o,o*] EDDHMA. Помимо мезо- и dl-рацемических изомеров пара-метил орто-гидроксил Fe-[*o,o*] EDDHMA найдены два других изомера (пики *3* и *4*), относящиеся к другим метил позиционным изомерам. Поскольку они имеют похожую стабильность с пара-метилизомерами (см. примечание 1 в разделе 1), их площадь должна быть добавлена к ближайшей (*1* или *2*) площади пика.



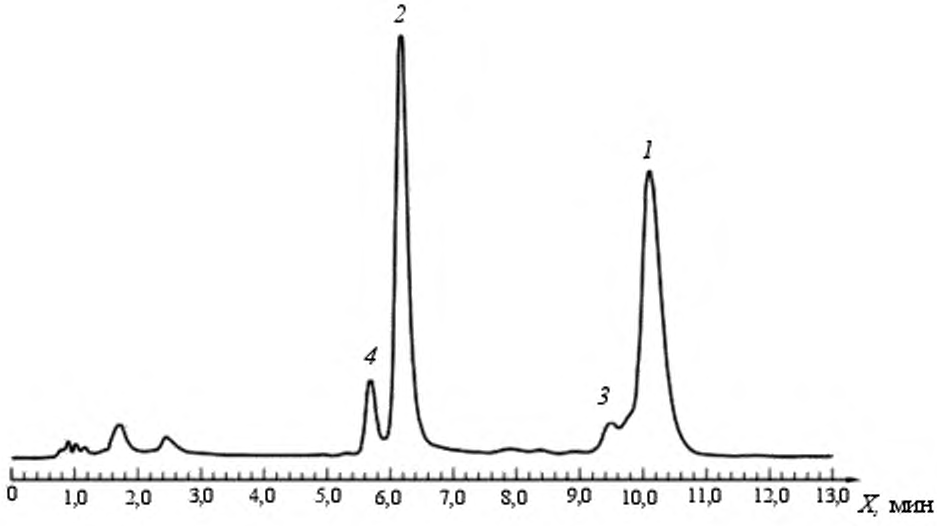
1 – dl-рацемический Fe-[*o,o*] EDDHA; *2* – мезо Fe-[*o,o*] EDDHA; *X* – время, мин

Рисунок 1 – Типичная хроматограмма стандартного раствора Fe-[*o,o*] EDDHA с содержанием железа 25 мг/дм^3/дм^3



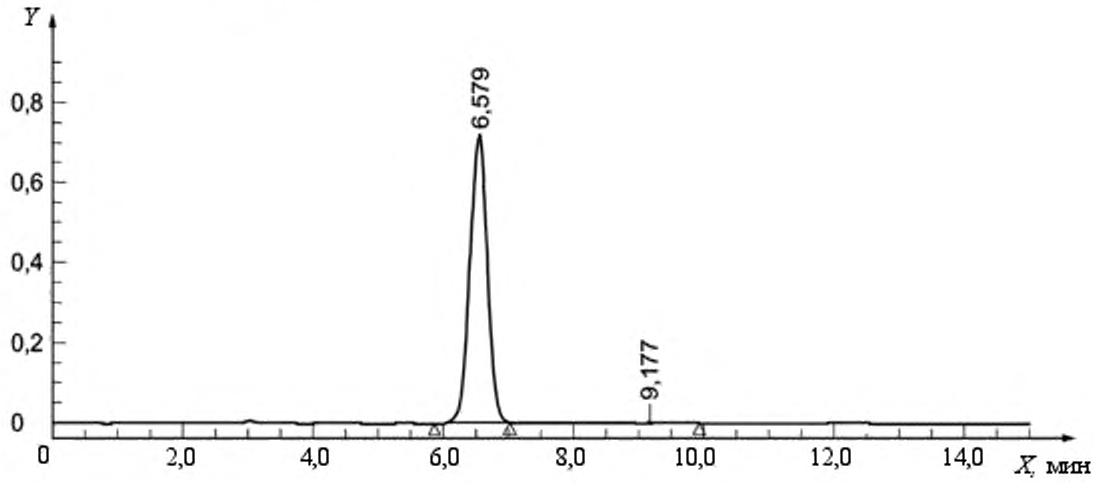
1 – dl-рацемический Fe-[*o,o*] EDDHA; *2* – мезо Fe-[*o,o*] EDDHA; *3* – орто-гидрокси-пара-гидрокси изомер; *4* – пара-гидрокси пара-гидрокси изомер продукта; *X* – время, мин

