ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143–08 от 22.02.08)

ООО «Сиб-СТРИМ»

МУ 08-47/227

(Взамен МУ 08-47/192)

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

(Измененная редакция, Изм. № 1)

Регистрационный код по Федеральному реестру методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора

ФР. 1.31.2009.06230

Томск 2009

gost.e-ecolog.ru

ООО «Сиб-СТРИМ»

«УТВЕРЖДАЮ»
Директор ООО «Сиб-СТРИМ»
_____В.В. Мошкин
18 марта 2009 г.

МУ 08-47/227

(Взамен МУ 08-47/192)

(по реестру аккредитованной метрологической службы ТПУ)

ВОДЫ ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

(Измененная редакция, Изм. № 1)

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
АККРЕДИТОВАННАЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ СЛУЖБА ТПУ
(Аттестат об аккредитации № РОСС RU 01.00143-08 от 22.02.08)

СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ

№08-47/227

Методика выполнения измерений массовой концентрации кремниевой кислоты фотометрическим методом, разработанная в ООО «Сиб-СТРИМ», ОАО «Мосэнерго» и регламентированная в МУ 08-47/227 (по реестру аккредитованной метрологической службы Томского политехнического университета)

ВОДЫ ПРОИЗВОСТВЕННЫЕ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).
Аттестация осуществлена по результатам теоретического и экспериментального исследования МВИ.
В результате аттестации МВИ установлено, что данная МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

1 Диапазоны измерений, относительные значения показателей повторяемости, воспроизводимости и точности методики при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых концентраций кремниевой кислоты, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r, %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R, %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ, %
От 0,004 до 0,01 включ.	6	14	30
Св 0,01 до 0,04 включ.	5	12	25
Св.0,04 до 0,1 включ.	5	9	19
Св 0,1 до 4,0 включ.	2	5	10

2. Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых концентраций кремниевой кислоты, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений), R
От 0,004 до 0,01 включ.	$0,17\cdot\overline{X}$	$0,39\cdot\overline{\overline{X}}$
Св 0,01 до 0,04 включ.	$0,14\cdot\overline{X}$	$0,34\cdot\overline{\overline{X}}$
Св.0,04 до 0,1 включ.	$0,14\cdot\overline{X}$	$0,25\cdot\overline{\overline{X}}$
Св 0,1 до 4,0 включ.	$0,06\cdot\overline{X}$	$0,14\cdot\overline{\overline{X}}$

$\overline{X}$ – среднее арифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации кремниевой кислоты
$\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое значение результатов анализа, полученных в двух лабораториях

3. Дата выдачи свидетельства 16 марта 2009 г.

«СОГЛАСОВАНО»
Главный метролог ТПУ
_____ Е.Н. Рузанов
«___» марта 2009г.

«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по НРиИ ТПУ
_____ В.А. Власов

Метролог метрологической службы ТПУ
_____ Н. П. Пикула
« 16 » марта 2009г.

«СОГЛАСОВАНО»
Директор ФГУ «Томский ЦСМ»
_____ М. М. Чухланцева

1 НАЗНАЧЕНИЕ И ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий документ (МУ 08-47/227) устанавливает фотометрический метод определения массовой концентрации кремниевой кислоты в диапазоне концентраций от 0,004 до 4 мг/дм^3 (в пересчете на SiO_2).

Настоящий документ разработан на основе и с учетом требований ОСТ 34 70-953.6-88 (изд.1995) «Производственные воды тепловых электростанций. Методы определения кремниевой кислоты».

Метод предназначен для анализа производственных вод тепловых электростанций и устанавливает порядок определения массовой концентрации кремниевой кислоты в исходных водах, обработанных известково-коагуляционным, ионитным или термическим способом, в питательной воде и конденсатах, её составляющих, котловых, циркулирующих в системе охлаждения и теплофикационных водах.

Определение содержания кремниевой кислоты в производственных водах рекомендуется проводить:

- по синему кремнемолибденовому комплексу в водах, содержащих менее 0,3 мг/дм^3 кремниевой кислоты (метод А);

- по жёлтому кремнемолибденовому комплексу в водах, содержащих более 0,3 мг/дм^3 кремниевой кислоты (метод Б).

Если содержание кремниевой кислоты в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, проводят разбавление исходной анализируемой пробы воды. Если содержание кремниевой кислоты в пробе выходит за нижнюю границу диапазона определяемых концентраций, проводят концентрирование пробы (до 10 раз).

2 ПРИПИСАННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОГРЕШНОСТИ МЕТОДИКИ

Метод выполнения измерений массовой концентрации кремниевой кислоты в пробах вод обеспечивает получение результатов с погрешностью, не превышающей значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – Относительные значения приписанных характеристик случайной (показатель воспроизводимости, показатель повторяемости) и общей (показатель точности) погрешности методики при P=0,95

Диапазон определяемых концентраций кремниевой кислоты, мг/дм^3	Показатели		
	повторяемости, σ_r,%	воспроизводимости, σ_R,%	точности, δ,%
От 0,004 до 0,01 вкл.	6	14	30
Св. 0,01 до 0,04 вкл.	5	12	25
Св. 0,04 до 0,1 вкл.	5	9	19
Св. 0,1 до 4 вкл.	2	5	10

3 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ, ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА, МАТЕРИАЛЫ И РЕАКТИВЫ

3.1 СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЙ

3.1.1 Фотоколориметр любого типа (КФК, ФЭК, ФК или другой), позволяющий измерять оптическую плотность при λ = 400–750 нм, кюветы толщиной 10–100 мм или спектрофотометр.

3.1.2 Весы лабораторные аналитические общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

3.1.3 Посуда мерная лабораторная стеклянная 2-го класса точности по ГОСТ 1770: колбы наливные вместимостью 50,0, 250, 500 и 1000 см^3; колбы конические с пришлифованными пробками и без пробок вместимостью 250 и 500 см^3, цилиндры мерные вместимостью 50, 100, 250 и 500 см^3 по ГОСТ 25336.

3.1.4 Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01–1,00 мкл [1]

3.1.5 Пипетки мерные лабораторные стеклянные 2-го класса точности вместимостью 1;0; 2,0; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0 и 100 см^3 и пипетки мерные без делений по ГОСТ 29227 и ГОСТ 29169.

3.1.6 Государственные стандартные образцы состава раствора ионов кремния с погрешностью не более 1% отн. при P=0,95. Например, МСО 0130:2000 с содержанием ионов кремния 1,0 мг/см^3.

Допускается использовать другое оборудование и приборы, позволяющие воспроизводить метрологические характеристики, указанные в данной методике анализа.

3.2 ИСПЫТАТЕЛЬНОЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

3.2.1 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 или других марок.

3.2.2 Муфельная печь типа ПМ-8, или электропечь сопротивления камерная лабораторная, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150°С до 1200°С с погрешностью ±25°С.

3.2.3 Щипцы тигельные.

3.2.4 Шкаф сушильный с регулируемой температурой в пределах от 50 до 160°С.

3.2.5 Баня водяная [2].

