ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ

УТВЕРЖДАЮ
И.о. директора ФГУ «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия»



С.А. Хахалин

2011 г.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОД

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНЕКИСЛОТЫ (В ПЕРЕСЧЕТЕ НА КРЕМНИЙ) В ПИТЬЕВЫХ, ПОВЕРХНОСТНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ ЖЕЛТОЙ КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ

ПНД Ф 14.1:2:4.215-06

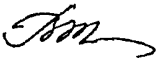
Методика допущена для целей государственного экологического контроля

МОСКВА 2006 г.
(издание 2011 г.)

gost.e-ecolog.ru

Право тиражирования и реализации принадлежит разработчику.

Методика рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия (ФБУ «ФЦАО»).

Главный инженер ФБУ «ФЦАО», к.х.н.  В.С. Талисманов

Разработчик:

«Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО»)
Адрес: 125080, г. Москва, п/о № 80, а/я № 86
Телефон: (495) 943-29-44
Телефон/факс: (495) 781-64-95; факс: (495) 781-64-96
E-mail: gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

Полное или частичное тиражирование, копирование и размещение в Интернете и на любых других носителях информации данных материалов без письменного разрешения» **разработчика преследуется по ст. 146 Уголовного Кодекса Российской Федерации.**

1 ВВЕДЕНИЕ

Настоящий документ устанавливает методику измерений кремнекислоты в пересчете на кремний в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты.

Диапазон измерений от 0,5 до 16,0 мг/дм^3.

Если массовая концентрация кремния в анализируемой пробе превышает 16,0 мг/дм^3, то допускается разбавление пробы таким образом, чтобы концентрация кремния соответствовала регламентированному диапазону.

Мешающие влияния, обусловленные присутствием в пробе восстановителей (железа (II) и др.), фосфатов, фторидов, а также железа (III) в концентрациях свыше 20 мг/дм^3 и мутности, устраняются специальной подготовкой пробы к анализу (п.9,1).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Значения показателя точности измерений[1] – расширенной относительной неопределенности измерений по настоящей методике при коэффициенте охвата 2 приведены в таблице 1. Бюджет неопределенности измерений приведен в Приложении А.

Значения показателя точности методики используют при:

– оформлении результатов анализа, выдаваемых лабораторией;

– оценке качества проведения испытаний в лаборатории;

– оценке возможности использования настоящей методики в конкретной лаборатории.

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений).

Таблица 1 – Диапазон измерений, показатели неопределенности измерений

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U при коэффициенте охвата k = 2, %
От 0,5 до 1 включ.	15	30
Св. 1 до 5 включ.	12	24
Св. 5 до 16 включ.	10	20

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений, реактивы, вспомогательные устройства, материалы.

3.1 Средства измерений и стандартные образцы

Спектрофотометр или фотоколориметр, позволяющий измерять оптическую плотность при длине волны λ =410 нм.

Кюветы с толщиной поглощающего слоя 10 мм и 50 мм.

Весы лабораторные специального класса точности с ценой деления не более 0,1 мг, наибольшим пределом взвешивания не более 210 г по ГОСТ Р 53228-2008.

Гири по ГОСТ 7328-2001.

Колбы мерные вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 1770-74.

Пипетки градуированные вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227-91.

[2] Соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.

Пипетки с одной отметкой вместимостью 15, 20 $см^3$ по ГОСТ 29169-91.

Государственные стандартные образцы (ГСО) состава раствора кремния с массовой концентрацией 1 $мг/дм^3$. Относительная погрешность аттестованных значений массовой концентрации не более 1% при P=0,95.

3.2 Вспомогательное оборудование

Колбы конические Кн-1-100 по ГОСТ 25336-82.

Стаканчики для взвешивания Н-1-50 ТХС по ГОСТ 25336-82.

Плитка электрическая по ГОСТ 14919-83.

Бутыли из полимерного материала для отбора проб и хранения растворов.

Примечания.

1 Допускается использование других средств измерений утвержденных типов, обеспечивающих измерения с установленной точностью.