Рисунок 2 – Типичная хроматограмма промышленного продукта Fe-[*o,o*] EDDHA



1 – dl-рацемический Fe-[*o,o*] EDDHMA; *2* – мезо Fe-[*o,o*] EDDHMA; *3* и *4* – метил позиционные изомеры Fe-[*o,o*] EDDHMA; *X* – время, мин

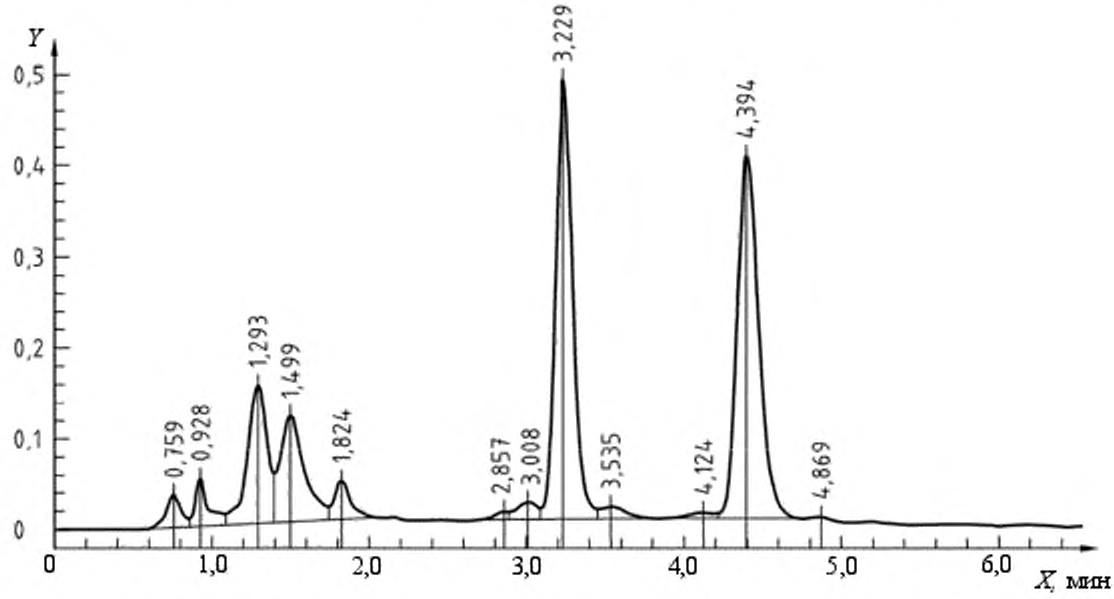
Рисунок 3 – Типичная хроматограмма промышленного продукта Fe-[*o,o*] EDDHMA



X – время, мин; *Y* – значения спектральной поглощательной способности

Рисунок 4 – Типичная хроматограмма промышленного образца Fe-HBED

При перекрытии корректируют базовую линию в расчете (рисунок 5).



X – время, мин; *Y* – значения спектральной поглощательной способности

Рисунок 5 – Пример коррекции базовой линии

10 Обработка результатов (железо в хелатах железа)

10.1 Железо, хелатированное [*o,o*] EDDHA или [*o,o*] EDDHMA

Массовую долю образца железа ω_{Fe}, %, хелатированного [*o,o*] EDDHA или [*o,o*] EDDHMA, в удобрении вычисляют по формуле

$$\omega_{Fe} = \frac{c_{rac} + c_m}{m} V 10^{-4}, \quad (1)$$

где c_{rac} и C_m – концентрации железа в железе, хелатированном рацемическими или *мезо* изомерами, определяемые соответственно по градуировочным графикам, мг/дм^3;

m – масса образца, взятого для анализов, г;

V – объем раствора образца (9.1), см^3.

Если образец содержит железо, хелатированное и Fe-[*o,o*] EDDHA, и Fe-[*o,o*] EDDHMA, добавляют полученные результаты для каждого хелатообразователя.

10.2 Железо, хелатированное HBED

Массовую долю образца железа ω_{Fe}, %, хелатированного HBED, в удобрении вычисляют по формуле

$$\omega_{Fe} = \frac{c}{m} V 10^{-4}, \quad (2)$$

где c – концентрация железа в железе, хелатированном HBED, определяемая по градуировочным графикам, мг/дм^3;

m – масса образца, взятого для анализов, г;

V – объем раствора образца (9.1), см^3.

