МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.432–2018

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КРЕМНИЯ В ВОДАХ
Методика измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты

Ростов-на-Дону
2018

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ Ю.А. Андреев, канд. хим. наук (руководитель разработки), Е.С. Килейнова (ответственный исполнитель), Т.С. Евдокимова, А.А. Назарова, канд. хим. наук

3 СОГЛАСОВАН с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 11.10.2018 и Управлением мониторинга загрязнения окружающей среды, полярных и морских работ (УМЗА) Росгидромета 15.10.2018

4 УТВЕРЖДЕН Руководителем Росгидромета 16.10.2018

ВВЕДЁН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 09.11.2018 № 471

5 МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ АТТЕСТОВАНА ФГБУ «ГХИ»
Свидетельство об аттестации методики измерений № 432.RA.RU.311345–2018 от 14.06.2018

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ФГБУ «НПО «Тайфун» от 26.10.2018 за номером РД 52.24.432–2018

7 ВЗАМЕН РД 52.24.432-2005 «Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты»

8 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2029 год
ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

© Росгидромет, ФГБУ «ГХИ», 2018
Право тиражирования и реализации принадлежит ФГБУ «ГХИ»

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Требования к показателям точности измерений 2
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 4
5 Метод измерения 5
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 5
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Требования к условиям измерений 6
9 Подготовка к выполнению измерений 6
9.1 Отбор и хранение проб 6
9.2 Приготовление растворов 7
9.3 Приготовление градуировочного раствора 8
9.4 Установление градуировочной зависимости 8
9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики 9
10 Порядок выполнения измерений 9
11 Обработка результатов измерений 12
12 Оформление результатов измерений 13
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 14
13.1 Общие положения 14
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 14
13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок 15
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 16
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованных растворов кремния для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации кремния фотометрическим методом АР1-Si и АР2-Si 17

Введение

Кремний является одним из самых распространенных элементов земной коры и входит в состав большого числа природных минералов, вследствие чего он постоянно присутствует в природных водах.

Кремний относится к биогенным элементам, он участвует в формировании экзоскелета простейших гидробионтов (главным образом, диатомовых водорослей).

Основным источником соединений кремния в природных водах являются процессы химического выветривания и растворения минералов, содержащих кремний. Схема реакции «растворения» алюмосиликатов приведена в соответствии с уравнением:

$$2NaAlSi_3O_8 + 2CO_2 + 11H_2O = Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 2Na^+ + 2HCO_3^- + 4H_4SiO_4.$$

Существенное количество кремния поступает в воду в результате отмирания водных растений, а также с атмосферными осадками. Немаловажным источником кремния в природных водах являются сточные воды предприятий, производящих керамические, цементные и стеклянные изделия, силикатные краски, вяжущие материалы, а также кремнийорганические соединения. В речных и озёрных водах массовая концентрация кремния колеблется обычно от 1 до 20 мг/дм^3, в морских от 0,5 до 3,0 мг/дм^3, в подземных водах может превышать 1000 мг/дм^3. Содержание кремния в слабо загрязнённых природных водах подвержено заметным сезонным колебаниям. Важнейшими факторами, определяющими его режим, являются меняющиеся соотношения между поверхностным и подземным стоком, интенсивность процессов биологического потребления кремния водными организмами, либо отмирания последних.

По мере накопления растворенных форм кремния (а также при изменении физико-химических факторов) они могут частично коагулировать и выпадать в осадок. Понижение содержания кремния может быть также связано с потреблением его водными организмами, особенно в период интенсивного развития диатомовых водорослей.

В водах соединения кремния находятся в растворённом, взвешенном и коллоидном состояниях, соотношения между которыми определяются составом вод, температурой, pH раствора и другими факторами.

Соотношение форм кремниевой кислоты существенно зависит от pH водной среды. В таблице 1 приведены значения мольных долей недиссоциированной кислоты и силикат-ионов в зависимости от pH при температуре 25 °С, рассчитанные исходя из первой константы диссоциации кремниевой кислоты $K_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$. Вторая и последующая ступень диссоциации на формы существования кремниевой кислоты в природных

водах практически влияния не оказывают из-за очень низких значений соответствующих констант.

Таблица 1 – Мольные доли (%) кремниевой кислоты и силикат-иона в воде в зависимости от значения pH (без учета коэффициентов активности силикат-иона)

Форма	Мольные доли кремниевой кислоты и силикат-иона, %					
	pH					
	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5	10
H_4SiO_4	99,9	98,7	96,0	88,5	70,9	43,5
$H_3SiO_4^-$ ($HSiO_3^-$)	0,1	1,3	4,0	11,5	29,1	56,5

Растворённые формы кремния представлены, главным образом, кремниевыми кислотами, продуктами их диссоциации и ассоциации, а также кремнийорганическими соединениями.