3.2.6 Чашка платиновая вместимостью не менее 50 $см^3$.

3.2.7 Стаканы химические вместимостью от 50 до 1000 $см^3$.

3.2.8 Сосуды полиэтиленовые с полиэтиленовыми крышками вместимостью 300–500 $см^3$.

3.2.9 Воронки стеклянные диаметром от 40 до 150 мм по ГОСТ 23932.

3.2.10 Эксикаторы без крана типа 3 по ГОСТ 25336.

3.2.11 Вставка для эксикатора по ГОСТ 9147.

3.2.12 Чашки фарфоровые диаметром 12,0 см по ГОСТ 9147.

3.2.13 Сменные наконечники к дозаторам на 0,01–10,0 $см^3$.

3.3 РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

3.3.1 Кислота соляная по ГОСТ 14261 ос.ч. или ГОСТ 3118 х.ч.

3.3.2 Кислота серная по ГОСТ 14262 ос.ч. или ГОСТ 4204 х.ч.

3.3.3. Кислота серная стандарт-титр [3].

3.3.4 Кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484 х.ч.

3.3.5 Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 11125 ос.ч или ГОСТ 4461 х ч.

3.3.6 Аммоний молибденово-кислый по ГОСТ 3765 х.ч.

3.3.7 Олово двухлористое ч.д.а. [4].

3.3.8 Глицерин по ГОСТ 6259 ч.д.а.

3.3.9 Метол марки «А» по ГОСТ 25664.

3.3.10 Аммиак водный по ГОСТ 3760 или ГОСТ 24147 .

3.3.11 Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277 х.ч.

3.3.12 Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156 х.ч.

3.3.13 Натрий кремнефтористый.

3.3.14 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328 х.ч.

3.3.15 Натрий сернистокислый (сульфит) по ГОСТ 4166 х.ч.

3.3.16 Кислота щавелевая по ГОСТ 22180 х.ч.

3.3.17 Вода для лабораторного анализа 1-й степени чистоты с удельной электрической проводимостью не более 0,1 мкСм/см по ГОСТ 52501 (далее по тексту обессоленная вода).

4 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1 При выполнении анализов необходимо соблюдать правила техники безопасности, установленные при работе с токсичными, едкими и легковоспламеняющимися веществами по ГОСТ 12.1.005.

4.2 Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004.

4.3 Лаборатория должна иметь средства пожаротушения по ГОСТ 12.4.009.

4.4 При работе с электроустройствами должны соблюдаться правила электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019.

5 ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ ИСПОЛНИТЕЛЯ

Анализ по данной методике может проводить химик-аналитик, имеющий опыт работы в химической лаборатории и изучивший руководство по эксплуатации фотоэлектроколориметра.

6 УСЛОВИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

6.1 Процессы приготовления растворов и подготовки проб к анализу проводят в следующих условиях: температура окружающей среды (20±5) °С; относительная влажность воздуха не более 80 % при температуре 25 °С; атмосферное давление (630 – 800) мм.рт.ст. или (84 – 106,7) кПа.

6.2 Выполнение измерений проводят в условиях, рекомендуемых в руководстве по эксплуатации к прибору.

6.1 **(Измененная редакция, Изм. № 1)**

7 ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Метод отбора и хранения проб – по ОСТ 34-70-953.1-88 (изд.1995 г.) «Воды производственные тепловых электростанций. Метод отбора проб».

8 ПОДГОТОВКА К ВЫПОЛНЕНИЮ ИЗМЕРЕНИЙ

8.1 ПОДГОТОВКА ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ

8.1.1 Новую лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают азотной кислотой и многократно обессоленной водой. Рабочие поверхности кювет промывают в соответствии с РЭ на фотоэлектроколориметр.

8.1.2 Платиновую чашку (или платиновый тигель) очищают концентрированной соляной кислотой; для этого вливают в неё такое количество кислоты, чтобы заполнить чашку или тигель почти до краёв и нагревают на кипящей водяной бане до полного испарения кислоты. После этого вливают подкисленную соляной кислотой обессоленную воду и оставляют на несколько часов. Затем выливают содержимое чашки, ополаскивают обессоленной водой, вливают 10 $см^3$ насыщенного раствора двууглекислого натрия, выпаривают жидкость досуха, прокаливают чашку или тигель с осадком при температуре 700–800°С в течение часа. После этого в остывшую чашку или тигель вливают 15–20 $см^3$ обессоленной воды, нагревают до полного растворения осадка и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. Далее проводят анализ по п.12.3, но добавляют 2 $см^3$ раствора серной кислоты молярной концентрации c (H_2SO_4)=5 моль/$дм^3$.

Чашка или тигель считаются пригодными к работе, если содержание кремнекислоты не превышает значения холостого опыта.

8.2 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОСНОВНОГО И РАБОЧИХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

8.2.1 Основной раствор кремниевой кислоты

Основным раствором является ГСО состава растворов ионов кремния с аттестованным значением массовой концентрации 1,0 мг/$см^3$ (1000 мг/$дм^3$), что в пересчете на SiO_2 составляет 2,143 мг/$см^3$.

Рекомендуется использовать инструкцию по применению государственных стандартных образцов.

При отсутствии ГСО раствора ионов кремния возможно приготовление раствора кремниевой кислоты по одному из вариантов:

Вариант А – из кремнекислого натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$):

Навеску кремнекислого натрия около 5,0 г растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в растворе гидроокиси натрия с массовой долей 4%.

Жидкость фильтруют, если она мутная и устанавливают в ней содержание кремнекислоты весовым способом. Для этого отбирают три пробы объёмом 25,0 или 50,0 $см^3$ в три фарфоровые чашки, вливают в них по 10 – 15 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и выпаривают на водяной бане досуха. После охлаждения чашек вливают в них ещё по 1 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и по 25 – 30 $см^3$ горячей обессоленной воды. Выделившуюся кремниевую кислоту отфильтровывают на беззольные фильтры, чашки обмывают горячей обессоленной водой, остатки кремниевой кислоты убирают стеклянными палочками или кусочками бумажного фильтра. Осадки на фильтре промывают горячей обессоленной водой до исчезновения в фильтрате положительной реакции на хлорид-ионы (проба с каплей раствора азотнокислого серебра). Фильтры с осадком помещают во взвешенные, прокаленные фарфоровые тигли, осторожно высушивают, затем озоляют и прокаливают осадки в муфельной печи при температуре не ниже 900^{0}С до постоянного веса осадка. Содержание кремниевой кислоты (SiO_2) г/$дм^3$ в приготовленном основном растворе вычисляют по формуле:

$$(SiO_2) = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где a – масса прокаленной кремнекислоты, г

V – объём раствора, взятый для анализа (50 или 25 $см^3$)

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений, допустимое расхождение между которыми не должно превышать 2% .

Вариант Б – из кремнефторида натрия (Na_2SiF_6):

Перед взвешиванием соль высушивают в течение часа при температуре 105–110 ^{0}С.