11 Прецизионность

11.1 Межлабораторные испытания

Межлабораторные испытания были проведены в 2003 г. 14 лабораториями на семи различных образцах (два стандартных раствора, два удобрения, содержащих [*o,o*] EDDHMA и три удобрения, содержащих [*o,o*] EDDHA как хелатообразователи). Результаты испытаний, приведенные в CEN/TR 15106, обобщены в А.1. Повторяемость и воспроизводимость рассчитаны в соответствии с ISO 5725-2.

Новые межлабораторные испытания были проведены в 2010 г. 10 лабораториями на трех различных образцах (один жидкий раствор и два твердых удобрения, содержащие HBED, как хелатообразователь). Результаты испытаний обобщены в А.2. Повторяемость и воспроизводимость рассчитаны в соответствии с ISO 5725-2.

Результаты, полученные с помощью этих межлабораторных испытаний, не могут быть применимы к концентрационным диапазонам и матрицам, которые отличаются от тех, которые приведены в А.1 и А.2.

11.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение двух результатов независимых испытаний, полученных одним и тем же методом, на идентичном анализируемом материале в одной лаборатории одним и тем же лаборантом с использованием одного и того же оборудования в течение короткого интервала времени, будет не более чем в 5 % случаев превышать значения *r*, приведенные в таблице 2.

11.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение двух результатов независимых единичных испытаний, полученных одним и тем же методом на идентичном анализируемом материале в разных лабораториях разными лаборантами на разном оборудовании, будет не более чем в 5 % случаев превышать значения *R*, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Средние значения, пределы повторяемости и воспроизводимости

Образец	Среднее значение	Предел повторяемости *r*	Предел воспроизводимости *R*
Растворы стандартов			
EDDHA	24,91 мг/дм³	0,29 мг/дм³	1,81 мг/дм³
EDDHMA	25,42 мг/дм³	0,26 мг/дм³	2,07 мг/дм³
Раствор промышленных удобрений			
HBED	42,20 мг/дм³	0,21 мг/дм³	0,36 мг/дм³
Промышленные удобрения (измеряется в концентрациях Fe)			
EDDHA-1	3,08 г/100 г	0,05 г/100 г	0,38 г/100 г
EDDHA-2	4,98 г/100 г	0,09 г/100 г	0,43 г/100 г
EDDHA-3	3,80 г/100 г	0,07 г/100 г	0,36 г/100 г
EDDHMA-1	4,84 г/100 г	0,12 г/100 г	0,69 г/100 г
EDDHMA-2	4,22 г/100 г	0,04 г/100 г	0,62 г/100 г
HBED-1	10,57 г/100 г	0,24 г/100 г	0,36 г/100 г
HBED-2	6,56 г/100 г	0,21 г/100 г	0,28 г/100 г

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать:

a) всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;

b) используемый метод испытания со ссылкой на настоящий стандарт;

c) полученные результаты анализа, представленные в процентном содержании железа, хелатированного [*o,o*] EDDHA, [*o,o*] EDDHMA или HBED, в удобрении;

d) дату отбора проб и процедуру отбора проб (если известна);

e) дату окончания анализа;

f) выполнено ли требование предела повторяемости;

g) все детали методики, не указанные в настоящем стандарте или рассматриваемые как необязательные, а также данные о любых отклонениях от метода настоящего стандарта, которые могли повлиять на результаты анализа.

Приложение А

(справочное)

Статистические результаты межлабораторных испытаний

А.1 Статистические результаты межлабораторных испытаний, проведенных в 2003 г.

А.1.1 Образцы для испытаний

Семь различных образцов были предоставлены всем лабораториям. Пять образцов были хелатами промышленного железа в твердой форме, три содержали Fe-[*o,o*] EDDHA и два содержали Fe-[*o,o*] EDDHMA. Два других образца были растворами, приготовленными из стандартов, промышленных источников, один содержал Fe-[*o,o*] EDDHA и другой содержал Fe-[*o,o*] EDDHMA.

А.1.2 Проведение межлабораторных испытаний

Образцы для испытаний были разосланы в шестнадцать лабораторий восьми стран, но только четырнадцать из них представили результаты.

Участвующим лабораториям было предложено выполнить два повторных определения каждого образца. Значения результатов двух повторных определений каждого образца были записаны с точностью два знака после запятой.