Ортокремневая кислота растворима в воде, но при стоянии быстро полимеризуется. Переход ортокремневой кислоты в поликислоты сопровождается превращением молекулярного раствора H_4SiO_4 в коллоидные растворы – золи.

При температуре 25 °С растворимость мономерно-димерной формы кремниевой кислоты в воде составляет примерно 6-8 мг/дм^3.

Поликремниевые кислоты имеют переменный состав, описываемый общей формулой $mSiO_2 \cdot nH_2O$. Увеличению степени полимеризации способствует увеличение концентрации, понижение pH и температуры.

В зависимости от цели исследования в воде определяют растворенные мономерно-димерные формы кремния или сумму мономерно-димерных и поликремниевых кислот, а также растворенные органические соединения кремния, либо взвешенный и валовый кремний, используя различные способы пробоподготовки.

Обычно концентрация кремния не лимитирует развитие водных организмов, однако изменения ее представляют интерес при проведении различных гидробиологических, а также гидро- и геохимических исследований.

Массовая концентрация соединений кремния ограничивается в воде, используемой рядом производств. Весьма жесткие требования предъявляются к водам, питающим паросиловые установки, поскольку соединения кремния образуют очень прочную накипь. Предельно допустимая концентрация (ПДК) силиката калия для водных объектов рыбохозяйственного значения составляет 2,0 мг/дм^3 (1,0 мг/дм^3 для силикат-ионов), ПДК силиката натрия и силиката калия для объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования – 30 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КРЕМНИЯ В ВОДАХ
Методика измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты

Дата введения – 2019–11–01

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений массовой концентрации (далее – методика) соединений кремния (и всех форм кремниевых кислот) в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,10 до 2,00 мг/дм^3 в пересчете на кремний фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты.

В зависимости от цели исследований выполняют измерение массовой концентрации растворенного или валового кремния. В последнем случае проводят анализ нефильтрованной пробы.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

ГОСТ 12.1.005–88 Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007–76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 17.1.5.04–81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие технические условия

ГОСТ 17.1.5.05–85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725–6–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

МИ 2881–2004 Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа

Примечания

1 Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделе 4, А.3 и А.4 (приложение А).

2 При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие национальных стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте национального органа Российской Федерации по стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году.

3 Если ссылочный нормативный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться замененным (измененным) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерений массовой концентрации кремния X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,10 до 2,00 включ.	0,02	0,02+0,018·X	0,032·X	0,05+0,045·X

Предел обнаружения кремния фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты 0,02 мг/дм^3.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа (КФК-3, ПЭ-5300, ПЭ-5400, Unico 1201 и др.).

4.1.2 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

4.1.3 Весы неавтоматического действия (лабораторные) высокого (II) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,001 г или 0,01 г.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора кремния ГСО 8212-2002 или аналогичный с относительной погрешностью аттестованного значения не более 2 % (далее – ГСО).

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2 или 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 10 шт., 50 $см^3$ – 2 шт., 100 $см^3$ – 1 шт., 250 $см^3$ – 2 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности типа 1 и 3 исполнения 1 или 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ – 4 шт., 5 $см^3$ – 4 шт., 10 $см^3$ – 2 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 25 $см^3$ – 2 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные 2-го класса точности исполнения 1 или 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью: 25 $см^3$ – 1 шт., 50 $см^3$ – 1 шт., 100 $см^3$ –1 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.9 Колбы полипропиленовые (с термической устойчивостью не менее 120 °С) по ТУ 229-018-23050963-99 вместимостью 100 $см^3$ – 10 шт.

4.1.10 Колба коническая или плоскодонная с притертой пробкой по ГОСТ 25336-82 вместимостью 250 $см^3$.

4.1.11 Стаканы В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью: 150 $см^3$ – 2 шт., 250 $см^3$ – 2 шт., 500 $см^3$ – 1 шт.

4.1.12 Стаканы полипропиленовые ТУ 229-018-23050963-99 вместимостью 250 $см^3$ – 3 шт.

4.1.13 Пробирка коническая исполнения 1 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 10 $см^3$.

4.1.14 Стаканчики для взвешивания (бюксы) СВ-19/9 и СВ-24/10 по ГОСТ 25336-82 – 2 шт.

4.1.15 Воронка лабораторная типа В по ГОСТ 25336-82 диаметром: 56 мм – 1шт., 75 мм – 1 шт.

4.1.16 Стекло часовое диаметром 50 мм – 4 шт. для измерений по 10.2.

4.1.17 Печь муфельная любого типа.

4.1.18 Щипцы муфельные.