Навеску 3,160 г кремнефторида натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 1 $дм^3$ в 500–600 $см^3$ обессоленной воды. Для ускорения растворения подогревают жидкость в колбе под струёй тёплой воды. После полного растворения соли жидкости дают остыть и доводят объем до метки обессоленной водой. Раствор перемешивают и переливают в полиэтиленовый сосуд, предварительно сполоснув этот сосуд дважды приготовленным раствором. 1,0 $см^3$ раствора содержит 1,0 мг кремниевой кислоты (1000 мг/$дм^3$).

Основной раствор устойчив, должен храниться в полиэтиленовом сосуде с хорошо завинчивающейся крышкой.

Погрешность приготовления данных растворов не превышает 3% отн.

8.2.2 Рабочий раствор с содержанием SiO_2 10,0 мг/дм^3 (10мкг/см^3)

8.2.2.1 Из ГСО раствора ионов кремния с концентрацией 1000 мг/дм^3: в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вводят 4,7 см^3 раствора ГСО и доводят объем до метки обессоленной водой, тщательно перемешивают

8.2.2.2 Из раствора, приготовленного из кремнекислого натрия: в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вводят объём, равный 10:(SiO_2) см^3, (расчетное значение (SiO_2) – вариант А). Доводят раствор в колбе до метки обессоленной водой, тщательно перемешивают.

8.2.2.3 Из раствора, приготовленного из кремнефторида натрия (вариант Б): в мерную колбу вместимостью 1000см^3 вводят объем 10,0 см^3 основного раствора и доводят объем в колбе до метки обессоленной водой, тщательно перемешивают.

Раствор должен храниться в полиэтиленовом сосуде с хорошо завинчивающейся крышкой. Срок хранения 10–15 суток.

8.2.3. Рабочий раствор с содержанием SiO_2 1,0 мг/дм^3 (1мкг/см^3)

Готовят разбавлением точно в десять раз рабочего раствора с содержанием кремниевой кислоты 10,0 мг/дм^3 (10 мкг/см^3): в мерную колбу вместимостью 500 см^3 вводят 50,0 см^3 рабочего раствора с концентрацией SiO_2 10,0 мг/дм^3, доводят объем в колбе до метки обессоленной водой, тщательно перемешивают

Раствор пригоден только в день приготовления.

8.3 Приготовление растворов реактивов

8.3.1 Растворы для восстановления

метол с сульфитом натрия: 10 г метола и 80 г сульфита натрия растворяют в 800 см^3 обессоленной воды при нагревании примерно до 50 ^{0}С. Раствор интенсивно перемешивают, фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3 и доливают до метки обессоленной водой. Хранят в хорошо закрывающемся полиэтиленовом сосуде. Срок хранения реактива 15–20 суток.

или раствор хлористого олова: навеску 2,5 г хлористого олова ($SnCl_2$) помещают в фарфоровую чашку, добавляют 100 см^3 глицерина и смесь подогревают на кипящей водяной бане, растирая оловянную соль стеклянной палочкой до полного растворения. Реактив устойчив, сохраняют в стеклянном сосуде емкостью 150 см^3.

8.3.2 Раствор щавелевой кислоты с массовой концентрацией 5 %

5,0 г щавелевой кислоты растворяют в 95 $см^3$ обессоленной воды. Раствор устойчив, хранят в хорошо закрывающемся полиэтиленовом сосуде. При появлении хлопьев (биологических образований) готовят свежий раствор, посуду тщательно моют.

8.3.3 Раствор серной кислоты молярной концентрации c (H_2SO_4) = 0,5 моль/$дм^3$

30,0 $см^3$ концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 400 $см^3$ обессоленной воды и дают остыть до комнатной температуры. Раствор переливают в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, доливают до метки обессоленной водой.

Раствор устойчив, сохраняют в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

8.3.4 Раствор серной кислоты молярной концентрации c (H_2SO_4)= 5 моль/$дм^3$

280 $см^3$ концентрированной серной кислоты осторожно приливают к 720 $см^3$ обессоленной воды и дают остыть до комнатной температуры.

Раствор устойчив, сохраняют в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

8.3.5 Раствор серной кислоты c (1/2H_2SO_4) = 0,1 моль/$дм^3$ (0,1Н)

приготавливают согласно инструкции к растворам стандарт-титров.

8.3.6 Насыщенный раствор бикарбоната натрия:

растворяют около 40 г двууглекислого натрия в 300 $см^3$ обессоленной воды, нагретой до 60–70 ^{0}С. Жидкость интенсивно перемешивают и переносят вместе с осадком в полиэтиленовый сосуд вместимостью 500 $см^3$. Раствор хранят в полиэтиленовом сосуде с хорошо завинчивающейся крышкой.

8.3.7 Раствор бикарбоната натрия с массовой долей 2 %

растворяют 2,0 г двууглекислого натрия в 98 $см^3$ обессоленной воды. Раствор устойчив, сохраняют в склянке с плотно закрывающейся пробкой.

8.3.8 Раствор гидроокиси натрия с массовой долей 4%

40,0 г гидроокиси натрия растворяют в 960 $см^3$ обессоленной воды.

Хранят раствор в хорошо закрывающемся полиэтиленовом сосуде, защищённом от доступа углекислоты.

8.3.9 Раствор молибденово–кислого аммония

50,0 г хорошо измельченного молибденово–кислого аммония растворяют в небольшом количестве обессоленной воды в мерной колбе объёмом 1 $дм^3$, вносят

10 см^3 аммиака с массовой долей 25% и доводят объём до метки обессоленной водой.

Хранят в хорошо закрывающемся полиэтиленовом сосуде. Срок хранения реактива – 1 месяц.

Для метода определения по синему комплексу рекомендуется предварительная перекристаллизация молибденово–кислого аммония. Для этого 250 г молибденово–кислого аммония растворяют в 400 см^3 обессоленной воды при температуре 80 °С, добавляют раствор аммиака с массовой долей 25% до появления явного запаха. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр («синяя лента»), собирая фильтрат в стакан с этиловым спиртом (объем спирта 300 см^3). Раствор охлаждают до 10 °С и оставляют для выпадения кристаллов молибденово-кислого аммония (в течение одного часа). Выпавшие кристаллы отфильтровывают от маточного раствора через воронку Бюхнера. Кристаллы промывают 2–3 раза этиловым спиртом, порциями по 20–30 см^3, затем высушивают на воздухе. Рекомендуется использовать полипропиленовую или фторопластовую посуду (стаканы, палочки).

8.3.10 Раствор азотнокислого серебра

5,0 г азотнокислого серебра растворяют в 60 см^3 обессоленной воды и приливают 40 см^3 концентрированной азотной кислоты. Раствор устойчив, сохраняют в склянке из тёмного стекла.

9 ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА ПРОБ

В тех случаях, если в анализируемых водах присутствует «нереакционноспособная» кремниевая кислота (как правило, природная вода): частички кварца или силикатных материалов различной степени дисперсности, органические вещества, адсорбировавшие кремниевую кислоту и т.п., необходимо перевести всю кремниевую кислоту в реакционно-способное (растворенное) состояние по одному из способов (9.1 или 9.2).