Замечания и комментарии по результатам испытаний были зарегистрированы.

А.1.3 Результаты испытаний и статистическая интерпретация

Статистические расчеты были проведены по всем результатам, в соответствии с ISO 5725-2.

Параметры повторяемости и воспроизводимости были оценены для каждого образца (среднеарифметическое значение, стандартное отклонение повторяемости, стандартное отклонение воспроизводимости, повторяемость, воспроизводимость,

относительное стандартное отклонение повторяемости и относительное стандартное отклонение воспроизводимости).

В таблице А.1 представлены статистические результаты межлабораторных испытаний.

Таблица А.1 – Статистические результаты межлабораторных испытаний

Наименование параметра	Растворы образца		Хелаты промышленного железа (твердая форма)				
Образец	EDDHA	EDDHMA	EDDHA-1	EDDHA-2	EDDHA-3	EDDHMA-1	EDDHMA-2
Число лабораторий	14	12	14	14	14	12	12
Число выбросов	0	2	0	1	0	0	1
Число лабораторий после исключения выбросов	14	10	14	13	14	12	11
Среднеарифметическое значение (концентрации Fe)	24,91 мг/дм³	25,42 мг/дм³	3,08 мг/дм³	4,98 мг/дм³	3,80 мг/дм³	4,84 мг/дм³	4,22 мг/дм³
Предел повторяемости r (концентрации Fe)	0,29 мг/дм³	0,26 мг/дм³	0,05 мг/дм³	0,09 мг/дм³	0,07 мг/дм³	0,12 мг/дм³	0,04 мг/дм³
RSD_r, %	0,42	0,37	0,57	0,65	0,61	0,89	0,38
Стандартное отклонение повторяемости s_r (концентрации Fe)	0,10 мг/дм³	0,09 мг/дм³	0,02 мг/дм³	0,03 мг/дм³	0,02 мг/дм³	0,04 мг/дм³	0,02 мг/дм³
Предел воспроизводимости R (концентрации Fe)	1,81 мг/дм³	2,07 мг/дм³	0,38 мг/дм³	0,43 мг/дм³	0,36 мг/дм³	0,69 мг/дм³	0,62 мг/дм³
RSD_R, %	2,60	2,90	4,39	3,05	3,35	5,12	5,24
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R (концентрации Fe)	0,65 мг/дм³	0,74 мг/дм³	0,14 мг/дм³	0,15 мг/дм³	0,13 мг/дм³	0,25 мг/дм³	0,22 мг/дм³
Коэффициент Хорвитца R	9,9	9,8	3,4	3,1	3,3	3,2	3,2
R-индекс коэффициента Хорвитца	0,26	0,30	1,30	0,97	1,02	1,62	1,63
Примечание – В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения: RSD_r – относительное стандартное отклонение повторяемости; RSD_R – относительное стандартное отклонение воспроизводимости.							

А.2 Результаты межлабораторных испытаний, проведенных в 2010 г.

А.2.1 Образцы для испытаний

Три различных образца Fe-HBED были предоставлены всем лабораториям. Два образца были хелатами промышленного железа в твердой форме. Другой образец был раствором, приготовленным растворением промышленного удобрения.

А.2.2 Проведение межлабораторных испытаний

Образцы для испытаний были посланы в десять лабораторий пяти стран, и все из них представили результаты.

Участвующим лабораториям было предложено выполнить три повторных определения каждого образца. Значения результатов трех повторных определений каждого образца были записаны с точностью два знаками после запятой.

Замечания и комментарии по результатам испытаний были зарегистрированы.

А.2.3 Результаты испытаний и статистическая интерпретация

Статистические расчеты были проведены по всем результатам, в соответствии с ISO 5725-2.

Параметры повторяемости и воспроизводимости были оценены для каждого образца (среднеарифметическое значение, стандартное отклонение повторяемости, стандартное отклонение воспроизводимости, повторяемость, воспроизводимость, относительное стандартное отклонение повторяемости и относительное стандартное отклонение воспроизводимости).

В таблице А.2 представлены статистические результаты межлабораторных испытаний.