4.1.19 Эксикатор исполнения 2 с диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

4.1.20 Термостатируемая баня (водяной термостат) ПЭ-4034, ЛБ-22-1 или аналогичная модель любого типа вместимостью не менее 2 $дм^3$, обеспечивающая температуру (104±1) °С для измерений по 10.2.

4.1.21 Массивные кольца для фиксации колб диаметром 45 мм для измерений по 10.2.

4.1.22 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

4.1.23 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

4.1.24 Посуда полиэтиленовая или полипропиленовая для отбора проб и хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25 и 0,5 $дм^3$.

4.1.25 Высокий тигель из платины (изделие № 100-8) по ГОСТ 6563-2016 вместимостью 32 $см^3$ – 4 шт. или чашка из платины (изделие №118-2) по ГОСТ 6563-2016 вместимостью 34 $см^3$ – 4 шт. для измерений по 10.2.

4.1.26 Чашка из платины (изделие №118-6) по ГОСТ 6563-2016 вместимостью 280 $см^3$ – 2 шт. для измерений по 10.3.

4.1.27 Крышка к высокому тиглю из платины (изделие № 101-6) по ГОСТ 6563-2016 диаметром 35 мм – 4 шт. для измерений по 10.2.

Примечание – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

4.2.1 Кремний (IV) оксид (кремния диоксид) по ГОСТ 9428-73, ч.д.а. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Аммоний молибденовокислый 4-водный (молибдат аммония), по ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

4.2.3 Натрий углекислый (карбонат натрия), безводный по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

4.2.4 Натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия), по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.

4.2.5 Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328-77, ч.д.а.

4.2.6 Кислота соляная по ГОСТ 3118-77, ч.д.а.

4.2.7 Кислота винная по ГОСТ 5817-77, ч.д.а.

4.2.8 Натрий сернистокислый (сульфит натрия) безводный по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

4.2.9 Метол (4-метиламинофенол сульфат) по ГОСТ 25664-83.

4.2.10 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч. (для эксикатора).

4.2.11 Универсальная индикаторная бумага (pH от 0 до 12) по ТУ 2642-054-23050963-2008.

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.13 Фильтры бумажные обеззоленные «красная лента», «синяя лента» и «белая лента» по ТУ 6-09-1678-95.

4.2.14 Фильтры мембранные «Владипор МФАС-ОС-2», 0,45 мкм, по ТУ 6-55-221-1029-89 или другого типа с равноценными характеристиками.

Примечание – Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерения

Определение массовой концентрации кремния фотометрическим методом основано на взаимодействии мономерно-димерной формы кремниевой кислоты и силикатов с молибдатом аммония в кислой среде с образованием молибдокремниевой гетерополикислоты, которая при действии восстановителей образует окрашенную в синий цвет форму за счёт частичного перехода атомов Mo(VI) в Mo(V). Максимум оптической плотности в спектре поглощения образовавшегося соединения наблюдается при 815 нм.

Формы кремниевой кислоты с более высокой степенью полимеризации, а также неорганические комплексные соединения кремния переводят в мономерное состояние кипячением пробы воды с гидроксидом натрия. Для перевода в мономерную форму ряда наиболее высокополимеризованных форм кремниевой кислоты, а также разрушения элементорганических соединений, то есть для определения общего содержания растворенного кремния, а также валового его содержания в воде требуется сплавление выпаренной пробы со смесью карбоната и тетрабората натрия.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации кремния в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

6.2 По степени воздействия на организм вредные вещества, используемые при выполнении измерений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Вредные вещества подлежат сбору и утилизации в соответствии с установленными правилами.

6.5 Дополнительных требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц с высшим или средним профессиональным образованием, имеющих стаж работы в лаборатории не менее 6 мес и освоивших методику. Приготовление аттестованных растворов из диоксида кремния могут выполнять только лица, имеющие профессиональное образование.

8 Требования к условиям измерений

При выполнении измерений в лаборатории соблюдают следующие условия:

- температура окружающего воздуха, °С ..... 22 ± 5;
- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)..... от 84,0 до 106,7 (от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, %, не более 80;
- напряжение в сети, В ..... 220 ± 22;
- частота переменного тока в сети питания, Гц ..... 50 ± 1.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Отбор и хранение проб

Отбор проб для определения кремния производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861. Пробы помещают в пластиковую посуду. Кремний является биохимически нестойким компонентом, поэтому анализ должен быть проведен как можно быстрее после отбора. Пробы хранят в холодильнике при температуре от 2 °С до 5 °С не более 5 сут. Более длительное хранение (до 3 мес) возможно при замораживании проб при температуре минус 20 °С. Замороженные пробы после размораживания должны до анализа не менее 10 часов находиться при комнатной температуре. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 250 $см^3$.