Одновременно проводят подготовку двух параллельных проб.

9.1 Пробу воды объёмом 5,0; 10,0 или 40,0 см^3 в зависимости от содержания кремниевой кислоты, помещают в чистую платиновую чашку или платиновый тигель, приливают 10 см^3 насыщенного раствора натрия двууглекислого и выпаривают на водяной бане или на плитке досуха, не допуская разбрызгивания раствора. Чашку или тигель помещают в муфель, постепенно доводят температуру до 700–800^{0}С и при этой температуре выдерживают не менее часа.

Вынимают чашку или тигель из муфеля, дают остыть, затем вливают 15–20 $см^3$ обессоленной воды и нагревают на кипящей водяной бане до полного растворения осадка. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, в которую для нейтрализации бикарбоната натрия и предотвращения контакта щелочной жидкости со стеклом предварительно введено 1–1,5 $см^3$ серной кислоты (5 моль/$дм^3$) в небольшом количестве обессоленной воды. При этом общий объем жидкости в мерной колбе не должен превышать 40 $см^3$. Далее поступают по п.12.3.

9.2 Пробу воды объёмом 5,0; 10,0 или 40,0 $см^3$ в зависимости от содержания кремниевой кислоты, помещают в чистую платиновую чашку или платиновый тигель, приливают 2 $см^3$ раствора натрия двууглекислого и выпаривают на водяной бане или на плитке досуха, не допуская разбрызгивания раствора. Чашку или тигель помещают в муфель, предварительно нагретый до 900 ^{0}С, и при этой температуре выдерживают не более 5–10 минут (можно использовать для процедуры сплавления газовую горелку). Вынимают чашку или тигель из муфеля, дают остыть, вливают 15–20 $см^3$ обессоленной воды, нагревают на кипящей водяной бане до полного растворения осадка. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, в которую предварительно введено 4 $см^3$ серной кислоты молярной концентрации $c(1/2H_2SO_4)$ = 0,1 моль/$дм^3$ для нейтрализации бикарбоната натрия и предотвращения контакта щелочной жидкости со стеклом. При этом общий объем жидкости в мерной колбе не должен превышать 40 $см^3$. Далее поступают по п.12.3.

9.3 В тех водах, где не предполагается присутствие «нереакционно-способной» кремниевой кислоты или нет необходимости в её определении, подготовку не проводят.

10 ПОДГОТОВКА ПРИБОРА

Подготовку фотоэлектроколориметра или спектрофотометра проводят в соответствии с руководством по эксплуатации прибора.

11 МЕТОД А – ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ ПО СИНЕМУ КОМПЛЕКСУ

11.1 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Метод применяется для определения кремниевой кислоты в водах, содержащих менее 0,3 мг/дм^3 кремниевой кислоты: в питательной и составляющих её конденсатах, в обессоленной воде, в конденсате пара и котловых водах. Метод основан на взаимодействии соединений кремниевой кислоты с молибденово-кислым аммонием с образованием комплексной кремне-молибденовой гетерополикислоты, окрашенной в желтый цвет и восстановлении её до соединения, имеющего синюю окраску. В качестве восстановителей применяют метол-сульфитный раствор или хлористое олово. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации кремниевой кислоты, измеряют при длине волны 750 нм. Интенсивность окраски кремнемолибденовых комплексов ослабевает с повышением температуры, поэтому построение градуировочного графика и определение кремниевой кислоты следует проводить по возможности при одинаковой температуре. Определению кремниевой кислоты мешают фосфаты, также образующие комплексные гетерополимолибденовые кислоты, способные восстанавливаться до окрашенных в синий цвет соединений. Для устранения влияния фосфатов применяют щавелевую кислоту.

11.2 ПРОВЕРКА ЧИСТОТЫ РЕАКТИВОВ И ОБЕССОЛЕННОЙ ВОДЫ

При анализе вод с содержанием кремниевой кислоты менее 50 мкг/дм^3 следует проверять чистоту реактивов и обессоленной воды. Проверку следует проводить при смене реактивов или обессоленной воды. Для этого в двух колбах готовят растворы в соответствии с таблицей 2 или 3 в зависимости от использования раствора для восстановления *(способ 1* или *способ 2,* п.11.3*)*.

В колбу объёмом 50 см^3 вводят обессоленную воду, затем растворы серной кислоты и молибдата аммония. Раствор перемешивают и спустя 5 мин добавляют раствор для восстановления, перемешивают и доливают обессоленной водой до метки. Вновь перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоколориметре со светофильтром с областью пропускания 750 нм в кюветах 50 мм в сравнении с обессоленной водой. Измерения оптической плотности каждого раствора повторяют дважды.

Таблица 2 – Приготовление растворов при использовании метол-сульфитного восстановителя

Добавляемый раствор	Отбираемый объём, $см^3$	
	Колба № 1	Колба № 2
Обессоленная вода	30	30
Молибденово–кислый аммоний	2	4
Серная кислота молярной концентрации $c\,(H_2SO_4)$ = 0, 5 моль/$дм^3$	5	10
Метол-сульфитный раствор	2	4
Обессоленная вода до объёма	50	50

Таблица 3 – Приготовление растворов при использовании хлористого олова

Добавляемый раствор	Отбираемый объём, $см^3$	
	Колба № 1	Колба № 2
Обессоленная вода	20	20
Молибденово–кислый аммоний	2	4
Серная кислота молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0, 5 моль/$дм^3$	5	10
Серная кислота молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 5 моль/$дм^3$	10	10
Раствор хлористого олова	5 (капли)	5
Обессоленная вода до объёма	50	50

Таблица 4 – Приготовление растворов при использовании щавелевой кислоты и метол-сульфитного восстановителя

Добавляемый раствор	Отбираемый объём, $см^3$	
	Колба № 1	Колба № 2
Обессоленная вода	30	20
Молибденово–кислый аммоний	2	4
Серная кислота молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0, 5 моль/$дм^3$	5	10
Щавелевая кислота с мас. долей 5%	3	3
Метол-сульфитный раствор	2	4
Обессоленная вода до объёма	50	50

Таблица 5 - Приготовление растворов при использовании щавелевой кислоты и хлористого олова

Добавляемый раствор	Отбираемый объём, $см^3$	
	Колба № 1	Колба № 2
Обессоленная вода	30	20
Молибденово–кислый аммоний	2	4
Серная кислота молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0, 5 моль/$дм^3$	5	10
Щавелевая кислота с масс. долей 5%	3	3
Раствор хлористого олова	5 (капли)	5
Обессоленная вода до объёма	50	50

Оптическая плотность раствора в колбе №1 (A_1) соответствует содержанию кремниевой кислоты в 41 $см^3$ (таблица 2), 43 $см^3$ (таблица 3), 38 $см^3$ (таблица 4), 40 $см^3$ (таблица 5) обессоленной воды и в реактивах. Оптическая плотность раствора в колбе №2 (A_2) соответствует содержанию кремниевой кислоты в несколько меньшем количестве обессоленной воды и удвоенном количестве реактивов. Отсюда следует, что качество обессоленной воды по загрязнённости её кремниевой кислотой можно оценить по разности: ($2 A_1 – A_2$). Эта разность не должна превышать 0,005, в этом случае обессоленная вода пригодна для работы.