Таблица А.2 – Статистические результаты новых межлабораторных испытаний

Наименование параметра	Раствор промышленного удобрения	Хелаты промышленного железа (твердая форма)	
Образец	HBED	HBED-1	HBED-2
Число лабораторий	10	10	10
Число выбросов	3	1	2
Число лабораторий после исключения выбросов	7	9	8
Среднеарифметическое значение (концентрации Fe)	42,20 мг/дм^3	10,57 г/100 г	6,56 г/100 г
Предел повторяемости r (концентрации Fe)	0,21 мг/дм^3	0,24 г/100 г	0,21 г/100 г
RSD_r, %	0,18	0,81	1,14
Стандартное отклонение повторяемости s_r (концентрации Fe)	0,08 мг/дм^3	0,09 г/100 г	0,08 г/100 г
Предел воспроизводимости R (концентрации Fe)	0,36 мг/дм^3	0,36 г/100 г	0,28 г/100 г
RSD_R, %	0,31	1,21	1,52
Стандартное отклонение воспроизводимости s_R (концентрации Fe)	0,13 мг/дм^3	0,13 г/100 г	0,10 г/100 г
R-индекс коэффициента Хорвитца	0,03	0,43	0,50

Примечание – В настоящей таблице использованы следующие условные обозначения:

RSD_r – относительное стандартное отклонение повторяемости;

RSD_R – относительное стандартное отклонение воспроизводимости.

Приложение В

(справочное)

Основной метод определения титриметрической чистоты хелатообразователей при использовании фотометрического автоматического титратора

Растворы хелатообразователей концентрацией приблизительно $1{,}00 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 готовят растворением рассчитанного количества хелатообразователя в необходимом количестве раствора NaOH. Доводят pH до 6 добавлением $2{,}00 \cdot 10^{-3}$ моль/дм^3 MES буфера [2-(N-морфолино)этансульфоновой кислоты) и доводят объем до 50 см^3 или 100 см^3.

Анализируемый раствор помещают в термостатированный реакционный сосуд с рубашкой (емкостью 100 см^3 или 150 см^3) с герметично установленной крышкой, с впуском и выпуском газа из трубок, с присоединенным стеклянным электродом для измерения pH, фотометрическим детектором и двумя поршневыми бюретками, выступающий конец при этом устанавливают ниже поверхности раствора, и магнитной мешалкой. При фотометрическом титровании добавляют стандартный раствор железа (III) концентрацией $4{,}47 \cdot 10^{-4}$ моль/дм^3 к хелатообразователю, пока при длине волны 480 нм не изменится оптическая плотность. Конечную точку титрования рассчитывают по двум пересекающимся прямым отрезкам.

Приложение С

(справочное)

Полные наименования хелатообразователей

EDTA — этилендиаминтетрауксусная кислота

$C_{10}H_{16}O_8N_2$ № CAS 60-00-4

HEDTA – гидроксиэтилендиаминтриуксусная кислота

$C_{10}H_{18}O_7N_2$ № CAS 150-39-0

DTPA — диэтилентриаминпентауксусная кислота

$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$ № CAS 67-43-6

[*o,o*] EDDHA – этилендиамин-N,N'-ди-[(орто-гидроксифенил) уксусная кислота]

$C_{18}H_{20}O_6N_2$ № CAS 1170-02-1

[*o,o*] EDDHMA – этилендиамин-N,N'-ди-[(орто-гидроксиметилфенил) уксусная кислота]

$C_{20}H_{24}N_2O_6$ № CAS 641632-90-8

EDDHSA – этилендиамин-N,N'-ди-[(2-гидрокси-5-*о*-сульфофенил) уксусная кислота] и продукты ее конденсации

$C_{18}H_{20}O_{12}N_2S_2 + n*(C_{12}H_{14}O_8N_2S)$ № CAS 57368-07-7 и 642045-40-7

NTA нитрилотриуксусная кислота

$C_6H_9O_6N$ № CAS 139-13-9

CDTA – 1,2-циклогексилендиаминтетрауксусная кислота

$C_{14}H_{22}O_8N_2$ № CAS 482-54-2

HBED	N,N'-бис(2-гидроксибензил)-этилендиамин-N,N'-диуксусная кислота	
	$C_{20}H_{24}O_6N_2$	№ CAS 35998-29-9
HBEP	N,N'-бис(2-гидроксибензил)-этилендиамин-N,N'-дипропионовая кислота	
	$C_{22}H_{28}N_2O_6$	№ CAS 788792-49-4
[*o,p*] EDDHA	этилендиамин-N-[(орто-гидроксифенил) уксусная кислота]-N'-[(пара-гидроксифенил) уксусная кислота]	
	$C_{18}H_{20}O_6N_2$	№ CAS 475475-49-1