2 Допускается использование другого оборудования с метрологическими и техническими характеристиками, аналогичными указанным.

3 Средства измерений должны быть поверены в установленные сроки.

3.3. Реактивы и материалы

Соляная кислота по ГОСТ 3118-77.

Молибдат аммония по ГОСТ 3765-78.

Кислота винная по ГОСТ 5817-77 или

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180-76.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678-95.

Бумага индикаторная универсальная по ТУ 6-09-1181-76.

Примечания.

1 Все реактивы, используемые для анализа, должны быть квалификации ч.д.а. или х.ч.

2 Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных.

4 МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ

Фотометрический метод определения массовой концентрации кремния основан на взаимодействии кремнекислоты с молибдатом аммония в кислой среде с образованием желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. Оптическую плотность растворов определяют при λ=410 нм.

5 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ, ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

При выполнении измерений массовой концентрации кремния необходимо соблюдать следующие требования техники безопасности.

5.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007-76.

5.2 Электробезопасность при работе с электроустановками по ГОСТ Р 12.1.019-2009.

5.3 Организация обучения работающих безопасности труда по ГОСТ 12.0.004-90.

5.4 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004-91 и иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009-83.

5.5 Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005-88.

6 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ОПЕРАТОРОВ

Выполнение измерений может производить химик-аналитик, владеющий техникой экстракционно-фотометрического анализа, изучивший инструкцию по эксплуатации спектрофотометра или фотоколориметра и получивший удовлетворительные результаты при выполнении контроля процедуры измерений.

7 ТРЕБОВАНИЯ К УСЛОВИЯМ ИЗМЕРЕНИЙ

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающего воздуха	(20±5)°С;
атмосферное давление	(84,0-106,7) кПа;
относительная влажность не более 80% при температуре 25°С;	
напряжение сети	(220±22) В;
частота переменного тока	(50 ±1) Гц.

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

При подготовке к выполнению измерений кремнекислоты в пересчете на кремний должны быть проведены следующие работы: отбор проб, подготовка прибора к работе, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, построение градуировочных графиков, контроль стабильности градуировочной характеристики.

8.1 Отбор и хранение проб

8.1.1 Отбор проб питьевых вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51593-2000 "Вода питьевая. Отбор проб".

Отбор проб поверхностных и сточных вод производится в соответствии с требованиями ГОСТ Р 51592-2000 "Вода. Общие требования к отбору проб", ПНД Ф 12.15.1-08 «Методические указания по отбору проб для анализа сточных вод».

8.1.2 Посуду для отбора проб и проведения анализа промывают водопроводной водой, обрабатывают хромовой смесью, ополаскивают водопроводной водой и несколько раз дистиллированной водой.

8.1.3 Пробы воды отбирают в бутыли из полимерного материала, (подготовленные по п.8.1.2), предварительно ополоснутые отбираемой водой. Объем отбираемой пробы должен быть не менее 150 $см^3$.

8.1.4 Пробу можно хранить при температуре 2-5°С не более 5 суток. Для хранения используют бутыли из полимерного материала. Мутные пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм.

8.1.5 При отборе проб составляется сопроводительный документ по утвержденной форме, в котором указываются:

цель анализа, предполагаемые загрязнители;

место, время отбора;

номер пробы;

объем пробы;

должность, фамилия отбирающего пробу, дата.

8.2 Подготовка прибора к работе

Подготовку спектрофотометра или фотоколориметра к работе проводят в соответствии с рабочей инструкцией по эксплуатации прибора.

8.3 Приготовление растворов

8.3.1 Приготовление раствора молибдата аммония с массовой долей 5%

Навеску 5 г молибдата аммония помещают в коническую колбу и растворяют в 95 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в посуде из полимерного материала в течение 10 дней.

8.3.2 Приготовление раствора соляной кислоты

42 $см^3$ концентрированной соляной кислоты (ρ=1,19) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в посуде из полимерного материала в течение 6 месяцев.

8.3.3 Приготовление раствора винной кислоты

Навеску 10 г винной кислоты помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и доводят до метки дистиллированной водой. Вместо винной кислоты можно использовать щавелевую кислоту. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде в темноте в течение 3 месяцев.