Подкисление проб с целью консервации недопустимо.

При необходимости определения растворенных форм кремния непосредственно после отбора пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в дистиллированной воде, или бумажный фильтр «синяя лента», отбрасывая первую порцию фильтрата.

9.2 Приготовление растворов

9.2.1 Раствор молибдата аммония, 5%-ный

Растворяют 5,0 г молибдата аммония в 95 см^3 дистиллированной воды. Если соль растворяется медленно, раствор можно слегка подогреть. При необходимости раствор фильтруют через бумажный обеззоленный фильтр «белая лента». Срок хранения в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.2.2 Раствор винной кислоты, 10%-ный

Растворяют 10 г винной кислоты в 90 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой пластиковой посуде не более 1 мес.

9.2.3 Раствор восстановителя (метол-сульфитная смесь)

Взвешивают 3,25 г сульфита натрия и 5,0 г метола, растворяют в 100 см^3 дистиллированной воды в конической колбе с притертой пробкой вместимостью 250 см^3, при этом несколько минут встряхивают содержимое колбы. Затем фильтруют полученный раствор через бумажный фильтр «красная лента» в пластиковую посуду, добавляют к фильтрату еще 150 см^3 дистиллированной воды и перемешивают. Раствор хранят в холодильнике до потемнения, но не более 5 сут.

9.2.4 Раствор соляной кислоты, 5 моль/дм^3

Растворяют 42 см^3 концентрированной соляной кислоты в 58 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой пластиковой посуде не ограничен.

9.2.5 Раствор соляной кислоты, 0,5 моль/дм^3

Растворяют 21см^3 концентрированной соляной кислоты в 480 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения в плотно закрытой пластиковой посуде не ограничен.

9.2.6 Раствор гидроксида натрия, 0,5 моль/дм^3

Растворяют 2 г гидроксида натрия в 100 см^3 дистиллированной воды. Срок хранения в пластиковой посуде не ограничен.

9.2.7 Водно-глицериновая смесь

Смешивают 2 объемные части глицерина и от 2 до 3 объемных частей дистиллированной воды. Полученной смесью заполняют баню для термической обработки проб.

Примечание – Конкретное соотношение объемов подбирают по значению достигаемой температуры бани (добавляя воду при температуре более 105 °С или глицерин – при температуре менее 103 °С). В процессе применения смеси в бане добавляют объем воды для поддержания необходимой температуры.

9.3 Приготовление градуировочного раствора

9.3.1 Приготовление градуировочного раствора из ГСО

Градуировочный раствор готовят из ГСО с массовой концентрацией кремния 1,00 мг/см^3. Для приготовления градуировочного раствора отбирают 1,0 см^3 образца с помощью пипетки вместимостью 1 см^3 и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация кремния в градуировочном растворе составляет 10,0 мг/дм^3.

Если массовая концентрация кремния в ГСО не равна точно 1,00 мг/см^3, рассчитывают массовую концентрацию кремния в градуировочном растворе соответственно концентрации конкретного образца.

Раствор переносят в плотно закрытую пластиковую посуду и хранят не более 3 мес.

9.3.2 Приготовление градуировочного раствора из аттестованного раствора

При отсутствии ГСО допускается в качестве градуировочного раствора использовать аттестованный раствор, приготовленный из диоксида кремния. Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

9.4 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 25 см^3 с помощью градуированных пипеток вместимостью 1 и 5 см^3 вносят 0; 0,25; 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 градуировочного раствора с массовой концентрацией кремния 10,0 мг/дм^3. Объемы растворов доводят до меток на колбах дистиллированной водой и перемешивают. Массовые концентрации кремния в полученных образцах равны соответственно 0; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,20; 1,60; 2,00 мг/дм^3. Содержимое каждой колбы переносят в конические полипропиленовые колбы вместимостью 50 см^3 и далее выполняют определение в соответствии с разделом 10. Оптическую плотность холостой пробы вычитают из оптической плотности градуировочных образцов.

Градуировочную зависимость оптической плотности от массовой концентрации кремния рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочную зависимость устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

9.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении новых растворов молибдата аммония и восстановителя. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 9.4 (не менее 3 образцов).

Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия для всех используемых для контроля градуировочных образцов

$$|X_Г - C_Г| \le \sigma_R, \quad (1)$$

где $X_Г$ – результат контрольного измерения массовой концентрации кремния в образце, мг/дм^3;

$C_Г$ – приписанное образцу значение массовой концентрации кремния, мг/дм^3;

σ_R – показатель воспроизводимости для концентрации $C_Г$, мг/дм^3 (см. таблицу 2).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочный образец вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации кремния в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это свидетельствует о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 Выполнение измерений массовой концентрации мономерно-димерных форм кремния

10.1.1 Отбирают пипеткой с одной отметкой две аликвоты по 25,0 см^3 тщательно перемешанной пробы воды и помещают их в две сухие конические колбы вместимостью 50 см^3. К каждой аликвоте

добавляют 1 $см^3$ раствора соляной кислоты, 5 моль/$дм^3$, и сразу же 2,5 $см^3$ раствора молибдата аммония (не допуская значительного перерыва по времени), перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 2,5 $см^3$ раствора винной кислоты, перемешивают и через 2 мин приливают 10 $см^3$ раствора восстановителя. Раствор перемешивают и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 815 нм или фотометре, снабженном светофильтрами, при 670-750 нм в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см относительно дистиллированной воды. Окраска устойчива в течение 12 ч (при хранении в темноте).

10.1.2 Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя для этого аналогично отобранные две пробы по 25,0 $см^3$ дистиллированной воды. Рассчитывают среднее арифметическое значение оптической плотности холостой пробы и вычитают его из оптической плотности анализируемой пробы воды.

10.1.3 Если проба окрашена или слегка мутная, то отдельно проводят измерение собственной оптической плотности анализируемой пробы воды. Для этого добавляют к 25,0 $см^3$ анализируемой пробы воды 1 $см^3$ соляной кислоты, 2,5 $см^3$ винной кислоты и 12,5 $см^3$ дистиллированной воды вместо растворов молибдата аммония и восстановителя.

10.2 Выполнение измерений массовой концентрации растворенных полимерных форм кремния деполимеризацией кипячением

10.2.1 Тигли или чашки перед использованием для анализа очищают нагреванием на водяной бане не менее 30 мин с дистиллированной водой, к которой добавлено от 3 до 4 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 0,5 моль/$дм^3$, затем промывают дистиллированной водой.

10.2.2 Две аликвоты по 25,0 $см^3$ анализируемой воды помещают в тигли или чашки из платины, добавляют по 2,8 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 0,5 моль/$дм^3$, закрывают крышкой из платины и кипятят на водяной бане 30 мин.

Примечание – Допустимо использование вместо крышек из платины часового стекла при неинтенсивном кипячении, чтобы капли реакционной смеси не попадали на стекло.

После охлаждения пробу нейтрализуют раствором соляной кислоты, 0,5 моль/$дм^3$, по универсальной индикаторной бумаге, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят до метки на колбе дистиллированной водой. Далее проводят определение кремния в соответствии с 10.1. После нейтрализации

деполимеризованных проб не следует допускать перерыва в работе, сразу же необходимо закончить анализ.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя для этого две пробы по 25,0 $см^3$ дистиллированной воды.

10.2.3 Допускается вместо тиглей или чашек из платины использовать полипропиленовые конические колбы. Для проведения процедуры деполимеризации в две колбы помещают с помощью пипетки с одной отметкой две аликвоты по 25 $см^3$ анализируемой воды, добавляют по 2,8 $см^3$ раствора гидроксида натрия, 0,5 моль/$дм^3$, надевают на колбы утяжелительные кольца и закрывают крышкой (или часовым стеклом). Помещают колбы в кипящую водно-глицериновую баню с температурой (104±1)°С на 30 мин. Температуру бани следует выбирать так, чтобы раствор в колбах эффективно нагревался, но не кипел. Через 30 мин вынимают колбы из бани, дистиллированной водой смывают с наружной части колб водно-глицериновую смесь (следить, чтобы глицерин не попал внутрь колбы!). Далее продолжают анализ, как описано в 10.2.2, начиная со стадии нейтрализации раствором соляной кислоты.

При кипячении часть воды из бани испаряется, поэтому при анализе следующей серии проб уровень жидкости в бане следует довести до первоначального значения.

Если использование водно-глицериновой бани нежелательно, можно проводить нагревание на водяной бане, но время при этом следует увеличить до 60 мин.

10.3 Выполнение измерений массовой концентрации растворенных полимерных форм и валового содержания кремния деполимеризацией сплавлением

10.3.1 Отбирают аликвоту анализируемой воды объемом 250 $см^3$, помещают в чашку из платины вместимостью 280 $см^3$ и упаривают до объема приблизительно 10 $см^3$, затем переносят количественно в тигель из платины, трижды обмывая чашку горячей дистиллированной водой. При определении валового содержания пробу перед отбором аликвоты тщательно перемешивают не менее 3 мин.

Упаривают пробу в тигле досуха, добавляют 0,5 г смеси безводного карбоната натрия и тетрабората натрия, взятых в массовом соотношении 2:1 и сплавляют в муфельной печи, постепенно повышая температуру до 900 °С и выдерживая при ней не менее 15 мин до получения прозрачного расплава.