Величина ($A_1 – A_2$) характеризует содержание кремниевой кислоты в порции реактивов; эта величина не должна превышать 0,01.

11.3 ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Градуировочный график получают по одному из способов.

Способ 1. Построение градуировочного раствора с метол - сульфитным раствором.

11.3.1 В десять мерных колб (по две колбы для раствора каждой концентрации) вместимостью по 50 $см^3$ вводят мерной пипеткой 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10,0 $см^3$ раствора кремниевой кислоты концентрацией 1 мг/$дм^3$. Это соответствует содержанию кремнекислоты в пробах 1,0, 2,0, 3,0, 5,0, 10,0 мкг. Обессоленной водой доливают примерно до 30 $см^3$. В каждую колбу вносят по 5 $см^3$ серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0,5 моль/$дм^3$, затем по 2 $см^3$ молибденово-кислого аммония, раствор перемешивают и через 5 мин добавляют по 2 $см^3$ метол-сульфитного раствора. Раствор перемешивают,

доводят обессоленной водой до метки и вновь перемешивают. Раствор оставляют стоять 5 мин для развития окраски.

Получают шкалу градуировочных растворов, которая может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах.

Одновременно готовят 3–4 холостых раствора: вносят те же реактивы, в том же порядке, но без раствора кремниевой кислоты.

11.3.2 На фотоколориметре со светофильтром с областью пропускания 750 нм в кюветах 50 мм измеряют оптическую плотность 3–4 холостых растворов в сравнении с обессоленной водой. Из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности $A_{хол}$.

11.3.3 Аналогично измеряют оптическую плотность каждого градуировочного раствора в сравнении с обессоленной водой. Для каждого из двух полученных результатов параллельных измерений вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности A_i.

11.3.4 Рассчитывают значения оптической плотности каждого градуировочного раствора с учетом холостого опыта ($A_i - A_{хол}$).

Примечание: Допускается проводить измерение оптической плотности градуировочных растворов в сравнении с холостым раствором.

11.3.5 Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание кремниевой кислоты C_i,мкг, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности с учетом холостого опыта – ($A_i - A_{хол}$). Если объем проб воды, взятый для анализа, имеет постоянное значение, то на оси абсцисс можно представлять массовую концентрацию SiO_2 в мг/дм^3.

Допускается вычисление результатов с помощью градуировочного коэффициента, который является средним арифметическим значения величин, определенных по формуле: $K = C_i/(A_i - A_{хол})$.

Способ 2. Построение градуировочного раствора с раствором хлористого олова

11.3.6 В десять мерных колб (по две колбы для раствора каждой концентрации) вместимостью по 50 см^3 вводят мерной пипеткой 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора кремниевой кислоты концентрацией 1 мг/дм^3. Это соответствует содержанию кремнекислоты в пробах 1,0, 2,0, 3,0, 5,0, 10,0 мкг.

Обессоленной водой доливают примерно до 20 см^3. Затем в каждую колбу вносят по 5 см^3 серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0,5 моль/дм^3, после чего добавляют 2 см^3 молибденово-кислого аммония. Раствор перемешивают и через 5 мин добавляют по 10 см^3 серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 5 моль/дм^3, затем по 5 капель раствора хлористого олова. Раствор перемешивают, доводят обессоленной водой до метки и вновь перемешивают. Раствор оставляют стоять 5 мин для развития окраски.

Получают шкалу градуировочных растворов, которая может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах.

Одновременно готовят 3–4 холостых раствора: вносят те же реактивы, в том же порядке, но без раствора кремниевой кислоты.

Далее – аналогично п.п.11.3.2–11.3.5.

Способ 3. Построение градуировочного раствора со щавелевой кислотой

11.3.7. В десять мерных колб (по две колбы для раствора каждой концентрации) вместимостью по 50 см^3 вводят мерной пипеткой 1,0; 2,0; 3,0; 5,0 и 10,0 см^3 раствора кремниевой кислоты концентрацией 1 мг/дм^3. Это соответствует содержанию кремнекислоты в пробах 1,0, 2,0, 3,0, 5,0, 10,0 мкг. Обессоленной водой доливают примерно до 30 см^3. Затем в каждую колбу вносят по 5см^3 серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0,5 моль/дм^3 и добавляют по 2 см^3 молибденово-кислого аммония. Раствор перемешивают и через 5 мин порциями по 0,5 – 1 см^3 добавляют по 3 см^3 щавелевой кислоты, после каждой порции тщательно перемешивая жидкость, добавляют по 5 капель раствора хлористого олова или по 2 см^3 метол-сульфитного раствора. Раствор перемешивают, доводят обессоленной водой до метки и вновь перемешивают. Раствор оставляют стоять 5 мин для развития окраски.

Получают шкалу градуировочных растворов, которая может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах.

Одновременно готовят 3–4 холостых раствора: вносят те же реактивы, но без раствора кремниевой кислоты.

Далее – аналогично п.п.11.3.2–11.3.5

11.3.8 Контроль стабильности градуировочного графика проводят не реже одного раза в три месяца или при смене партии реактивов. Для этого анализируют

вновь приготовленные градуировочные растворы, массовая концентрация кремниевой кислоты в которых соответствует разным точкам диапазона измерений. Например, растворы с содержанием кремниевой кислоты в пробе: 1,0; 3,0 и 10,0 мкг. Градуировочный график считается пригодным, если отклонение среднего результата анализа, найденного по двум параллельным определениям от истинного значения массовой концентрации этого раствора составляет:

в диапазоне содержания кремнекислоты в пробе от 1 до 5 мкг вкл. – не более 10%;

при содержании кремнекислоты в пробе более 5 мкг – не более 5%.

Относительное отклонение рассчитывают по формуле: $\delta = \frac{|C_{введ} - \overline{C}_{найд}|}{C_{введ}} 100\%$

В противном случае строят новый градуировочный график.

11.4 ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОБЫ

Одновременно проводят подготовку двух параллельных проб.

11.4.1 *При использовании в качестве восстановителя метол-сульфитного раствора*: в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 40,0 см^3 исследуемой воды, приливают 5 см^3 серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0,5 моль/дм^3, затем 2 см^3 молибденово-кислого аммония. Раствор перемешивают, и через 5 мин вносят 2 см^3 метол-сульфитного раствора.

11.4.2. Раствор перемешивают, доливают обессоленную воду до метки и вновь тщательно перемешивают. Раствор оставляют стоять 5 мин для развития окраски.

11.4.3. *При использовании в качестве восстановителя хлористого олова:* в мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 25,0 см^3 исследуемой воды, приливают 5 см^3 серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0,5 моль/дм^3, затем 2 см^3 молибденово-кислого аммония. Раствор перемешивают и через 5 мин вносят 10 см^3 серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$= 5 моль/дм^3 и 5 капель хлористого олова.