8.3.4 Приготовление основного градуировочного раствора кремния с массовой концентрацией 0,1 мг/$см^3$ из ГСО[3]

Раствор готовят в соответствии с прилагаемой к образцу инструкцией. 1 $см^3$ раствора должен содержать 0,1 мг кремния.

Раствор хранят в посуде из полимерного материала в течение 3-х месяцев.

8.3.5 Приготовление рабочего градуировочного раствора кремния с массовой концентрацией 0,01 мг/$см^3$

Раствор готовят из основного градуировочного раствора кремния путем разбавления. 10 $см^3$ основного градуировочного раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

1 $см^3$ раствора должен содержать 0,01 мг кремния.

Раствор готовят в день проведения анализа.

---

[3] Приготовление градуировочных растворов из оксида кремния приведено в Приложении Б.

8.4 Построение градуировочных графиков

Для построения градуировочных графиков необходимо приготовить образцы для градуировки с массовой концентрацией кремния 0,5-16 мг/дм^3. Условия анализа, его проведение должны соответствовать п.п.7 и 9.

Строят два градуировочных графика.

График № 1 - массовая концентрация кремния от 0,5 до 4,0 мг/дм^3, кювета с толщиной поглощающего слоя 50 мм.

График № 2 - массовая концентрация кремния от 4,0 до 16 мг/дм^3, кювета с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

Состав и количество образцов для градуировки приведены в таблице 2.

Образцы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 25 см^3, далее растворы переносят в колбы вместимостью 100 см^3 и проводят через весь ход анализа по п.9.

Таблица 2 - Состав и количество образцов для градуировки

Номер образца	Массовая концентрация кремния в градуировочных растворах, мг/дм^3	Аликвотная часть раствора (см^3), помещаемая в мерную колбу вместимостью 25 см^3		
		Рабочий градуировочный раствор с массовой концентрацией 0,01 мг/см^3		Основной градуировочный раствор с массовой концентрацией 0,1 мг/см^3
1	0,0	0,0		0,0
2	0,5	1,25		
3	1,0	2,5		
4	2,0	5,0		
5	4,0	10,0	или	1,0
6	6,0			1,5
7	8,0			2,0
8	12,0			3,0
9	16,0			4,0

Анализ образцов для градуировки проводят в порядке возрастания их концентрации. Для построения градуировочных графиков каждую искусственную смесь необходимо фотометрировать 3 раза с целью исключения случайных результатов и усреднения данных. При построении градуировочного графика по оси ординат откладывают значения оптической плотности, а по оси абсцисс - величину концентрации вещества в мг/дм^3.

8.5 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят не реже одного раза в квартал, а также при смене партий реактивов, после поверки или ремонта прибора. Средствами контроля являются вновь приготовленные образцы для градуировки (не менее 3 образцов из приведенных в табл. 4. Выполняют не менее 5 измерений и находят среднее арифметическое полученных значений.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении для каждого образца для градуировки следующего условия:

$$| X - C | \leq 0{,}01 \cdot C \cdot K_{гр.}, \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации кремния в образце для градуировки, мг/дм^3;

C – аттестованное значение массовой концентрации кремния в образце для градуировки, мг/дм^3.

Значения $K_{гр.}$ составляет для диапазона определяемых концентраций, мг/дм^3:

- от 0,5 до 1,0 вкл. – 21 %;
- св. 1,0 до 10 вкл. – 17 %;
- св. 10 до 16 вкл. – 14 %.

Примечание.

Допустимо значения градуировочных коэффициентов устанавливать в лаборатории при накоплении статистических данных при условии, что они не превышают значений, приведенных выше.

Если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется только для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца с целью исключения результата, содержащего грубую погрешность.

Если градуировочная характеристика нестабильна, выясняют причины и повторяют контроль с использованием других образцов для градуировки, предусмотренных методикой. При повторном обнаружении нестабильности градуировочной характеристики строят новый градуировочный график.

9 ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ

9.1 Устранение мешающих влияний

Мешающее влияние железа (II) устраняют добавлением нескольких кристалликов надсернокислого аммония.