После охлаждения тигель тщательно обмывают снаружи дистиллированной водой, помещают в полипропиленовый стакан, заливают приблизительно 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды и оставляют до следующего рабочего дня. Полученный раствор нейтрализуют раствором соляной кислоты, 5 моль/$дм^3$, по

универсальной индикаторной бумаге, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, трижды обмывая стакан, и доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

При определении валового содержания пробу при переносе в мерную колбу фильтруют через фильтр «белая лента», промытый горячей дистиллированной водой.

10.3.2 Далее проводят определение в соответствии с 10.1. После нейтрализации деполимеризованных проб не следует допускать перерыва в работе, сразу же необходимо закончить анализ.

Одновременно выполняют холостой опыт, в качестве которого используют 250 $см^3$ дистиллированной воды.

Тигли или чашки перед использованием очищают согласно процедуре, описанной в 10.2.1.

10.4 Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние на выполнение измерений массовой концентрации кремния могут оказать цветность, мутность, фосфаты, таннин, а также высокие концентрации восстановителей и железа (более 20 $мг/дм^3$), которые маловероятны для природных вод.

Влияние фосфатов и таннина устраняется в процессе анализа добавлением раствора винной кислоты. Мутность устраняют фильтрованием.

Высокая минерализация вызывает понижение оптической плотности анализируемой пробы до 15 %, для устранения этого влияния устанавливают градуировочную зависимость, используя растворы с такой же минерализацией.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Рассчитывают значение оптической плотности A_x, соответствующее концентрации мономерно-димерных форм кремния в пробе воды по формуле

$$A_x = A - \overline{A}_1 - A_2, \qquad (2)$$

где A – оптическая плотность анализируемой пробы воды по 10.1.1;

$\overline{A}_1$ – среднее значение оптической плотности холостого опыта по 10.1.2;

A_2 – собственная оптическая плотность анализируемой пробы воды по 10.1.3.

11.2 Массовую концентрацию кремния X, мг/дм^3, присутствующего в анализируемой пробе в виде мономерно-димерных форм, находят по формуле

$$X = \frac{C \cdot 25}{V}, \quad (3)$$

где C – массовая концентрация кремния, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

V – объем аликвоты пробы, взятый для анализа по 10.1, см^3.

11.3 Суммарную массовую концентрацию кремния в анализируемой пробе $X_п$, мг/дм^3, находят по формуле

$$X_п = \frac{X \cdot V_к}{V_п}, \quad (4)$$

где X – массовая концентрация мономерно-димерных форм кремния в анализируемой пробе после деполимеризации, мг/дм^3;

$V_к$ – вместимость мерной колбы, в которую переносят пробу после деполимеризации, см^3;

$V_п$ – объем аликвоты пробы, взятый для деполимеризации по 10.2 или 10.3, см^3.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \quad (5)$$

где $\overline{X}$ – среднее арифметическое значение двух результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости r $(2{,}77 \cdot \sigma_r)$, мг/дм^3; при превышении предела повторяемости поступают согласно 13.2;

$\pm\Delta$ – границы абсолютной погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации кремния (см. таблицу 2), мг/дм^3.

Абсолютные погрешности результатов измерений представляют числом, содержащим не более двух значащих цифр. Наименьшие разряды числовых значений результатов измерений принимают такими же, как и наименьшие разряды числовых значений абсолютных погрешностей результатов измерений.

12.2 Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л \ (P = 0{,}95) \text{ при условии } \Delta_л < \Delta, \quad (6)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы абсолютной погрешности результатов анализа, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений, мг/дм^3.

12.3 Результаты измерения оформляют протоколом или записью в журнале по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

– оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости и погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

– контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов выполняемых измерений регламентируются в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Оперативный контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерение в соответствии с разделом 10.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (7)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации кремния в пробе, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (8)$$

где σ_r – показатель повторяемости для массовой концентрации, равной $(X_1 + X_2)/2$, мг/дм^3 (см.таблицу 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п. \quad (9)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (9) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля. В случае превышения предела повторяемости поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

13.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = X' - X - C_д, \quad (10)$$

где X' – результат контрольного измерения массовой концентрации кремния в пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

X – результат контрольного измерения массовой концентрации кремния в рабочей пробе, мг/дм^3;

$C_д$ – концентрация добавки, мг/дм^3.

13.3.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К = \sqrt{(\Delta_{лх'})^2 + (\Delta_{лх})^2}, \quad (11)$$

где $\Delta_{лх'}$, $(\Delta_{лх})$ – значения абсолютной погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие массовой концентрации кремния в пробе с добавкой (рабочей пробе), мг/дм^3.