11.4.4. Далее - аналогично п.11.4.2.

11.4.5. Одновременно готовят 3–4 холостых раствора: вносят те же реактивы, но без исследуемой воды.

11.4.6. На фотоколориметре со светофильтром с областью пропускания 750 нм в кюветах 50 или 100 мм измеряют оптическую плотность анализируемой пробы в сравнении с обессоленной водой A_i и холостой пробы $A_{хол}$.

11.4.7 Вычисляют оптическую плотность анализируемой пробы с учетом холостой пробы ($A_i - A_{хол}$)

Примечание: Допустимо проводить измерение оптической плотности пробы в сравнении с холостой пробой.

11.4.8 По градуировочному графику или с помощью градуировочного коэффициента находят содержание кремниевой кислоты в анализируемой пробе C_i, мкг.

11.4.9. Аналогично проводят измерения для второй параллельной анализируемой пробы

11.5 ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОБЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ФОСФАТЫ (КОТЛОВЫЕ ВОДЫ)

11.5.1 В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 10,0 см^3 исследуемой воды, добавляют обессоленную воду приблизительно до 40 см^3. Затем приливают 5 см^3 серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 0,5 моль/дм^3 и 2 см^3 молибденово-кислого аммония. Раствор перемешивают и через 5 мин порциями по 0,5 – 1 см^3 вносят 3 см^3 раствора щавелевой кислоты, после каждой порции тщательно перемешивая жидкость. Затем приливают восстановитель: 5 капель хлористого олова (или 2 см^3 метол-сульфитного раствора). Раствор перемешивают, доливают обессоленную воду до метки и вновь тщательно перемешивают. Раствор оставляют стоять 5 мин для развития окраски.

Одновременно готовят 3–4 холостых раствора: вносят те же реактивы, но без исследуемой воды.

11.5.2. На фотоколориметре со светофильтром с областью пропускания 750 нм в кюветах 10 мм измеряют оптическую плотность анализируемой пробы в сравнении с обессоленной водой A_i и холостой пробы $A_{хол}$.

Далее – аналогично п.п.11.4.7 – 11.4.9.

12 МЕТОД Б – ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ ПО ЖЁЛТОМУ КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВОМУ КОМПЛЕКСУ

12.1 СУЩНОСТЬ МЕТОДИКИ

Метод применяется для определения кремниевой кислоты в водах, содержащих более 0,3 мг/дм^3 кремниевой кислоты: в исходной, теплофикационной, охлаждающей, известково-коагулированной, умягчённой натрий-катионированием воде.

Метод основан на взаимодействии соединений кремниевой кислоты с молибденово-кислым аммонием с образованием комплексной кремне-молибденовой гетерополикислоты, окрашенной в желтый цвет. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации кремниевой кислоты, измеряют при длине волны 400 нм.

12.2 ПОСТРОЕНИЕ ГРАДУИРОВОЧНОГО ГРАФИКА

12.2.1 В десять мерных колб (по две колбы для раствора каждой концентрации) вместимостью по 50 см^3 вводят мерной пипеткой 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 и 20,0 см^3 раствора кремниевой кислоты концентрацией 10 мг/дм^3. Это соответствует содержанию кремнекислоты в пробах 20, 50, 100, 150, 200 мкг. Обессоленной водой доливают примерно до 40 см^3. В каждую колбу вносят по 1 см^3 раствора серной кислоты молярной концентрации $c(H_2SO_4)$ = 5 моль/дм^3 и по 5 см^3 молибденово-кислого аммония, хорошо перемешивают, доводят обессоленной водой до метки и вновь перемешивают. Растворы оставляют стоять 5–7 мин для развития окраски.

Получают шкалу градуировочных растворов, которая может быть дополнена или изменена в соответствии с диапазоном определяемых концентраций в исследуемых пробах.

Одновременно готовят 3–4 холостых раствора: вносят те же реактивы, но без стандартного раствора кремниевой кислоты.

12.2.2 На фотоколориметре со светофильтром с областью пропускания 400 нм в кюветах 50 или 100 мм измеряют оптическую плотность 3–4 холостых растворов в сравнении с обессоленной водой. Из полученных результатов вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности $A_{хол}$.

12.2.3 Аналогично измеряют оптическую плотность каждого градуировочного раствора в сравнении с обессоленной водой. Для каждого из двух полученных

результатов параллельных измерений вычисляют среднее арифметическое значение A_i.

12.2.4 Рассчитывают значения оптической плотности каждого градуировочного раствора с учетом холостого опыта ($A_i - A_{хол}$).

Примечание: Допускается проводить измерение оптической плотности градуировочных растворов в сравнении с холостым раствором.

12.2.5 Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание кремниевой кислоты C_i, мкг, а по оси ординат – соответствующие значения оптической плотности с учетом холостого опыта – ($A_i - A_{хол}$).

Допускается вычисление результатов с помощью градуировочного коэффициента, который является средним арифметическим значения величин, определенных по формуле: $K = C_i / (A_i - A_{хол})$

12.2.6 Контроль стабильности градуировочного графика проводят по п.11.3.8.

12.3 ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОБЫ

12.3.1 В мерную колбу вместимостью 50 см^3 помещают 40,0 см^3 исследуемой воды, приливают 1 см^3 раствора серной кислоты молярной концентрации
$c(H_2SO_4)$ = 5 моль/дм^3, 5 см^3 молибденово-кислого аммония, перемешивают и доливают обессоленной водой до 50 см^3 и вновь тщательно перемешивают. Раствор оставляют стоять 5–7 мин для развития окраски.

Одновременно готовят 3–4 холостые пробы: вносят те же реактивы, но без исследуемой воды.

12.3.2 На фотоколориметре со светофильтром с областью пропускания 400нм измеряют оптическую плотность пробы анализируемой воды в сравнении с обессоленной водой A_i и холостой пробы $A_{хол}$.

12.3.3 Вычисляют оптическую плотность анализируемой пробы с учетом холостой пробы ($A_i - A_{хол}$).

Примечание – Допускается проводить измерение оптической плотности пробы в сравнении с холостой пробой.

12.3.4 По градуировочному графику или с помощью градуировочного коэффициента находят содержание кремниевой кислоты в анализируемом растворе C_i', мкг.

12.3.5 Аналогично проводят измерения для второй параллельной анализируемой пробы.

13 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

13.1 Вычисляют массовую концентрацию кремниевой кислоты (SiO_2) (X) в анализируемой пробе

в мкг/дм^3 по формуле: $X_1 = \frac{C_1 \cdot 1000}{V}$,

в мг/дм^3 по формуле: $X_1 = \frac{C_1}{V}$,

где C_1 – содержание кремниевой кислоты, мкг, найденное по градуировочному графику;

V – объем воды, взятый для анализа, см^3;

13.2 Вычисления проводят для каждой из двух параллельных проб, получая X_1 и X_2 соответственно.