Приложение ДА

(справочное)

Сведения о соответствии ссылочных европейских региональных стандартов межгосударственным стандартам

Таблица ДА.1

Обозначение ссылочных европейских региональных стандартов	Степень соответствия	Обозначение и наименование соответствующего межгосударственного стандарта
EN 1482-2:2007	IDT	ГОСТ EN 1482-2—2013 «Удобрения и известковые материалы. Отбор и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб»
EN ISO 3696:1995	—	*
EN 12944-1:2000	—	*
EN 12944-2:2000	—	*

* Соответствующий межгосударственный стандарт отсутствует. До его утверждения рекомендуется использовать перевод на русский язык данного европейского регионального стандарта.

Примечание – В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов:

— IDT – идентичные стандарты.

Библиография

[1] EN 1482-1:2007 Fertilizers and liming materials — Sampling and sample preparation — Part 1: Sampling [EN 1482-1 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения]

[2] CEN/TR 15106 Fertilizers – Determination of chelating agents EDDHA and EDDHMA by ion pair chromatography – Comparison of non-standardized Lucena method with EN 13368-2:2001 [Удобрения. Определение хелатообразователей EDDHA и EDDHMA методом ионной парной хроматографии. Сравнение нестандартизированного метода Лусена с EN 13368-2:2001]

[3] ISO 5725-2:1994 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]

[4] Regulation (EC) No 2003/2003 of the European Parliament and of the Council of 13 October 2003 relating to fertilisers, Official Journal L 304, 21/11/2003 pp. 1–194 [Регламент (ЕС) № 2003/2003 Европейского парламента и совета 13 октября 2003, относящийся к удобрениям, официальный журнал L 304, 21/11/2003 стр. 1–194]

[5] Lucena, J. J.; P. Barak and L. Hernández-Apaolaza. 1966. Isocratic ion-pair high-perfomance liquid chromatographic method for the determination of

various iron (III) chelates; J. Chromatography A, 727, pp. 253–264 [Дж. Дж. Лусена, П. Барак и Л. Хернандес-Апаолаза, 1996 г. Метод определения различных хелатов железа (III) изократической ион-парной высокоэффективной жидкостной хроматографией; Журнал «Хроматография А», 727, стр. 253–264]

[6] Hernández-Apaolaza, L.; P. Barac and J. J. Lucena. 1997. Chromatographic determination of commercial Fe (III) chelates of ethylenediaminetetracetic acid, ethylenediaminedi(o-hydroxyphenylacetic) acid and ethylenediaminedi(o-hydroxy-p-methylphenylacetic) acid; J. Chromatography A, 789, pp. 453–460 [Л. Хернандес-Апаолаза, П. Барак и Дж. Дж. Лусена, 1997 г. Хроматографическое определение хелатов промышленного Fe (III) этилендиаминтетрауксусной кислотой, этилендиаминди(о-гидроксифенилуксусной) кислотой и этилендиаминди(о-гидрокси-р-метилфенилуксусной) кислотой; Журнал «Хроматография А», 789, стр. 453–460]

[7] López Rayo, S., Hernández, D. and Lucena, J. J. 2009. Chemical Evaluation of HBED/Fe^{3+} and the Novel HJB/ Fe^{3} Chelates as Fertilizers to Alleviate Iron Chlorosis; Journal of Agricultural and Food Chemistry 57, pp. 8504–8513 [С. Райо Лопез, Д. Хернандес и Дж. Дж. Лусена, 2009 г. Химическое определение хелатов HBED/Fe^{3+} и впервые полученного HJB/ Fe^{3} как удобрений для облегчения железного хлороза; Журнал сельскохозяйственной и пищевой химии 57, стр. 8504–8513]

УДК 631.82:006.354 МКС 65.080 IDT

Ключевые слова: удобрения, определение хелатообразователей, методы ионной хроматографии, определение содержания железа, *o,o*-EDDHA, *o,o*-EDDHMA и HBED, ионная парная хроматография

Руководитель разработки
Зам. начальника отдела 11
ФГУП «ВНИИ СМТ» И.А. Косоруков

Ответственный исполнитель
Инженер отдела 11
ФГУП «ВНИИ СМТ» А.С. Кузьмина