Для устранения влияния фосфатов добавляют растворы щавелевой или винной кислоты.

Сероводород и сульфиды удаляют подкислением и продуванием пробы воды воздухом.

Для удаления фторидов используют борную кислоту, добавляя 20-ти кратный ее избыток.

При анализе слабоокрашенных и мутных вод необходимо провести опыт, в котором окрашенную пробу обрабатывают так же, как и при анализе, но без добавления реактивов. Оптические плотности полученных растворов "холостой", "рабочей" пробы и пробы на цветность измеряют относительно дистиллированной воды, для расчета истинной оптической плотности используют формулу:

$$D_{ист.} = D_{рабоч.} - D_{цветн.} - D_{холост.}$$

9.2 Ход анализа

25 см^3 (или меньший объем, доведенный до 25 см^3 дистиллированной водой) исследуемой воды помещают в коническую колбу вместимостью 100 см^3, приливают 1 см^3 раствора соляной кислоты, 2,5

см^3 раствора молибдата аммония и через десять минут добавляют 2,5 см^3 раствора винной кислоты. Смесь перемешивают и спустя 15 мин измеряют оптическую плотность раствора при λ=410 нм в кюветах с толщиной оптического слоя 10 мм или 50 мм. Раствором сравнения служит дистиллированная вода.

10 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Массовую концентрацию кремния X (мг/дм^3) рассчитывают по формуле:

$$X = C \cdot K, \qquad (2)$$

где С- массовая концентрация кремния, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

К - коэффициент разбавления.

При необходимости за результат измерений $X_{ср}$ принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2.

$$X_{ср} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \qquad (3)$$

для которых выполняется следующее условие:

$$|X_1 - X_2| \le 0{,}01 \cdot r \cdot X_{ср} \qquad (4)$$

где r - предел повторяемости, значения которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения предела повторяемости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), r, %
От 0,5 до 1 включ.	28
Св. 1 до 5 включ.	25
Св. 5 до 16 включ.	21

При невыполнении условия (4) могут быть использованы методы проверки приемлемости результатов параллельных определений и установления окончательного результата согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

11 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Результат измерений в документах, предусматривающих его использование, может быть представлен в виде: $X \pm = 0,01 \cdot U \cdot X$, мг/дм^3,

где X – результат измерений массовой концентрации, установленный по п.10, мг/дм^3;

U – значение показателя точности измерений (расширенная неопределенность измерений с коэффициентом охвата 2).

Значение U приведено в таблице 1.

Допускается результат измерений в документах, выдаваемых лабораторией, представлять в виде: $X \pm 0,01 \cdot U_л \cdot X$, мг/дм^3, P=0,95, при условии $U_л < U$, где $U_л$ - значение показателя точности измерений (расширенной неопределенности с коэффициентом охвата 2), установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание.

При представлении результата измерений в документах, выдаваемых лабораторией, указывают:

– количество результатов параллельных определений, использованных для расчета результата измерений;

– способ определения результата измерений (среднее арифметическое значение или медиана результатов параллельных определений).

12 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

12.1 Общие положения

Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений;

- контроль стабильности результатов измерений на основе контроля стабильности среднего квадратического отклонения (СКО) повторяемости, СКО промежуточной (внутрилабораторной) прецизионности и правильности.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений и алгоритмы контрольных процедур (с использованием метода добавок, с использованием образцов для контроля и т.п.), а также реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений регламентируют во внутренних документах лаборатории.

Ответственность за организацию проведения контроля стабильности результатов анализа возлагают на лицо, ответственное за систему качества в лаборатории.

Разрешение противоречий между результатами двух лабораторий проводят в соответствии с 5.3.3 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием метода добавок

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля K.

Результат контрольной процедуры $K_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| X'_{ср} - X_{ср} - C_д \right|, \qquad (5)$$

где $X'_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации кремния в пробе с известной добавкой – среднее арифметическое двух результатов па-

раллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

$X_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации кремния в исходной пробе – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4).