14 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ПОВТОРЯЕМОСТИ

14.1 Рассчитывают среднее арифметическое значение двух результатов единичных анализов X_1 и X_2, полученных согласно разделам (11,12,13):

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} . \quad (1)$$

14.2 Вычисляют абсолютное значение предела повторяемости, используя относительные значения, приведенные в таблице 4:

$$r = 0{,}01 \cdot (r_{отн},\%) \cdot \overline{X}. \quad (2)$$

14.3 Определяют расхождение между двумя параллельными результатами анализа и сравнивают с пределом повторяемости, проверяя условие:

$$|X_1 - X_2| \le r. \quad (3)$$

Если условие (3) выполняется, то оба результата считаются приемлемыми и в качестве окончательного результата принимают среднее арифметическое значение, вычисленное по формуле (1).

14.4 Если условие (3) не выполняется, получают еще один результат анализа (X_3).

14.5 Сравнивают максимальное расхождение с критической разностью, используя относительные значения, приведённые в таблице 6:

$$(X_{max} - X_{min}) \leq CR^{(3)}_{0.95}, \quad (4)$$

$$CR^{(3)}_{0.95} = 0{,}01 \cdot (CR^{(3)}_{0.95\,отн.}\,\%) \cdot \overline{X}.$$

Таблица 6 – Относительные значения пределов повторяемости для двух результатов единичного анализа и критической разности для трех результатов анализа

Диапазон концентраций, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение между двумя результатами анализа) $r_{отн}$,%	Относительное значение критической разности для трех результатов анализа $CR^{(3)}_{0.95\ отн}$, %
От 0,004 до 0,01 вкл.	17	20
Св 0,01 до 0,04 вкл.	14	17
Св 0,04 до 0,1 вкл.	14	17
Св 0,1 до 4 вкл.	6	7

14.6 Если условие (4) выполняется, то за окончательный результат принимают среднее арифметическое трех результатов анализа:

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}. \quad (5)$$

14.7 Если условие (4) не выполняется, то в качестве результата анализа принимают второе наименьшее значение из трех результатов анализа (медиана).

15 ПРОВЕРКА ПРИЕМЛЕМОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ

15.1 Расхождение между двумя результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных лабораториях ($\overline{X_1}$ и $\overline{X_2}$), не должно превышать абсолютного значения предела воспроизводимости R. Абсолютное значение воспроизводимости R определяют, используя относительное значение (R, %), приведенное в таблице 7:

$$R = 0{,}01 \cdot (R_{отн},\%) \cdot \overline{\overline{X}},\ мг/дм^3, \quad (6)$$

где $\overline{\overline{X}}$ – среднее арифметическое двух результатов анализа, полученных в разных лабораториях:

$$\overline{\overline{X}} = \frac{\overline{X_1} + \overline{X_2}}{2}, \text{ мг/дм}^3. \quad (7)$$

Оба результата считаются приемлемыми при выполнении условия:

$$\left|\overline{X}_1 - \overline{X}_2\right| \le R \ . \quad (8)$$

В этом случае за окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое значение двух результатов анализа, полученных в разных лабораториях, по формуле (7).

Таблица 7 – Относительные значения пределов воспроизводимости при P=0,95

Диапазон концентраций, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в разных лабораториях), $R_{отн}\overline{\overline{X}}$,%
От 0,004 до 0,01 вкл.	39
Св 0,01 до 0,04 вкл.	34
Св 0,04 до 0,1 вкл.	25
Св 0,1 до 4 вкл.	14

16 ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

16.1 Результат анализа представляют в виде:

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

где $\overline{X}$ – результат анализа, полученный в соответствии с прописью настоящей методики;

$\pm\Delta$ – абсолютное значение показателя точности методики.

Значение Δ рассчитывают по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot (\pm\delta) \cdot \overline{X}, \text{ мг/дм}^3, \quad (9)$$

где $\pm\delta$ – относительное значение показателя точности методики, которое приведено в таблице 1.

16.2 Результат анализа в документах, выдаваемых лабораторией, допустимо представлять в виде:

$$(\overline{X} \pm \Delta_л), \text{ мг/дм}^3,$$

где $\pm\Delta_л$ – абсолютное значение характеристики погрешности результатов измерений, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов измерений.

Примечание – Характеристика погрешности (показатель точности результатов анализа) $\Delta_л$ может быть установлена на основе выражения:

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta, \text{ мг/дм}^3 \qquad (10)$$

с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов анализа.

16.3 При представлении результатов анализа указывают:

– количество результатов единичного анализа, использованных для расчёта результатов анализа;

– способ определения результата анализа: среднее арифметическое значение или медиана результатов единичного анализа.

17 КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

17.1 ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ

17.1.1 Контроль качества результатов анализа при реализации методики в лаборатории предусматривает следующие виды контроля:

- контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов анализа (на основе контроля стабильности среднеквадратичного отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

17.1.2 Периодический контроль процедуры выполнения анализа исполнителем, а также контроль стабильности результатов анализа регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

17.2 ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА

17.2.1 Оперативный контроль процедуры анализа проводят с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатом контрольного измерения. Оперативный контроль проводят в следующих случаях:

- при внедрении методики;

– при выявлении факторов, которые могут повлиять на стабильность результатов анализа (смена реактивов, использование средства измерения после ремонта и т.д.);

– при получении двух из трёх последовательных результатов анализа рабочих проб в виде медианы.

17.2.2. Оперативный контроль процедуры анализа проводит непосредственно исполнитель анализа на основе оценки отдельно взятой контрольной процедуры (K_k) и сравнения результата процедуры с нормативом контроля (K)

17.2.3. Оперативный контроль процедуры анализа проводят по следующей схеме:

– проведение контрольного измерения и получение результата контрольной процедуры;

– расчёт результата контрольной процедуры (K_k);

– расчет норматива контроля (K);

Реализация решающего правила контроля – сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля и выводы по результатам контроля.

17.2.4 Оперативный контроль процедуры анализа может быть проведён по одному из алгоритмов: с применением образцов для контроля (по 17.3) или с применением метода добавок (по 17.4). При организации контроля исполнитель анализа в соответствии с выбранным алгоритмом проведения контрольной процедуры анализа выбирает (при необходимости готовит) средства контроля.

17.2.5 Результаты контроля измерений, полученные при оперативном контроле процедуры анализа, проводимого с каждой серией рабочих проб, могут быть использованы при реализации любой из форм контроля стабильности результатов анализа.

17.3 ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ

17.3.1. В качестве образцов для контроля могут быть использованы стандартные образцы. Применяемые образцы должны быть адекватны по составу анализируемым пробам вод. Погрешность аттестованного значения образца не должна превышать 1/3 погрешности результатов анализа, получаемых по методике.

17.3.2 Получают результат анализа в соответствии с разделами 11, 12,13 настоящей методики. В качестве результата контрольного измерения берут результат анализа образца для контроля, рассчитанный по формуле (1). Если

условие (3) не выполняется, то анализ образца для контроля повторяют, при этом результаты предыдущих анализов отбрасывают. При повторном превышении предела повторяемости (условие (3) – вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа. В качестве результата контрольного измерения может быть использовано только среднее арифметическое 2-х результатов анализа образца для контроля, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (3)).

17.3.3. Результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \left|\overline{X} - C\right|, \text{ мг/дм}^3, \quad (11)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения концентрации кремниевой кислоты в образце для контроля;

C – аттестованное значение концентрации кремниевой кислоты в образце для контроля.

17.3.4. Норматив контроля (K) рассчитывают по формуле:

$$K = \Delta_л, \text{ мг/дм}^3, \quad (12)$$

где $\pm\Delta_л$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая аттестованному значению образца для контроля.

Значение $\Delta_л$ рассчитывается по формуле:

$$\Delta_л = 0{,}84 \cdot \Delta, \text{ мг/дм}^3, \quad (13)$$

где $\Delta_л$ – абсолютное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа;

Δ – абсолютное значение характеристики погрешности, вычисляемое по формуле (9).

17.3.5. Реализация решающего правила контроля. Процедуру анализа признают удовлетворительной, если выполняется условие:

$$\left|K_k\right| \le K. \quad (14)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату, и принимают меры к их устранению.

Примечание – Если в рабочей пробе установлено отсутствие кремниевой кислоты на уровне нижней границы диапазона концентраций, установленного

методикой анализа (менее 0,004 мг/дм^3), то эта рабочая проба с введённой добавкой кремниевой кислоты $C_{доб}$ может служить образцом для контроля с аттестованным значением $C_{доб}$. При этом оперативный контроль процедуры анализа проводят аналогично с разделами 17.3.2 –17.3.5. В этом случае результат контрольной процедуры K_k рассчитывают по формуле:

$$K_k = \overline{H} - C_{доб}, \text{ мг/дм}^3, \quad (15)$$

где $\overline{X}$ – результат контрольного измерения концентрации кремниевой кислоты в образце для контроля, $C_{доб}$ – величина добавки.

17.4 ОПЕРАТИВНЫЙ КОНТРОЛЬ ПРОЦЕДУРЫ АНАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ДОБАВОК

17.4.1 Средствами контроля являются пробы стабильного состава и эти же пробы с известной добавкой определяемого компонента. Рабочие пробы для проведения оперативного контроля выбирают таким образом, чтобы концентрация кремниевой кислоты в них находилась в исследуемом диапазоне, указанном в таблице 1. Анализируемую пробу делят на 2 части. Одну часть оставляют без изменения, во вторую делают добавку кремниевой кислоты $C_{доб}$, величина добавки должна составлять (50–200)% от содержания кремниевой кислоты в пробе. В условиях внутрилабораторной прецизионности проводят анализ пробы с введённой добавкой кремниевой кислоты.

17.4.2 В соответствии с разделами 11,12,13 получают результаты контрольных измерений концентрации кремниевой кислоты в рабочей пробе – $X_п$ и в рабочей пробе с внесённой известной добавкой аттестованной смеси кремниевой кислоты – $X_{п+доб}$. Проводят проверку приемлемости по разделу 14.

Если для результатов единичного анализа пробы или пробы с добавкой не выполняется условие (3), то повторяют анализ, давший неприемлемые результаты. При повторном превышении предела повторяемости (условие (3) вновь не выполняется), выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительной повторяемости результатов анализа.

В качестве результатов контрольных измерений концентрации кремниевой кислоты в пробе и в пробе с добавкой могут быть использованы только средние арифметические двух результатов единичного анализа, расхождение между которыми не превышает предела повторяемости (условие (3).

17.4.3. Результат контрольной процедуры $К_к$ рассчитывают по формуле:

$$K_k = \overline{X}_{п+доб} - \overline{X}_п - C_{доб}, \text{ мг/дм}^3 . \quad (16)$$

17.4.4. Норматив контроля К рассчитывают по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta^2_{Л\,Хп+доб} + \Delta^2_{Л\,Хп}}, \text{ мг/дм}^3, \quad (17)$$

где $\pm\Delta_{Л\,Хп+доб}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию кремниевой кислоты в пробе с добавкой, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Х_{п+доб}} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_{п+доб}, \text{ мг/дм}^3; \quad (18)$$

$\pm\Delta_{ЛХп}$ – характеристика погрешности результатов контрольного измерения, соответствующая содержанию кремниевой кислоты в пробе, рассчитанная по формуле:

$$\Delta_{Л\,Х_п} = 0{,}01 \cdot \delta_Л \cdot \overline{X}_п, \quad \text{мг/дм}^3; \quad (19)$$

$\pm\delta_Л$ – относительное значение характеристики погрешности результатов анализа, установленное при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемое контролем стабильности результатов анализа.

17.4.5. Реализация решающего правила контроля.

$$|K_k| \le K . \quad (20)$$

При невыполнении этого условия контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (20) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительному результату, и принимают меры к их устранению.

Приложение А

(справочное)

Нормативные ссылки

[1] Дозаторы пипеточные с дискретностью установки доз 0,01–1,00	ТУ 64-1-3329-81
[2] Баня водяная	ТУ 46-22-606-75
[3] Кислота серная стандарт-титр	ТУ 2642-001-33813273-97
[4] Олово двухлористое	ТУ 6–09–5304–87

Приложение Б

Библиография

ГОСТ 12.1.004–91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

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

ГОСТ 12.1.019–79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты.

ГОСТ 12.4.009–83 Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание.

ГОСТ 1277–75. Серебро азотнокислое. Технические условия.

ГОСТ 1770–74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 2156–76 Натрий двууглекислый. Технические условия.

ГОСТ 3118–77 Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 3760–79 Аммиак водный. Технические условия.

ГОСТ 4166–76 Натрий сернистокислый. Технические условия.

ГОСТ 4204–77 Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 4328–77 Натрия гидроокись. Технические условия.

ГОСТ 4461–77 Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 3765–78 Аммоний молибденово-кислый. Технические условия.

ГОСТ 6259–75 Реактивы. Глицерин. Технические условия.

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.

ГОСТ 10484–78 Кислота фтористоводородная. Технические условия.

ГОСТ 11125–84 Кислота азотная. Технические условия.

ГОСТ 14261–77 Кислота соляная. Технические условия.

ГОСТ 14262–77 Кислота серная. Технические условия.

ГОСТ 14919–83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия.

ГОСТ 22180–76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия.

ГОСТ 23932–79 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия.

ГОСТ 24104–2001 Весы лабораторные. Общие технические требования.

ГОСТ 24147–80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия.

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры. Размеры.

ГОСТ 25664–88 Метол (4-метиламинофенол сульфат). Технические условия.

ГОСТ 27025– 86 Реактивы. Общие указания по проведению испытаний.

ГОСТ 29227–91 (ИСО 835-1–81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования.

ГОСТ 29169–91 (ИСО 648–77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

ГОСТ Р 52501-2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия.

®ООО «Сиб-СТРИМ»
sibstream@mail.ru
gost.e-ecolog.ru