Примечание – Допустимо для расчета норматива контроля использовать значения абсолютной погрешности, полученные расчетным путем по формулам $\Delta_{лх'} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{лх} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$, где $\Delta_{X'}$, Δ_X – приписанные методике значения абсолютной погрешности, соответствующие концентрации кремния в пробе с добавкой и рабочей пробе, соответственно, мг/дм^3.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| К_к | \le К, \quad (12)$$

процедуру признают удовлетворительной.

13.3.5 При невыполнении условия (12) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (12) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости R, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R, \qquad (13)$$

где σ_R – показатель воспроизводимости, мг/дм^3 (см. таблицу 2).

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5) или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованных растворов кремния для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации кремния фотометрическим методом АР1-Si и АР2-Si

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованных растворов кремния, предназначенных для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации кремния в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

Метрологические характеристики аттестованных растворов приведены в таблице А.1.

Таблица А.1 – Метрологические характеристики аттестованных растворов

Наименование характеристики	Значение характеристики для аттестованного раствора	
	АР1-Si	АР2-Si
Аттестованное значение массовой концентрации кремния, мг/дм^3	200,1	50,0
Границы погрешности аттестованного значения массовой концентрации кремния (P=0,95), мг/дм^3	±4,5	±1,1

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы неавтоматического действия (лабораторные) специального (I) класса точности по ГОСТ Р 53228-2008 или ГОСТ OIML R 76-1-2011, действительная цена деления (шкалы) 0,0001 г.

А.3.2 *Колба мерная 2-го класса точности исполнения 2, 2а по* ГОСТ 1770-74 вместимостью: 250 см^3 – 1 шт., 100 см^3 – 1 шт.

А.3.3 Пипетка с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью 25 см^3.

А.3.4 Стаканчик для взвешивания (бюкс) СВ-19/9 по ГОСТ 25336-82.

А.3.5 Высокий тигель из платины (изделие № 100-8) по ГОСТ 6563-2016 вместимостью 32 см^3.

А.3.6 Воронка лабораторная, тип В по ГОСТ 25336-86 диаметром 56 мм.

А.3.7 Стакан В-1, ТХС по ГОСТ 25336-82 вместимостью 500 см^3 – 1 шт.

А.3.8 Эксикатор исполнения 2, диаметром корпуса 190 мм по ГОСТ 25336-82.

А.3.9 Хлорид кальция обезвоженный по ТУ 6-09-4711-81, ч.

А.3.10 Шкаф сушильный общелабораторного назначения.

А.3.11 Печь муфельная любого типа.

А.3.12 Щипцы муфельные.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Кремний(IV) оксид (кремния диоксид) по ГОСТ 9428-73, ч.д.а.

А.4.2 Натрий углекислый (карбонат натрия), безводный по ГОСТ 83-79, ч.д.а.

А.4.3 Натрий тетраборнокислый 10-водный (тетраборат натрия), по ГОСТ 4199-76, ч.д.а.

А.4.4 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованных растворов

А.5.1 Приготовление аттестованного раствора АР1-Si

Для приготовления аттестованного раствора АР1-Si на весах специального класса точности в тигле из платины с точностью до четвертого знака после запятой 0,107 г диоксида кремния, предварительно высушенного в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 2 ч. Добавляют в тигель смесь из 2 г безводного карбоната натрия и 1 г безводного тетрабората натрия так, чтобы навеска кремния была полностью покрыта этой смесью. Тигель помещают в муфельную печь и сплавляют смесь, постепенно повышая температуру до 900 °С и выдерживая при этой температуре не менее 15 мин до получения прозрачного сплава. При сплавлении следует следить за тем, чтобы при разложении карбоната не образовывались большие пузыри. Если они появляются, тигель следует слегка охладить и потом снова медленно нагреть .

По окончании сплавления тигель охлаждают, тщательно обмывают снаружи дистиллированной водой, помещают в полипропиленовый стакан, заливают приблизительно 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды и оставляют до следующего рабочего дня. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$ и доводят до метки на колбе дистиллированной водой.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кремния 200 $мг/дм^3$.

При отборе навески диоксида кремния, отличной от значения 0,107 г, концентрации и погрешности аттестованных растворов рассчитывают по А.6.

А.5.2 Приготовление аттестованного раствора АР2-Si

Отбирают пипеткой с одной отметкой 25,0 $см^3$ раствора АР1-Si и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора доводят до метки на колбе дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию кремния 50,0 $мг/дм^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованных растворов

А.6.1 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-Si

Аттестованное значение массовой концентрации кремния C_1, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_1 = \frac{m \cdot 28{,}09 \cdot 1000 \cdot 1000}{V \cdot 60{,}09}, \qquad (А.1)$$

где m – масса навески диоксида кремния, г;

V – вместимость мерной колбы, см^3;

28,09 и 60,09 – молярная масса кремния и диоксида кремния, соответственно, г/моль.