$C_д$ – величина добавки.

Норматив контроля К рассчитывают по формуле

$$K = 2\sqrt{\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}} + \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}}, \qquad (6)$$

где $\sigma^2_{I(TOE)_{X'_{ср}}}, \sigma^2_{I(TOE)_{X_{ср}}}$ - стандартные отклонения промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации кремния в пробе с известной добавкой и в исходной пробе соответственно, мг/дм^3.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (7)$$

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (7) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

12.2 Оперативный контроль процедуры измерений с использованием образцов для контроля

Оперативный контроль процедуры измерений проводят путем сравнения результата отдельно взятой контрольной процедуры $K_к$ с нормативом контроля *К*.

Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_к = \left| C_{ср} - C \right|, \qquad (8)$$

где $C_{ср}$ – результат анализа массовой концентрации кремния в образце для контроля – среднее арифметическое двух результатов параллельных определений, расхождение между которыми удовлетворяет условию (4);

C – аттестованное значение образца для контроля.

Норматив контроля K рассчитывают по формуле

$$K = 2\sigma_{I(TOE)}, \qquad (9)$$

где $\sigma_{I(TOE)}$ - стандартное отклонение промежуточной прецизионности, соответствующие массовой концентрации кремния в образце для контроля, мг/дм^3.

Процедуру анализа признают удовлетворительной, при выполнении условия:

$$K_к \leq K \qquad (10)$$

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

13 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ДВУХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Расхождение между результатами анализа, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости. При выполнении этого условия приемлемы оба результата анализа, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значения предела воспроизводимости приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Значения предела воспроизводимости при вероятности P=0,95

Диапазон измерений, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях), R, %
От 0,5 до 1 включ.	41
Св. 1 до 5 включ.	31
Св. 5 до 16 включ.	27

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно раздела 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

Таблица А.1 – Бюджет неопределенности измерений

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(0,5 - 1) мг/дм^3	(св. 1 - 5) мг/дм^3	(св. 5 - 16) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1	В	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2	В	1,5	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3	В	2,5	2,5	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r	А	10,0	9,0	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(ТОЕ)}$	А	13,0	10,0	8,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R	А	14,5	11,0	9,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	12	10
Расширенная относительная неопределенность, ($U_{отн.}$) при k = 2, %		30	24	20

Примечания.
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

[4] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, получаемых в условиях воспроизводимости.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Приготовление градуировочных растворов кремния из оксида кремния

Б.1 Оборудование, реактивы и материалы

Кремний оксид, ГОСТ 9428-73.

Натрия карбонат, ГОСТ 83-79.

Натрий тетраборнокислый (бура), ГОСТ 4199-76.

Кислота соляная, ГОСТ 3118-77, раствор 1:3.

Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72.

Платиновые тигли ГОСТ 6563-75.

Муфельная печь.

Б.2 Приготовление основного градуировочного раствора с концентрацией 0,1 мг/см^3 кремния

100 мг оксида кремния (SiO_2) сплавляют в платиновом тигле с 3 г смеси безводной соли карбоната натрия и буры, взятых в соотношении 2:1, при t=900°С в течение 15-20 мин до получения прозрачного сплава. После охлаждения сплав переносят в полиэтиленовый стакан и заливают 200-300 см^3 дистиллированной воды и оставляют на ночь. Затем добавляют 100 см^3 соляной кислоты (1:3) и перемешивают. Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Хранят в полиэтиленовой посуде в течение 6 месяцев.

Б.3 Приготовление рабочего градуировочного раствора с концентрацией 0,01 мг/см^3 кремния

10 см^3 основного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор готовят в день проведения анализа.