Аттестованное значение массовой концентрации кремния в растворе АР1-Si равно

$$C_1 = \frac{0{,}107 \cdot 28{,}09 \cdot 1000 \cdot 1000}{250 \cdot 60{,}09} = 200{,}1 \text{ мг/дм}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации кремния в аттестованном растворе АР1-Si Δ_1, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_1 = C_1 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta\mu}{\mu}\right)^2 + \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2}, \qquad (А.2)$$

где $\Delta\mu$ – предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ – массовая доля основного вещества (SiO_2) в реактиве, приписанная реактиву квалификации «ч.д.а.», %;

Δ_m – предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации кремния в аттестованном растворе АР1-Si равна:

$$\Delta_1 = 200{,}1 \cdot \sqrt{\left(\frac{2}{98}\right)^2 + \left(\frac{0{,}001}{0{,}107}\right)^2 + \left(\frac{0{,}30}{250}\right)^2} = 4{,}5 \text{ мг/дм}^3.$$

А.6.2 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР2-Si

Аттестованное значение массовой концентрации кремния C_2, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2}, \qquad (А.3)$$

где V_1 – объем раствора АР1-Si, отбираемый пипеткой, см^3;
V_2 – вместимость мерной колбы, см^3.

Аттестованное значение массовой концентрации кремния в растворе АР2-Si равно

$$C_2 = \frac{200{,}1 \cdot 25}{100} = 50{,}0 \text{ мг/дм}^3.$$

Расчет предела возможных значений погрешности установления массовой концентрации кремния в аттестованном растворе АР2-Si Δ_2, мг/дм^3, выполняют по формуле

$$\Delta_2 = C_2 \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta_1}{C_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_1}}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_{V_2}}{V_2}\right)^2}, \qquad (А.4)$$

где Δ_{V_1} – предельное значение возможного отклонения объема V_1 от номинального значения, см^3;

Δ_{V_2} – предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3.

Погрешность установления массовой концентрации кремния в аттестованном растворе АР2-Si равна:

$$\Delta_2 = 50{,}0 \cdot \sqrt{\left(\frac{4{,}5}{200{,}1}\right)^2 + \left(\frac{0{,}06}{25}\right)^2 + \left(\frac{0{,}2}{100}\right)^2} = 1{,}1 \text{ мг/дм}^3.$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованные растворы может готовить специалист с высшим или средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее 6 мес.

А.9 Требования к маркировке

На пластиковой посуде с аттестованными растворами должны быть наклеены этикетки с указанием условного обозначения аттестованного

раствора, массовой концентрации кремния, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Si устойчив в течение трех лет при хранении в герметично закрытой пластиковой посуде.

Аттестованный раствор АР2-Si хранят не более трех месяцев в герметично закрытой пластиковой посуде.

Ключевые слова: кремний, природная вода, молибдокремниевая кислота, метол, винная кислота, массовая концентрация, методика измерений, фотометрический метод

Лист регистрации изменений

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа (ОРН)	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изм.	введения изм.

МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (863) 222-44-70
Телефон (863) 297-51-63
E-mail: gost.e-ecolog.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики измерений № 432.RA.RU.311345–2018

Методика измерений массовой концентрации кремния в водах фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты,

разработанная федеральным государственным бюджетным учреждением «Гидрохимический институт» (ФГБУ «ГХИ»), пр-т Стачки, д. 198, г. Ростов-на-Дону

и регламентированная РД 52.24.432–2018 «Массовая концентрация кремния в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты» на 28 с.,

аттестована в соответствии с Приказом Минпромторга от 15.12.2015 г. № 4091.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует метрологическим требованиям, приведенным в Федеральном законе от 26.06.2008 г. № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».

Показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности приведены в приложении на 1 л., являющемся неотъемлемой частью настоящего свидетельства.

Директор М.М. Трофимчук

Главный метролог А.А. Назарова

Дата выдачи свидетельства 14.06.2018

Приложение
к свидетельству № 432.RA.RU.311345–2018
об аттестации методики измерений массовой концентрации кремния в водах фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовой концентрации кремния X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы абсолютной погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,10 до 2,00 включ.	0,02	0,02+0,018·X	0,032·X	0,05+0,045·X

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измерения массовой концентрации кремния X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории) R, мг/дм^3
От 0,10 до 2,00 включ.	0,06	0,06+0,05·X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:
- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности повторяемости, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.432-2018.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Заведующий лабораторией
методов и технических
средств анализа вод,
канд. хим. наук Ю.А. Андреев

gost.e-ecolog.ru