000212

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО
ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ
(Росстандарт)
Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»)
Государственный научный метрологический институт

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики (метода) измерений

№ 222.0069/01.00258/2011

Методика измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на
наименование методики (метода), включая наименование измеряемой величины, и, при необходимости,
кремний) в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом в
объекта измерений, дополнительных параметров и реализуемый способ измерений
виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты,

предназначенная для применения в организациях, осуществляющих контроль состава
область использования
питьевых, поверхностных и сточных вод,

разработанная ФБУ "ФЦАО", 125080, г. Москва, Волоколамское шоссе, д.11, стр.1,
наименование и адрес организации (предприятия), разработавшей методику (метод)

и содержащаяся в ПНД Ф 14.1:2:4.215-06 "Методика измерений массовой концентрации
обозначение и наименование документа, содержащего методику (метод), год утверждения, число страниц
кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и сточных водах

фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты",

издание 2011г., на 20 листах.

Методика (метод) аттестована (ан) в соответствии с ФЗ № 102 "Об обеспечении единства измерений" и ГОСТ Р 8.563-2009.

Аттестация осуществлена по результатам метрологической экспертизы материалов по
теоретических и (или) экспериментальных исследований
разработке методики (метода) измерений и экспериментальных исследований

В результате аттестации методики (метода) измерений установлено, что методика (метод)
нормативно-правовой документ в области обеспечения единства измерений (при наличии) и ГОСТ Р 8.563
измерений соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТ Р 8.563-2009.

Показатели точности измерений приведены в приложении на 1 л.

Зам. директора по научной работе С.В.Медведевских

Зав. лабораторией О.В. Кочергина

Дата выдачи 05.03.2011

Рекомендуемый срок
методики (метода) измерений

Россия, 620000, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская
Тел.: (343) 350-26-18, факс: (343) 350-20-39. E-mail: uniim@uniim.ru

ЕТРОН

ПРИЛОЖЕНИЕ

к свидетельству № 222.0069/01.00258/2011 об аттестации
регистрационный номер

методики измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты

на 1 листе

1 Показатели точности измерений[1], пределы повторяемости и воспроизводимости приведены в таблице 1

Таблица 1

Диапазон измерений, мг/дм^3	Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %	Расширенная относительная неопределенность[2], U, % (при коэффициенте охвата k = 2)	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений, при P=0,95), r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в разных лабораториях, при P=0,95), R[3], %
От 0,5 до 1 включ.	15	30	28	41
Св. 1 до 5 включ.	12	24	25	31
Св. 5 до 16 включ.	10	20	21	27

2 Бюджет неопределенности измерений приведен в таблице 2

Таблица 2

Источник неопределенности	Оценка типа	Стандартная относительная неопределенность, %		
		(0,5-1) мг/дм^3	(1 – 5) мг/дм^3	(5 – 16) мг/дм^3
Приготовление градуировочных растворов, u_1	B	2,5	2,5	2,5
Степень чистоты реактивов и дистиллированной воды, u_2	B	1,5	1,5	1,5
Подготовка проб к анализу, u_3	B	2,5	2,5	2,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях повторяемости[4], u_r	A	10,0	9,0	7,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях промежуточной прецизионности[4], $u_{I(ТОВ)}$	A	13,0	10,0	8,5
Стандартное отклонение результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости, u_R	A	14,5	11,0	9,5
Суммарная стандартная относительная неопределенность, u_c, %		15	12	10
Расширенная относительная неопределенность, U, при k=2, %		30	24	20

Примечания:
1 Оценка (неопределенности) типа А получена путем статистического анализа ряда наблюдений.
2 Оценка (неопределенности) типа В получена способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений.

Зав. лабораторией 222 О.В. Кочергина

Дата выдачи: 05.03.2011 г.

---

[1] В соответствии с ГОСТ Р 8.563-2009 (п. 3.4) в качестве показателя точности измерений использованы показатели неопределенности измерений.
[2] Соответствует характеристике относительной погрешности при доверительной вероятности P = 0,95.
[3] Результаты измерений на идентичных образцах исследуемого объекта, полученные двумя лабораториями, будут различаться с превышением предела воспроизводимости (R) в среднем не чаще одного раза на 20 случаев при нормальном и правильном использовании методики
gost.e-ecolog.ru
рено по экспериментальным данным, полученным в десяти лабораториях, при разработке данной методики.
[4] Согласно ГОСТ Р ИСО 5725-3-2002 учтено при расчете стандартного отклонения результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости