

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

На правах рукописи

Камбалина Мария Геннадьевна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ И ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ МЕТОДАМИ
АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ
АТОМИЗАЦИЕЙ И СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
Доктор химических наук, профессор
Бакибаев А.А.

Томск - 2014

Введение	6
Глава 1 Состояние проблемы определения кремния в воде	11
1.1 Соединения кремния в воде и их значение.....	11
1.2 Физико-химические методы определения кремния в воде....	19
1.2.1 Спектрофотометрические методы определения общей концентрации и форм нахождения кремния в водных растворах.....	22
1.2.2 Современное состояние методического обеспечения количественного химического анализа вод на содержания кремния.....	24
1.3 Особенности подготовки проб воды при определении форм нахождения кремния.....	25
1.3.1 Вода как объект анализа	26
1.3.2 Методы разделения форм нахождения кремния.....	30
Глава 2 Аппаратура и методика проведения эксперимента	36
2.1 Средства измерения и вспомогательное оборудование.....	37
2.2 Приготовление растворов, посуда.....	38
2.3 Методики проведения эксперимента.....	40
2.3.1 Определение рН.....	40
2.3.2 Определение ХПК.....	41
2.3.3 Определение сосуществующих форм нахождения кремния методом СФ.....	42
2.3.4 Методика ионообменного разделения форм нахождения кремния.....	45
2.3.5 Методика мембранного разделения форм нахождения кремния.....	45
2.4 Выводы.....	46
Глава 3 Разработка схемы определения общей концентрации и форм нахождения кремния методом ААС-ЭТА	47

3.1	Разработка методики определения кремния методом ААС-ЭТА.....	48
3.1.1	Выбор рабочих условий определения кремния в воде методом ААС-ЭТА.....	48
3.1.1.1	Выбор атомизатора для определения кремния в воде.....	51
3.1.2	Изучение влияния на аналитический сигнал кремния объема и природы модификатора.....	52
3.1.3	Разработка алгоритма определения кремния в водах методом ААС-ЭТА.....	62
3.1.4	Изучение влияния состава природной воды на определение общей концентрации кремния с использованием разработанной ААС-ЭТА методики..	64
3.1.5	Проверка правильности ААС-ЭТА методики определения общего содержания кремния в водах....	67
3.2	Исследование форм нахождения кремния в воде.....	68
3.2.1	Определение заряженных форм нахождения кремния методом ионообменной хроматографии.....	74
3.2.2	Изучение влияния скорости полимеризации КК на содержание кремния в растворе.....	76
3.2.3	Исследование взаимодействия КК с гумусовыми веществами.....	77
3.2.4	Распределение кремния по размерам частиц в разных типах вод.....	80
3.3	Схемы определения общей концентрации и форм нахождения кремния методом ААС-ЭТА с подтверждением данных методом СФ.....	83
3.4	Выводы.....	87
Глава 4 Применения разработанных методик для определения		

общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния в воде.....	89
4.1 Изучение форм нахождения кремния в природных водах Томской области с различным содержанием РОВ и подтверждением данных методом СФ.....	89
4.2 Изучение форм нахождения кремния в нейтральных природных водах методами ААС-ЭТА и СФ на примере Кемеровской области.....	93
4.3 Изучение форм нахождения кремния в щелочных водах методами ААС-ЭТА и СФ на примере Республики Хакасия.....	95
4.4 Выводы.....	97
Выводы.....	99
Список литературы.....	101
Приложение 1.....	115
Приложение 2.....	125

Список используемых сокращений

ААС-ЭТА – атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией

АЭС-ИСП – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ГВ – гумусовые вещества

ГК – гуминовые кислоты

КК – кремниевые кислоты

КМК – кремнемолибденовый комплекс

МС-ИСП – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

ПМ – полимеризация

РОВ – растворенное органическое вещество

СФ – спектрофотометрический метод

ФК – фульвокислоты

Фл – флуориметрия

ФЭУ - фотоэлектроумножитель

ХПК – химическое потребление кислорода

Введение

Актуальность работы. Среди наиболее распространённых в природе элементов кремний является одним из жизненно важных. В живые организмы кремний поступает, главным образом, с водой в виде легко усваиваемых соединений, поэтому изучение и достоверное определение форм нахождения кремния в природных водах является актуальной задачей. Несмотря на то, что кремний контролирует устойчивость клеток к стрессам, его роль и поведение в биогеохимических процессах изучены недостаточно. Соотношение концентраций сосуществующих форм нахождения кремния в системах «вода–порода» или «вода – донные отложения» является важным, а в некоторых случаях определяющим классификационным признаком, но не используется в рассмотренных общепринятых классификациях типов вод.

В природных водах кремний может находиться в виде мономерно-димерных, олигомерных и полимерных кремниевых кислот, кремнийорганических соединений и коллоидного кремнезема, представленного гидрозолям кремниевой кислоты.

В последние годы возросла потребность в изучении форм нахождения кремния для оценки их миграции в водных экосистемах и биологической доступности. В связи с этим появилась необходимость в экспрессных и простых в исполнении методиках их определения. Возникающие при разработке таких методик трудности связаны с тем, что соединения кремния легко полимеризуются, поэтому в природных водах даже при незначительном изменении значений рН изменяются соотношения сосуществующих форм его нахождения.

Для определения мономерно-димерных и полимерных форм нахождения кремния в водных растворах широкое распространение получил спектрофотометрический метод (СФ), основанный на образовании желтой или

синей гетерополимолибденовой кислоты. В настоящее время существует ряд простых и надежных спектрофотометрических методик анализа, однако для идентификации полимерных форм нахождения кремния в воде требуется длительная подготовка проб, что увеличивает продолжительность анализа. Для определения общей концентрации кремния в воде применяют методы атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, но высокая стоимость оборудования ограничивает их широкое применение. К другим селективным методам определения общей концентрации кремния в водных растворах относится атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией пробы (ААС-ЭТА) и Зеемановской коррекцией фона, однако установленные рабочие параметры (например, для Solaar М6 (Thermo electron corporation, США)), не позволяют получить воспроизводимый аналитический сигнал кремния при использовании спектрометров других марок, например, серийно выпускаемого атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 («Люмекс», Россия).

В связи с этим **целью работы** является разработка методик атомно-абсорбционного определения общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах с использованием мембранной фильтрации.

Для достижения поставленной цели потребовалось решить следующие **задачи**:

1. Разработка и аттестация методики прямого определения общей концентрации кремния в природных водах методом ААС-ЭТА на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915.
2. Изучение сосуществующих форм нахождения кремния в воде с использованием физических и химических методов разделения в зависимости от рН водного раствора.
3. Изучение форм нахождения кремния в воде методами СФ и ААС-ЭТА с использованием процедур ионного обмена и ультрафильтрации.
4. Разработка единой схемы определения общей концентрации и форм нахождения кремния в водных растворах методом ААС-ЭТА.

Научная новизна выполненной работы состоит в следующем:

1. Определены рабочие условия для различных стадий атомно-абсорбционного определения кремния с электротермической атомизацией пробы и эффектом Зеемановской коррекции фона для атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 («Люмекс», Россия).

2. Для увеличения интенсивности аналитического сигнала кремния использован ряд модификаторов. Показано, что при введении 35 мкл палладиевого модификатора матрицы ($c=0,5 \text{ г/дм}^3$) величина абсорбции кремния увеличивается в 12 раз, а при введении 35 мкл смеси палладиевого и магниевого модификаторов в соотношении 1:1 ($c=0,5 \text{ г/дм}^3$) – в 3 раза.

3. С использованием процедуры ионного обмена показано наличие анионных форм нахождения кремния в водах при рН 6-8. Это свидетельствует о наличии растворенного коллоидного кремнезема, представленного гидрозолем кремниевой кислоты.

4. Для разделения форм нахождения кремния в водах использован метод мембранной фильтрации. Установлено, что в модельных растворах метасиликата натрия в зависимости от рН в истинно растворенной форме присутствует от 65 до 95 % (размер частиц $<0,001 \text{ мкм}$) соединений кремния, в дисперсной форме от 5 до 30%, что соответствует мономерно-димерным и полимерным формам нахождения кремния.

5. Получены новые данные о процентном соотношении мономерно-димерных, олигомерных и полимерных форм нахождения кремния в воде в диапазоне рН от 3 до 10. Показано, что доля мономерных форм нахождения практически не зависит от рН раствора и составляет 53 – 57 %. Соотношение олигомеров и полимеров зависит от скорости полимеризации кремниевой кислоты.

Практическая значимость работы. Разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений

методика МУ 08-47/321 «Методика измерений содержания кремния в природных и питьевых водах атомно-абсорбционным методом».

Разработанная ААС-ЭТА методика определения кремния в природных водах используется в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» Томского политехнического университета. В течение последних четырех лет выполнено более 500 анализов кремния в разных типах вод, отличающихся кислотно-основными свойствами, минерализацией и составом вод.

Разработанная методика определения общей концентрации кремния может быть использована в контролирующих лабораториях водно-экологического профиля.

Защищаемые положения:

1. Условия инструментального атомно-абсорбционного определения общей концентрации кремния, включающие подбор температур на стадиях сушки, атомизации, пиролиза при электротермическом способе атомизации на приборе МГА-915.
2. Методика прямого определения общей концентрации кремния в природных водах методом ААС-ЭТА.
3. Определение форм нахождения кремния в растворах различной кислотности и методы их химического и физического разделения.
4. Единая схема определения общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах методом ААС-ЭТА.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на: XII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2011.); II-ой Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии, посвященной 40-летию КарГУ имени академика Е.А. Букетова (Караганда, 2012); XIII Международной научно-практической конференции

студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2012, 2013, 2014); IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012); Международном симпозиуме им. Академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2013, 2014); Всероссийском форуме «Развитие минерально-сырьевой базы Сибири: от Обручева В.А., Усова М.А., Урванцева Н.Н. до наших дней» (Томск, 2013); Всероссийской с международным участием конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2013).

Структура и объем диссертации Диссертационная работа изложена на 139 страницах, состоит из 4 глав, списка цитируемой литературы, включающего 145 источников, содержит 27 таблиц и 30 рисунков.

Работа выполнена в проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии научно-образовательного центра «Вода» при кафедре гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Автор выражает особую благодарность д.х.н., профессору Г.Б. Слепченко. Научному руководителю д.х.н., профессору А.А. Бакибаеву; к.х.н., доценту Л.Н. Скворцовой и к.г.-м.н. с.н.с. Н.В. Гусевой автор выражает глубокую признательность за неоценимую помощь в постановке целей исследования и написании диссертации, за постоянную поддержку; к.х.н., доценту Пикуле Н.П. – за помощь в проведении аттестации методики.

Также автор выражает признательность к.г.-м.н. начальнику НОЦ «Вода» Ю.Г. Копыловой, к.г.-м.н. зав. лаборатории ПНИЛ гидрогеохимии А.А. Хвацевской, инженеру И.С. Мазуровой и всем сотрудникам лаборатории ПНИЛ гидрогеохимии за помощь при проведении химико-аналитических работ в лаборатории.

ГЛАВА 1 Состояние проблемы определения кремния в воде

1.1 Соединения кремния в воде и их значение

Кремний (Si) – элемент, входящий в IV группу периодической системы Д.И. Менделеева. На его внешнем слое находится шесть валентных электронов, несмотря на это он проявляет валентность, равную четырем. Кремний в основном присутствует в виде кислородсодержащих соединений, поскольку обладает тесным сродством с кислородом. Среднее содержание (кларк) кремния по А.П.Виноградову (1935) составляет 29,5, массовое содержание в земной коре – 23,8% [1]. Кроме этого 87% всей литосферы составляют кислородсодержащие соединения, представленные кварцем и силикатами. Можно сказать, что все эндогенные и многие экзогенные процессы идут в среде, обогащенной соединениями Si, и он оказывает влияние на геохимию этих процессов.

Кремний относится к бальнеологическим элементам и в организме человека играет важную роль, поскольку повышает его самозащитные функции и способствует детоксикации. Во многом, обуславливается это тем, что соединения кремния облегчают удаление с мочой метаболитов, токсичных веществ, а также могут служить барьером, который способствует задержанию и распространению дегенеративных процессов, интенсифицирующих биосинтез коллагена. В настоящее время доказано, что соединения кремния необходимы для нормального функционирования эпителиальных и соединительных тканей, придающим им прочность, непроницаемость и эластичность. В качестве источников кремния, например, для лечения туберкулеза легких Федько И.В. (2012, 2013 гг.) рассматривает лекарственные растения [2-6].

В природные воды кремний попадает в результате непосредственного растворения и (или) выветривания кремнесодержащих пород. Помимо форм нахождения кремния в твердом агрегатном состоянии, представленных

различными минералами (кварц, термодинамически устойчивый ниже 870 °С, тридимит, устойчивый от 870 °С до 1470 °С, и кристобалит – выше 1470 °С), в природных водах присутствуют растворенные формы нахождения кремния – кремниевые кислоты (КК) [7,8]. Результаты изучения форм нахождения кремния в природных водах представлены в ряде работ [9-22]. Согласно [23], кремний в водах встречается в ионном и молекулярном виде в форме различных кремниевых кислот, соотношение которых определяется величиной рН.

В нейтральной или слабокислой среде (рН<7) КК находится в молекулярной форме, а в щелочной среде (рН>8) – в ионной.

Молекулярная форма КК в зависимости от степени полимеризации (процесс образования сложных кремниевых кислот) может быть представлена следующими разновидностями: монокремниевыми (мономерно-димерные формы) [9,15], поликремниевыми [10,15,20] и коллоидными КК (гидрозолями) [11,12].

При изучении сосуществующих форм нахождения кремния в почвенных водах авторами [12] выделены следующие соединения: монокремниевая кислота и её олигомеры, а также низкомолекулярные и высокомолекулярные поликремниевые кислоты. В их работе показано, что в любой системе вода–твёрдая фаза существует равновесие между мономерными и полимерными формами КК, которое устанавливается путём образования промежуточных и нестабильных низкомолекулярных олигомеров [14].

Кремниевые кислоты. КК представляют собой соединения с общей формулой $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Известны следующие виды таких кислот: ортокремниевая H_4SiO_4 , метакремниевая H_2SiO_3 , пирокремниевая $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, дикремниевые $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{H}_{10}\text{Si}_2\text{O}_9$ и поликремниевые кислоты [20]. Кроме КК термодинамически возможными растворенными сосуществующими формами нахождения кремния в водном растворе при разных физико-химических условиях могут быть следующие соединения: SiO_2 , SiF_4 , SiF_6^{2-} , H_3SiO_3^+ , HSiO_4^{3-} , $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, SiO_3^{2-} , SiO_4^{4-} , H_3SiO_4^- , HSiO_3^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, HSi_2O_5^- , $\text{HSi}_2\text{O}_6^{3-}$ и др. [19].

Представленные формы КК отличаются по своим физико-химическим свойствам, например, ортокремниевая кислота (гидроксоаквакомплекс кремния)

обладает амфотерными свойствами. Так, в кислой среде для нее возможно образование катионных форм [24]:



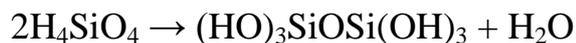
в щелочной среде – анионных форм [17]:



В общем виде процесс образования КК можно представить в виде следующих стадий:

- Получение неустойчивого истинного раствора H_4SiO_4 .
- Протекание реакции поликонденсации за счет наличия реакционноспособных силанольных групп SiOH .

Первая стадия поликонденсации представлена уравнением реакции [15]:



В результате этой реакции образуются поликремниевые кислоты разного строения: линейного, разветвленного и смешанного. В качестве продуктов поликонденсации КК могут образоваться гидрозоль (коллоидный кремнезем) и гидрогели кремнезема, силикагели [8]. Изоэлектрическая точка поликремниевых кислот находится в диапазоне pH 2,0–3,0, поэтому значение скорости полимеризации минимально при pH от 2 до 3, кроме того, в области pH < 2 реакция ускоряется ионами водорода, а при pH > 2 – гидроксил ионами. В кислой среде реакция поликонденсации протекает по донорно-акцепторному механизму с образованием переходного комплекса, при этом атом кремния временно приобретает координационное число 6 вместо 4 [25].

Процесс диссоциации КК зависит от pH и минерализации воды (рисунок 1) и может быть выражен следующей последовательностью [22]:



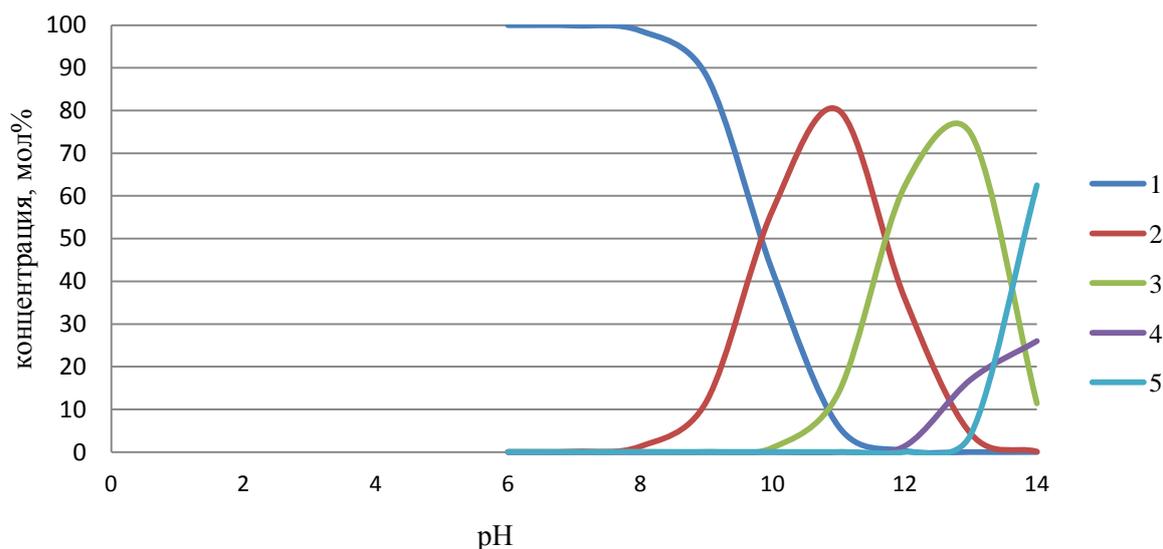


Рисунок 1 – Диаграмма состояния кремниевой кислоты в зависимости от pH: 1 – H_4SiO_4 , 2 – H_3SiO_4^- , 3 – $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, 4 – HSiO_4^{3-} , 5 – SiO_4^{4-}

Из рисунка 1 видно, что заряженные формы КК появляются при $\text{pH} \geq 8$.

Полимеризация КК в водных растворах. Водные растворы КК в основном получают нейтрализацией силикатов щелочных металлов. Такие растворы неустойчивы, поскольку освобожденная КК легко полимеризуется, образуя сложные КК.

Наиболее ранние исследования в области полимеризации КК проведены Миллиусом и Грошюффем [26]. Ученые установили, что свежеприготовленные растворы не реагируют с альбумином, в отличие от растворов после продолжительного стояния. Этот факт указал на появление в растворе более сложных полимерных форм КК. При нагревании скорость образования таких форм возрастала. На основании этих наблюдений, авторы разделили КК, образующиеся в процессе полимеризации, на α - и δ -формы. Под α -формой понимается такая форма (менее 0,001 мкм), молекулы которой не достигли той величины, когда возможно их осаждение альбумином; под δ -формой – глубоко полимеризованные формы кислоты, осаждаемые белком. Отличие α - и δ -кислот заключается в разной способности диффундировать через мембрану при диализе раствора: α -кислота диффундирует через мембрану, а δ -кремниевая кислота лишена этой способности. Изменение состояния КК подтверждалось также

опытным путем – посредством криоскопического метода. По полученным данным, средняя молекулярная масса δ -КК превышает массу дикремниевой и составляет около 155 г/моль. Таким образом, Миллиус и Грошупф установили, что в исходном растворе КК находятся как димерные формы нахождения кремния, так и кислоты более сложного состава.

Растворы моно- и дикремниевых кислот впервые были получены Вильштетером, Краутом и Лобингером [27]. В результате гидролиза четыреххлористого кремния был получен раствор дикремниевой кислоты. Доказательством этого послужил характер диффузии растворов, протекающих быстро и полностью. В результате гидролиза четыреххлористого кремния, частично нейтрализованного хлороводородной кислотой, образовывалась монокремниевая кислота, молекулярная масса которой была рассчитана криоскопическим методом. При исследовании полимеризации моно- и дикремниевой кислот установили, что зависимость их устойчивости от кислотности раствора различна: монокремниевая кислота наиболее устойчива при рН от 2,5 до 3,0, тогда как дикремниевая – при рН от 1 до 2. В около нейтральных и слабощелочных растворах происходит их полимеризация [28]. По мнению авторов, различной устойчивостью моно- и дикремниевой кислот при определенных значениях рН, объясняется то обстоятельство, что в растворах с одинаковым значением рН и при равной средней молекулярной массе (200–300 г/моль) ее полимеризация может протекать с различной скоростью. Помимо уже известных форм нахождения кремния, исследователи ввели понятие олигокремниевых кислот, под которыми понимаются более сложные формы КК, но еще не реагирующие с белком.

При дальнейших исследованиях процессов полимеризации КК исходные растворы получали следующими способами: гидролизом эфиров ортокремниевой и дикремниевой кислот, растворением силикатов натрия в слабокислых растворах или по способу, предложенному Айлером [29]. Способ Айлера заключается в том, что тонко измельченный гидратированный метасиликат натрия вводится в охлаждаемый и сильно перемешиваемый кислый раствор, содержащий

катионообменную смолу. Преимуществом метода является то, что получаемый раствор монокремниевой кислоты свободен от электролитов.

Равновесные формы соединений кремния в растворе.

Исследование растворов КК, выполненное Рыженко Б.Н., позволило установить, что гидроксид кремния $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ существует в равновесии с агрегированными молекулярными формами SiO_2 и имеет амфотерные свойства [18].

В щелочных растворах обнаружены продукты кислотной диссоциации по первой и второй ступеням: мономеры H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ и полимеры $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$ и $(\text{SiO}_3^{2-})_n$. Предложена схема равновесий в водном растворе, содержащем растворенный диоксид кремния (рисунок 2).

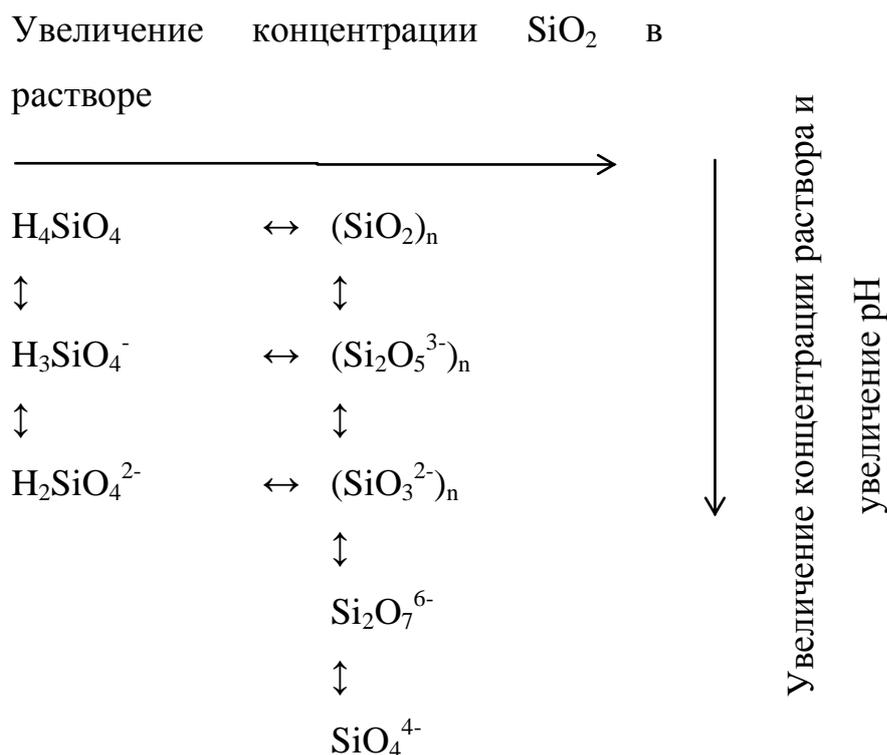
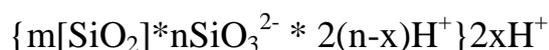


Рисунок 2 – Схема равновесий в водном растворе, содержащем растворенный диоксид кремния

Коллоидное состояние соединений кремния. Метакремниевая кислота постепенно полимеризуется и переходит в коллоидное состояние в пересыщенных растворах, которые сама и образует [30].

Устойчивость золя КК зависит от ее концентрации, температуры и pH. Золь со временем теряет устойчивость и переходит в гель (при $\text{pH} > 7,5$ гидрозоль термодинамически устойчив к коагуляции) [31]. Скорость гелеобразования достигает своего максимума при $\text{pH} 5,5-6,0$. С помощью стабилизаторов можно получить стойкие золи КК высокой концентрации, а при его высушивании – пористые продукты (силикагель), они используются как осушители и адсорбенты [31].

Строение мицеллы гидрозоля SiO_2 :



Ионы SiO_3^{2-} являются потенциалопределяющими ионами. $2(n-x)\text{H}^+$ – это ионы адсорбционного слоя, которые в электростатическом поле движутся вместе с ядром. Ионы $2x\text{H}^+$ образуют диффузионный слой мицеллы [32].

Кремнийорганические соединения. Наименее изученными формами нахождения растворенного кремния являются кремнийорганические соединения. Показано [15], что в водах наряду с мономерно-димерными и полимерными формами КК могут находиться формы, связанные с растворенным органическим веществом (РОВ). Особое значение имеют соединения КК с гумусовыми веществами (ГВ): гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК). По мнению авторов [16, 17] устойчивые соединения КК с ГК образуются по донорно-акцепторному механизму, а с ФК – посредством водородных связей. В работе [33] обнаружена высокая растворимость кремния в щелочной среде в присутствии гуминовых кислот, обусловленная образованием химически устойчивых кремнийорганических производных с наличием эфирной связи Si-O-C. Данные соединения могут разлагаться ферментативно до свободных монокремниевой кислоты и органических остатков ГК. Образование кремнийорганических соединений при взаимодействии кремния с ГК также обсуждается авторами ряда работ [33].

ГВ представляют собой сложные высокомолекулярные соединения и составляют значительную долю (60-80%) РОВ природных вод, причем

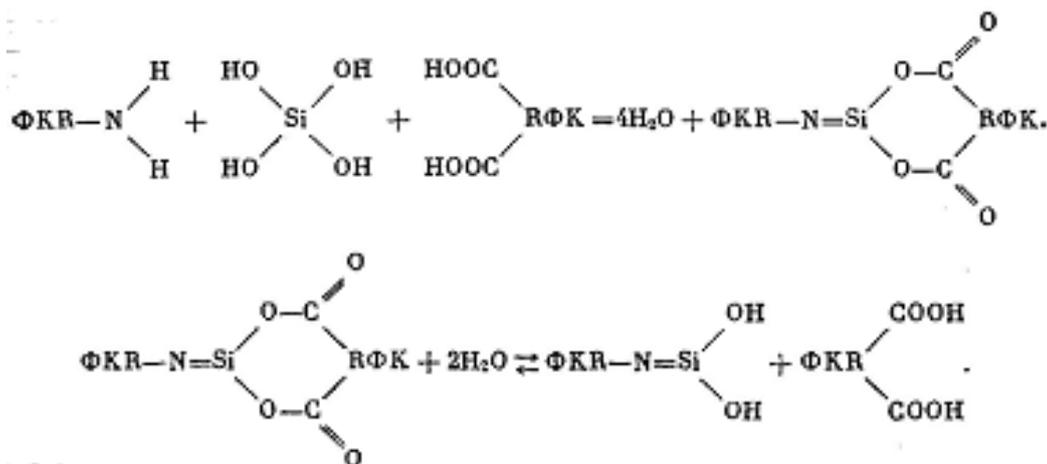
концентрация ФК на порядок превышает концентрацию ГК [34,35]. Почвы и торфяники – главный источник поступления ГВ в природные воды [36,37].

В водах ГК присутствуют как в растворенном, так и взвешанном состояниях, при этом соотношение между их формами определяется не только химическим составом вод, но и рН водного раствора, биологической ситуацией в водоеме и другими факторами. Концентрация ГК определяет соотношение химических форм элементов и, следовательно, их миграционную способность в поверхностных пресных водах. ФК увеличивают миграционную способность элементов, а ГК, как более высокомолекулярные и малорастворимые соединения, способствуют концентрированию элементов в почвах и донных отложениях [38].

На получение сходных кремнийорганических соединений при взаимодействии кремния с ГВ указывают авторы ряда работ [33,39]. Так, в работах Фотиева [33] показано, что реакция между силикатами и ФК может идти по двум направлениям:

- Путем солеобразования внутрикомплексных солей.
- Между гидроксильными группами силиката и амидными группами ФК.

При этом монокремниевая кислота и ФК могут взаимодействовать по следующим гипотетическим схемам:



1.2 Физико-химические методы определения кремния в воде

В связи с большим разнообразием вод, для изучения их химического состава используют различные инструментальные химические, физические и физико-химические методы. При оценке и сопоставлении методов, при выборе их для решения конкретных аналитических и геоэкологических задач принимаются во внимание многие факторы: наличие аппаратуры и аттестованных методик анализа, их метрологические характеристики, квалификацию аналитика и т.п. Важнейшими среди этих факторов являются метрологические характеристики: предел обнаружения, диапазон определяемых концентраций, в котором метод дает надежные результаты, точность метода – правильность и воспроизводимость результатов измерений [40-44].

Поэтому при выборе инструментального метода определения кремния для вод различного состава необходимо учитывать средние (кларковые) содержания, установленные для исследуемого объекта, а также метрологические характеристики инструментальных аналитических методов. В таблице 1 приведены возможности наиболее распространенных методов анализа при определении кремния в различных объектах (водные растворы, биологические объекты) [40,41].

Таблица 1 – Возможности различных методов анализа при определении кремния в водных растворах

Метод	Предел обнаружения, г
Гравиметрия	$10^{-7} - 10^{-9}$
Титриметрия	$10^{-8} - 10^{-9}$
Электрохимические	$10^{-10} - 10^{-11}$
Спектрофотометрия	$10^{-10} - 10^{-11}$
Атомно-эмиссионная спектрометрия	$10^{-10} - 10^{-11}$
Атомно-абсорбционная спектрометрия	$10^{-13} - 10^{-14}$
Масс-спектрометрия	$10^{-14} - 10^{-15}$

Как видно из таблицы 1, для определения кремния в воде используют не только химические методы – гравиметрию и титриметрию, но физико-химические, такие как спектрофотометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия и др., обладающие более низким пределом обнаружения и экспрессностью анализа.

Согласно обзору литературных данных, большая часть методов определения кремния в воде основана на различных принципах учета образующейся с молибдатом аммония кремнемолибденовой гетерополикислоты. К ним относятся титриметрические, в том числе комплексометрические [45,46]; электрохимические: потенциометрические [47] кондуктометрические [48], амперометрические [49]; колориметрические и фотометрические [50] методы.

Так, при титриметрическом определении мономерно-димерной формы нахождения кремния количество восстанавливающего агента, требуемого для восстановления кремнемолибденовой кислоты, пропорционально количеству кремния, идущего на образование гетерополикислоты. По количеству восстановителя, пошедшему на образование молибденовой сини, судят о содержании кремния. При дальнейшей модификации методики Вейцман Р.М. [45] предложила восстанавливать образующуюся в ходе анализа кремнемолибденовую кислоту йодидом калия с последующим титрованием выделившегося йода раствором тиосульфата.

В настоящее время все большую популярность при определении кремния в водных растворах приобретают такие физико-химические методы, как атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ААС-ЭТА).

Так, немецкими исследователями М.Д. Хуангом и В. Криваном в 2007 г. разработан прямой метод определения кремния электротермической атомно-абсорбционной спектрометрией в биологических материалах. При определении кремния органическую матрицу разрушали пиролизом в печи при постепенном повышении температуры от 160 до 1200°C с использованием $Mg(NO_3)_2$ в качестве модификатора. Авторами получены оптимальные условия воспроизведения

аналитического сигнала кремния. Особенностью разработанного метода является низкий предел обнаружения – при навеске пробы 6 мг он составляет 30 нг/г [51].

При определении кремния в водах методом ААС-ЭТА рядом приборостроительных корпораций, например, Thermo electron corporation (США) для атомно-абсорбционного спектрометра «Solaar М6» разработаны рабочие параметры метода, позволяющие получить воспроизводимый аналитический сигнал кремния. Однако данная программа не подходит для спектрометров других марок, например атомно-абсорбционного спектрометра «МГА-915» (ООО «Люмекс», Россия).

В 2011 г. научным коллективом в составе Сапрыгина А.В., Голика С.В. и др. разработана методика определения кремния в воде методом МС-ИСП, особенностью методической части которой являлась возможность надежного устранения спектральных наложений полиатомных ионов благодаря использованию динамической реакционной ячейки. В ходе исследования были рассчитаны кинетические и термодинамические характеристики гипотетических ионно-молекулярных реакций нейтральных молекул реакционных газов с полиатомными ионами и ионом кремния, а также изучены условия по выбору реакционного газа для более надежного устранения мешающих полиатомных наложений при прямом анализе кремния. Особенность разработанного метода – наименьший на сегодняшний день предел обнаружения – 1,5 мкг/дм³ [52].

Другим научным коллективом в составе Седых Э.М., Медведевой Л.С. и др. предложена методика определения кремния в экспериментальных геохимических растворах при использовании метода АЭС-ИСП. Благодаря модернизации спектрометра ICAP 9000, использованию многоканального анализатора атомно-эмиссионных спектров в качестве детектора и с применением компьютерной программы «Атом-3» получены аналитические линии кремния, свободные от спектральных наложений [53].

Однако стоимость используемого оборудования часто недоступна рядовым аналитическим лабораториям, поэтому чаще всего для определения кремния в водах различного состава применяют спектрофотометрический метод (СФ).

1.2.1 Спектрофотометрические методы определения общей концентрации и форм нахождения кремния в водных растворах

Определение растворенной КК в виде желтого кремнемолибденового комплекса (КМК) было предложено Джоллесом и Неуресом в 1898 г. Данный метод для анализа природных вод был применен Динертом и Ванденбульке [54].

Позже Армстронгом [55] была предложена методика с более низким пределом обнаружения, основанная на восстановлении желтого КМК до синего в присутствии хлористого олова. В последствие были предложены другие восстановители для данной методики: например, Муллин и Райли [56] использовали метол, а Виноградов [57] – соль Мора.

Грассхофом [58] предложена методика определения растворенной КК с молибденовоокислым натрием ($\text{NaMoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) и монохлоруксусной кислотой, основанная на определении α -формы КМК.

Японским исследователем [59] в 1969 г. модифицирован метод Динерта и Ванденбульке в части количества добавляемых реагентов к исследуемой пробе. Методика рекомендована для концентраций более $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Рядом российских и зарубежных авторов [60-62] были проведены сравнения различных модификаций определения мономерно-димерных форм нахождения кремния в воде. Установлено следующее:

1. Определение по способу Стрикленда работает на низких концентрациях ($0,6 - 0,75 \text{ мг/дм}^3$).
2. Определение по Грассхофу применимо в лабораторных условиях, но дает завышенные результаты.
3. Определение в виде синего КМК (по Армстронгу) неприменимо для солоноватых и соленых вод, поскольку происходит быстрое окисление Sn^{+2} , что приводит к неустойчивой окраске синего КМК.

4. Определение по способу Динерта и Винденбульке требует точный температурный и временной учет для развития окраски КМК.

Таким образом, при определении концентрации растворенной КК в мономерно-димерной форме в водах следует использовать два метода:

- для низких концентраций кремния (менее $1,0 \text{ мг/дм}^3$) – определение по синему КМК;
- для средних и высоких концентраций кремния – определение по жёлтому КМК.

Определение общей концентрации кремния в водных растворах

Для определения общей концентрации кремния в водных растворах в литературе описан гравиметрический способ [63-65]. Так, Чумаковым В.Д. была сделана попытка определения КК в океанических взвесьях. Было изучено хорошее соответствие между количеством аморфной КК на фильтрах и количеством диатомового планктона. Чувствительность метода была мала, поэтому он оказался применимым только для высоких содержаний аморфного SiO_2 во взвеси [65]. Для улучшения предела обнаружения предложенного метода была применена методика определения концентрации соединений кремния по синему КМК. В ходе исследований выяснилось, что в присутствии продуктов щелочного гидролиза мембранных фильтров восстановление КМК происходило нерегулярно, что мешало получению воспроизводимых результатов. Поэтому В.Д. Чумаков отказался от отдельного определения аморфной КК и предложил методику определения общей концентрации кремния во взвесьях, собираемых на мембранных фильтрах [66].

Определение форм нахождения кремния в водных растворах

Определение монокремниевой кислоты по синему КМК

При концентрации монокремниевой кислоты (мономерно-димерная форма нахождения кремния) в воде до $1,0 \text{ мг/дм}^3$ используют метод Муллина-Райли в модификации С. Стрикленда и Д. Парсонса, определяя кремний в виде синего КМК. Данный метод стандартизован в нормативном документе РД 52.24.432-2005 [67].

Определение монокремниевой кислоты по желтому КМК

При концентрации монокремниевой кислоты (мономерно-димерная форма нахождения кремния) в воде от 0,5 мг/дм³ используют метод Динерта и Ванденбульке, определяя кремний в виде желтого КМК. Поскольку максимальная окраска желтого КМК сохраняется постоянной короткое время и зависит от температуры, анализ проб следует проводить небольшими партиями. Данный метод стандартизован в нормативном документе РД 52.24.433-2005 [68].

1.2.2 Современное состояние методического обеспечения количественного химического анализа вод на содержания кремния

Аттестованные и стандартизованные методики определения кремния в водах различных типов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Методики определения кремния в водных растворах

Объект анализа	Метод анализа	Форма нахождения	Диапазон определения, мг/дм ³	Нормативный документ	Литература
Питьевые, поверхностные и сточные воды	СФ	м/д, п, о	0,10 – 2,0	РД 52.24.432-2005	[67]
	СФ	м/д, п, о	0,50 – 15,0	РД 52.24.433-2005	[68]
	АЭС-ИСП	о	0,050 – 5,0	ПНД Ф 14.1:2:4.135-98	[69]
	МС-ИСП	о	0,01 – 15,0	-	[70]
Воды производственные тепловых электростанций	СФ	м/д	0,012 – 2,00	ОСТ 34-70-953.6-88	[71]
	СФ	м/д	0,010 – 1,20	РД 52.10.744-2010	[72]
	СФ	м/д	0,50 – 15,0	ПНД Ф 14.1:2:4.215-06	[73]
	СФ	м/д	2,0 – 20,0	ЕРА Method 366	[74]
Воды морские	СФ	м/д	2,0 – 25,0	ЕРА Method 370.1	[75]

Примечание: м/д – мономерно-димерные, п-полимерные формы нахождения, о – общая концентрация

Из таблицы 2 видно, что в качестве инструментального метода при определении различных форм нахождения кремния в водах чаще всего используют СФ, однако данным методом без предварительной подготовки проб можно определить лишь мономерно-димерную форму нахождения кремния, поскольку только она взаимодействует с молибдатом аммония. Для определения общей концентрации и полимерных форм нахождения кремния необходима минерализация пробы щелочами, что приводит к увеличению времени анализа. Для прямого определения общей концентрации кремния предложены методы АЭС-ИСП и МС-ИСП, но эти методы широко недоступны рядовым испытательным лабораториям в связи с высокой стоимостью оборудования.

1.3 Особенности подготовки проб воды при определении форм нахождения кремния

Одной из наиболее значимых особенностей водных растворов – это многообразие сосуществующих форм нахождения элементов в них, которое обусловлено сложным взаимодействием органических и неорганических веществ. Для аналитической геохимии водных экосистем требуются знания как о валовом содержании (суммарном) компонента, так и о вкладе отдельных форм нахождения, поскольку именно форма нахождения элемента в растворе играет главную роль в его миграции и поведении в гидросфере.

Исследование процесса превращений элемента дает информацию о сути химических процессов, протекающих в живой природе, а также позволяет оценить качество [76].

1.3.1 Вода как объект анализа

Начиная с середины прошлого века аналитическая химия вод различной природы активно развивается. Это нашло отражение в постоянно растущем количестве публикаций и монографий, посвященных как инструментальным методам анализа вод [77-85], так и вопросам отбора [86-96] и подготовки проб [97-101]. Вода как объект анализа представляет для химика-аналитика самостоятельный интерес, так как имеет свои особенности [102-106]. В число определяемых компонентов входят более тысячи показателей, включающих неорганические вещества, органические соединения, их ионные и молекулярные формы, элементы, различное соотношение которых совместно с количественным изменением концентраций этих компонентов приводит к формированию большого разнообразия вод, насчитывающих, по данным отдельных авторов, до нескольких тысяч гидрохимических типов [107].

Химический состав вод зависит от факторов, как прямо, так и косвенно влияющих на процессы взаимодействия веществ с водой. Совокупность этих факторов, а также различные химические и физические процессы обуславливают большое разнообразие вод, что, в свою очередь, приводит к необходимости их классификации [108]. В гидрохимии существует несколько типов классификации вод: по степени минерализации, по характеру минерализации и по отдельным признакам.

Классификация вод по степени минерализации. Широко известны классификации вод по степени минерализации В.И. Вернандского (1933-1936), И.К. Зайцева (1945;1972), А.В. Пиннекера (1966) и др. (табл. 4).

В.И. Вернандский выделил следующие классы вод: пресные <1 г/л, соленые $1 - 50$ г/дм³, рассолы >50 г/дм³. Позже им был выделен дополнительный класс солоноватых вод со степенью минерализации $1 - 10$ г/дм³ (см. таблицу 3). Некоторые исследователи вносили свои дополнения в предложенную

классификацию [109]. Так, В.А. Приклонский класс солоноватых вод разбил на несколько групп: а) 1 – 3 г/л; б) 3 – 10 г/л. В дальнейшем О.А. Алекин предложил свою систематизацию для вод: а) пресные до 1 г/кг; б) солоноватые 1 – 25 г/кг; в) морской солености – 25 – 50 г/кг; г) соленые > 50 г/кг. А.В. Щербаковым, М.Г. Валяшко и др. были продолжены классификационные построения на детализацию градаций степени минерализации вод. Некоторые примеры приведены в таблице 3 [109].

Таблица 3 – Некоторые примеры классификации вод по степени минерализации

Воды	Величина степени минерализации		Автор классификации
	г/дм ³	г/кг	
Пресные Солоноватые Соленые Рассолы	<1,0 1,0 – 10,0 10,0 – 50,0 > 50,0		В.И. Вернадский (1933–1936)
Пресные а) б)	<0,5 0,5 – 1,0	< 1,0	И.К. Зайцев (1945, 1972)
Солоноватые а) б) Соленые	1,0 – 3,0 3,0 – 10,0 10,0 – 50,0		
Рассолы а) б) в)	50,0 – 110,0 110,0 – 270,0 >270,0	>35,0	
Пресные Солоноватые С морской соленостью Рассолы		до 1,0 1,0 – 25,0 25,0 – 50,0 >50,0	
Пресные Солоноватые Соленые	<1,0 1,0 – 35,0 >35,0		М.Г. Валяшко (1962)

Значительной проработке подверглась классификация для подземных вод со степенью минерализации до 50 г/дм³, разработанная ВСЕГИНГЕО [110]. В

зависимости от количественных значений общей минерализации подземные воды имеют следующую классификацию (по ОСТ 41-05-263-86):

Таблица 4 – Классификация подземных вод от общей минерализации

Общая минерализация, г/дм ³	Подгруппа вод	Группа вод
До 0,05 включительно Св. 0,05 до 0,1включ. От 0,1-1,0 включ.	Ультрапресная Весьма пресная Пресная	Пресные
Св. 1,0 до 1,5 включ Св. 1.5 до 3,0 включ. Св. 3,0 до 5,0 включ. Св. 5,0 до 10,0 включ. Св.10,0 до 25,0 включ.	Весьма слабосоленоватые Слабосоленоватые Умеренносолоноватые Солоноватые Сильносолоноватые	Солоноватые
Св. 25,0 до 35,0 включ. Св. 35,0 до 50,0 включ.	Слабосоленые Сильносолоеные	Соленые

Как видно из таблиц, в классификациях разных авторов величина степени минерализации выражена в различных единицах. Наиболее распространенной и удобной формой выражения является г/дм³.

Классификация вод по величине минерализации дает лишь поверхностную оценку о составе воды без учета особенностей химического состава – этому требованию соответствует классификация по характеру минерализации.

Классификация вод по характеру минерализации. В настоящее время в гидрохимии наиболее широко используются классификации В.И. Вернадского (1933), О.А. Алекина, М.Г. Валяшко, С.А. Щукарева, К.Е. Питъевой.

Общие классификации вод по характеру минерализации построены на разнообразном комбинировании ионов основных элементов. В одних случаях комбинируются только основные шесть ионов, которые находятся в макроколичествах: хлорид-ион, сульфат-ион, гидрокарбонат-ион и ионы кальция, магния и натрия. В других – и микрокомпоненты: бромид-ион, йодид-ион и др., а в третьих – газы и органические вещества. Наиболее полно состав вод учитывается в классификациях В.И. Вернадского (1933), В.И. Гуревича –

Н.И. Толстихина (1961). При построении классификаций используются три формы комбинирования ионов [109]:

- Без учета количественных критериев сочетанием анионов и катионов.
- С учетом количественного критерия, с помощью которого устанавливаются главные и второстепенные ионы.
- С помощью коэффициентов и без учета количественных критериев.

Например, классификация Алекина О.А. [109] основана на различии концентраций преобладающих анионов и катионов природных вод. В соответствии с этой классификацией все воды делятся по преобладающему аниону на три больших класса: карбонатные; сульфатные; хлоридные. Класс гидрокарбонатных вод объединяет пресные и ультрапресные воды рек, озер и включает значительное количество подземных вод. Класс хлоридных вод объединяет воды морей, лиманов и подземные воды солончаковых районов. Сульфатные воды по распространению и минерализации занимают промежуточное положение между хлоридными и карбонатными водами.

Классификация вод по отдельным признакам:

По величине водородного показателя рН [111]:

Таблица 5 – Подразделение вод по величине рН

Группа воды	Значение рН
Сильнокислая	< 3,0
Кислая	3,0 – 5,0
Слабокислая	5,0 – 6,5
Нейтральная	6,5 – 7,5
Слабощелочная	7,5 – 8,5
Щелочная	8,5 – 10,0
Сильнощелочная	> 10,0

Далее в работе использована классификация воды по величине рН.

При анализе водных объектов непосредственное определение общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния возможно не всегда, поэтому используют различные физико-химические методы разделения для оценки вклада каждой из форм.

1.3.2 Методы разделения форм нахождения кремния

В последнее время все больше увеличивается количество публикаций, посвященных проблемам определения сосуществующих форм нахождения элементов в воде [112-119]. В основу классификации методов разделения положена либо природа используемого процесса разделения, либо классификация на основе числа и характера фаз [120]. При первом подходе можно выделить две группы методов:

- химические и физико-химические;
- физические.

Наиболее часто используют первую группу методов, к которой относят отгонку после химических превращений, осаждение и соосаждение, жидкостную экстракцию, ионный обмен, сорбцию, флотацию, частичное растворение матрицы. Во вторую группу включают дистилляцию, фильтрацию, ультрацентрифугирование, магнитную сепарацию.

Также методы разделения классифицируют на основе числа и характера фаз, принимающих участие в этих процессах. При этом различают три основные группы методов:

- Методы разделения, основанные на равновесии между твердой и жидкой фазами: осаждение, соосаждение, адсорбционная и ионообменная хроматография, электролиз на твердых электродах и метод зонной плавки.
- Методы разделения, основанные на равновесии между двумя жидкими фазами: экстракция органическими растворителями, распределительная хроматография.
- Методы разделения, основанные на удалении одного из компонентов в виде газа: определение влаги в различных материалах, карбонатная отгонка углекислого газа, определение сероводорода в воде.

Каждая из представленных групп методов может включать в себя как химические, так и физические методы разделения. Однако наибольший интерес для определения сосуществующих форм нахождения кремния в водном растворе представляют такие методы подготовки проб, как ионообменная хроматография и мембранная фильтрация.

Метод ионообменной хроматографии. Метод ионообменной хроматографии основан на том, что при погружении в раствор электролита некоторых веществ (ионообменники), они поглощают из него катионы или анионы, выделяя в раствор эквивалентное количество других ионов с зарядом того же знака. По знаку заряда обмениваемых ионов различают катионообменники (катиониты) и анионообменники (аниониты). Между катионообменниками и раствором происходит обмен катионов, между ионообменниками и раствором – обмен анионов [121].

Сущность ионообменного разделения

Ионный обмен осуществляется на неподвижной фазе, в качестве которой могут выступать органические и неорганические сорбенты. Наибольшее применение находят специально синтезированные высокомолекулярные ионообменники, представляющие собой нерастворимые в воде вещества [122,123].

Схематично формулы катионообменников можно изобразить следующим образом: RSO_3H , RSO_3Na или RH , RNa . В первом случае ионит находится в H^+ – форме, во втором в Na^+ – форме. R^- – полимерная матрица. Катионообменные реакции записываются как обычные химические гетерогенные реакции: $RH + Na^+ = RNa + H^+$.

Химические формулы анионитов могут быть изображены как RNH_3OH и RNH_3Cl (ROH и RCl). Анионообменную реакцию можно записать следующим образом: $ROH + Cl^- = RCl + OH^-$.

В последнее время возросло число работ, посвященных разделению элементов в водных растворах с использованием ионообменной хроматографии, поскольку данный способ подготовки проб доступен, прост в аппаратурной

оформлении и обеспечивает получение надежных результатов анализа [124-128]. Например, в работах Скворцовой Л.Н. [128] изучены процессы элюирования органической формы селена (селенометионин) из колонки с КУ-2-8, H^+ -форма раствором NH_4OH , а неорганической формы селена (селенит-ион) из колонки с АВ-17-8, CH_3COO^- -форма растворами HCl , HNO_3 , $HClO_4$, $NaCl$ различной концентрации.

Мембранная фильтрация. Процесс фильтрации относится к самым распространенным лабораторным способам разделения растворов под действием давления при пропускании через мембрану из пористого, волокнистого или гранулированного материала [129].

Преимущества мембранных фильтров:

1. Не требуют специальной пробоподготовки, просты в использовании.
2. Благодаря высокой пористости через них можно пропускать жидкости с большой скоростью потока.
3. Способны задерживать частицы порядка размеров бактерий и меньше.
4. Разделение частиц разных размеров.

Мембранные фильтры получили очень широкое распространение в науке и технике. При лабораторных исследованиях их используют для получения жидкостей, свободных от коллоидных частиц. В микробиологии – для выделения микроорганизмов из различных сред, а также для их подсчета. В аналитической химии – вещества, собранные на фильтре, можно подвергнуть гравиметрическому методу анализа, рентгеноструктурному, микроскопии, ААС-ЭТА, АЭС-ИСП или активационному анализу.

Рассматриваемый метод нашел широкое практическое применение не только для разделения сосуществующих форм нахождения элементов в растворах, но и для очистки природных и сточных вод [130-132].

Размер частиц фильтруемой среды. В настоящее время выделяют 4 вида фильтрации. В основу предложенной классификации положена зависимость от размера частиц.

1. *Макрофильтрация* (обычная фильтрация), такой метод используют для выделения из растворов или суспензий крупных частиц с размером свыше 10 мкм. Данный тип фильтрации обычно применяют для осветления жидкости. Для анализа макрочастиц наилучшим способом является фильтрация через фильтры из стекловолокна, бумаги, асбеста. Довольно часто макрофильтрацию комбинируют с мембранной как предварительную ступень для отделения крупных частиц.

2. *Микрофильтрация* предназначена для выделения коллоидных частиц с размером от 0,02 до 10 мкм. Для такого типа фильтрации обычно используют волоконные, микропористые или капиллярно-пористые мембраны (например, Владипор, Сарториус).

3. *Ультрафильтрация* – процесс разделения и фракционирования, при котором макромолекулы отделяются от раствора и низкомолекулярных соединений фильтрацией через мембраны. Суть ультрафильтрации состоит в удалении из раствора растворителя с помощью мембран, проницаемых для растворителя, но не проницаемых для растворенного вещества.

Ультрафильтрацию используют для выделения молекул и макромолекул с размером частиц от 0,001 до 0,02 мкм, отсекаемая молекулярная масса при этом составляет 1000-10000.

4. *Диализ* – это процесс, при котором вещества, находящиеся в растворе, разделяются благодаря различным скоростям диффузии через мембрану, при этом его движущей силой является концентрационный градиент [133].

Диализ используется для выделения молекул размером порядка размеров ионов (0,001 мкм и меньше).

Схематично виды фильтрации показаны на рисунке 3 [134].

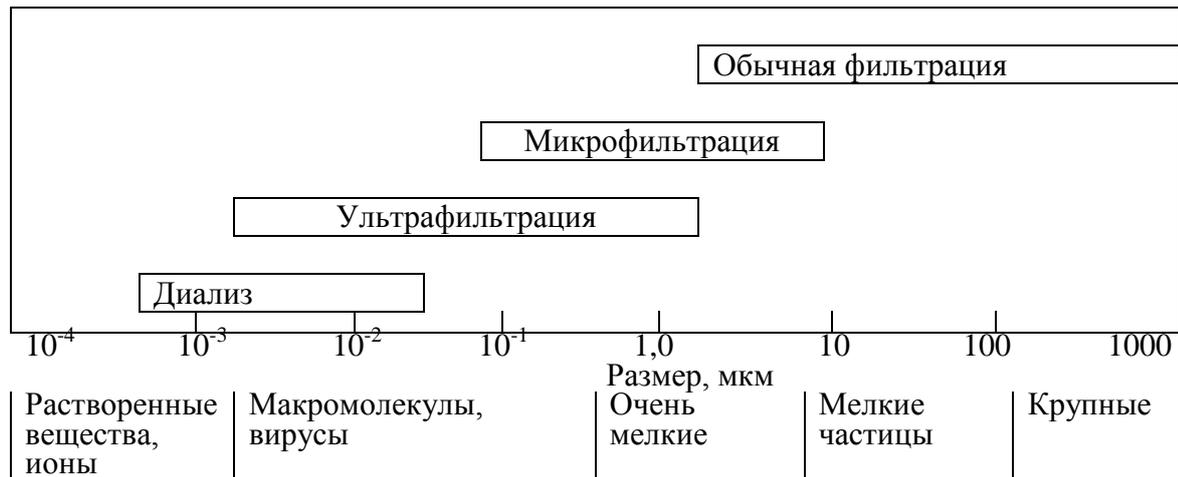


Рисунок 3 – Наиболее распространенные процессы фильтрации

Мембраны и фильтры для микрофильтрации. Существует три вида полупроницаемых перегородок для микрофильтрации – волоконные фильтры, микропористые и капиллярно-пористые. Волоконные фильтры в основном используют для макрофильтрации и для микрофильтрации в том случае, если размер изучаемых частиц находятся в области нижней границы (более 10 мкм.). Такие фильтры преимущественно изготавливаются из стекловолокна, они задерживают частицы с размером до 0,7 мкм.

К преимуществам таких фильтров по сравнению с мембранными относится их производительность при задержке частиц такого же размера. Однако эти фильтры имеют ряд недостатков:

- частицы могут удерживаться внутри матрицы фильтра;
- небольшие волокна могут выделяться и попадать в фильтрат;
- за счет большой площади поверхности возможна адсорбция большого количества фильтруемой жидкости;
- при фильтрации под давлением частицы, первоначально удержанные фильтром, могут оказаться в фильтрате.

Наиболее широкое применение получили мембранные фильтры, которые значительно тоньше волоконных фильтров, но также обладающих сетчатой структурой. Существует множество мембран различной формы и размера с широким диапазоном селективности. Капиллярно-пористые мембраны ближе к истинным ситам и значительно тоньше традиционных мембранных фильтров.

Мембранные фильтры изготавливаются в двух основных модификациях – диски (диаметр от 13 до 293 мм, размеры пор 0,1-10 мкм) и патроны.

Мембраны для ультрафильтрации. Большинство мембранных фильтров для ультрафильтрации изготавливают из эфиров целлюлозы (из нитрата и ацетата целлюлозы), а также из винила, акрилонитрила, полипропилена. На сегодняшний день такие фильтры с диаметром пор от 0,01 мкм и более (отсекаемая $M=70000$) производят такие фирмы, как «Сарториус», «Шляйхер и Шуль», «Владипор» и др. Помимо фильтров, изготавливаемых из целлюлозы, широкое применение получили полиакрилонитриловые и полисульфоновые фильтры, поскольку они более устойчивы к химическому воздействию.

Способность мембран задерживать молекулы разного размера характеризуется номинальной отсекаемой молекулярной массой (НОММ). Например, в таблице 6 представлены некоторые значения данной величины применительно к процессу ультрафильтрации [135].

Таблица 6 – Номинальные величины отсекаемых молекулярных масс (НОММ) для ультрафильтрации

Процесс	НОММ	Размер мембраны, мкм
Ультрафильтрация	50	0,05
	100	0,10
	500	0,50
	1000	1,00
	5000	5,00

Из таблицы 6 следует, что в зависимости от целей и задач выполняемого анализа возможно отсекаать различную величину НОММ, используя мембраны с различным диаметром пор.

Глава 2 Аппаратура и методика проведения эксперимента

Для поиска ответов на задачи, сформулированные в литературном обзоре, перечисленные ниже методы исследования были освоены автором и использованы для характеристики природных вод различных типов:

- Потенциометрический метод анализа использовался для определения активности ионов водорода (рН). Определение рН в модельных растворах метасиликата натрия и природных водах проводили по аттестованной методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Основные этапы анализа включали в себя отбор проб, подготовку к выполнению измерений (подготовка прибора, приготовление буферных растворов), выполнение анализа, обработку и оформление результатов.
- Флуориметрический метод анализа (Фл) – для определения химического потребления кислорода (ХПК). Согласно ГОСТ 27065-86 ХПК показывает количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием различных окислителей. Измерение данной величины в модельных растворах и природных водах проводили по аттестованной методике ПНД Ф 14.1:2:4.190-03. Основные этапы анализа включали в себя отбор проб, подготовку к выполнению измерений (приготовление растворов, подготовка прибора, приготовление растворов, реактивов, градуировочного раствора и установление градуировочной зависимости), выполнение измерений, обработку и оформление результатов.
- Спектрофотометрический метод анализа (СФ) – для определения мономерно-димерных, олигомерных и полимерных форм нахождения кремния в воде по реакции с молибдатом аммония. Измерение массовой концентрации кремния в модельных растворах метасиликата натрия и природных водах проводили по аттестованной методике РД 52.24.433-2005

(в виде желтого кремнемолибденового комплекса). Основные этапы анализа включали в себя отбор проб, подготовку к выполнению измерений (приготовление растворов, реактивов, градуировочного раствора и установление градуировочной зависимости), выполнение измерений, обработку и оформление результатов.

- Метод ионообменной хроматографии – для химического разделения моно-, олиго- и полимерных форм нахождения кремния в природных водах.
- Метод мембранной фильтрации – для разделения сосуществующих форм нахождения кремния по размерам частиц.

2.1 Средства измерения и вспомогательное оборудование

Определение рН

В ходе работы использовались следующие *средства измерения и вспомогательное оборудование*:

- Анализатор жидкости Анион 7051 или рН-метр со стеклянным электродом измерения и электродом сравнения.
- Весы лабораторные, 2-ого класса точности, ГОСТ 24104.
- Электрод измерительный типа ЭСЛ-43-07, ТУ 25-05.2224.
- Электрод измерительный типа ЭСЛ-63-07, ТУ 25-05.2234.
- Электрод вспомогательный типа ЭВЛ-1МЗ, ТУ 25-05.2181.

Определение ХПК

В ходе работы использовались следующие *средства измерения и вспомогательное оборудование*:

- Анализатор жидкости «Флюорат-02-2М», ТУ 4321-001-20506233-94.

- Пипетки градуированные 2-ого класса точности вместимостью 1,5,10 см³, ГОСТ 29227-91.
- Государственный стандартный образец бихроматной окисляемости, аттестованное значение 10000 мгО/дм³, ГСО 7425-97.
- Терморектор «Термион» для нагревания виал при температуре $150 \pm 5^{\circ}\text{C}$, ТУ 4215-340-20506233-2005.

Определение кремния

В ходе работы использовались следующие *средства измерения и вспомогательное оборудование*:

- Спектрофотометр UNICO 2100.
- Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ Р 53228-2008.
- Государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кремния ГСО 2298-89 П.
- Плитка электрическая с закрытой спиралью, ГОСТ 14919-83.
- Баня водяная.
- Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.
- Фильтры бумажные обеззоленные "белая лента", ТУ 6-09-1678-86.
- Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, ТУ 6-55-221-1-29-89.

2.2 Приготовление растворов, посуда

При определении рН, ХПК и различных форм нахождения кремния в модельных растворах метасиликата натрия и природных водах для приготовления растворов использовали дистиллированную воду по ГОСТ 6709-72.

Определение рН

Буферные растворы с рН 4,01; 6,86 и 9,18 получали растворением содержимого стандарт-титров фталевокислого калия, гидрофосфата натрия и тетрабората натрия в дистиллированной воде.

Насыщенный раствор хлористого калия получали растворением навески (35 г) в дистиллированной воде.

Определение ХПК

Основной раствор со значением ХПК 1000 мгО/дм³ готовили разбавлением государственного стандартного образца со значением ХПК 10000 мгО/дм³ в мерной колбе вместимостью 50 см³ дистиллированной водой.

Рабочий раствор со значением ХПК 80 мгО/дм³ готовили разбавлением основного раствора дистиллированной водой.

Раствор бихромата калия для измерения ХПК в диапазоне от 5 до 80 мгО/дм³ готовили растворением навески (2,45 г) в дистиллированной воде.

Для приготовления раствора серной кислоты молярной концентрации 1,8 моль/дм³ в стеклянный стакан помещали 180 см³ дистиллированной воды и добавляли при перемешивании 20 см³ концентрированной серной кислоты.

Для приготовления раствора сульфата ртути (II) в серной кислоте навеску 6,25 г сульфата ртути растворяли в 25 см³ раствора серной кислоты концентрацией 1,8 моль/дм³.

Для приготовления раствора сульфата серебра в серной кислоте навеску 3,25 г растворяли в 250 см³ концентрированной серной кислоты.

Определение кремния

Основной раствор, содержащий 50,0 мг/дм³ кремния, готовили разбавлением стандартного образца с массовой концентрацией кремния 1,00 мг/см³.

Раствор молибдата аммония 10% готовят растворением навески 10,0 г в 90 см³ дистиллированной воды.

Раствор щавелевой кислоты 10% готовили растворением навески 10 г в 90 см³ дистиллированной воды.

Раствор соляной кислоты с концентрацией 5 моль/дм³ готовили добавлением

к 58 см^3 дистиллированной воды 42 см^3 концентрированной соляной кислоты.

Раствор соляной кислоты с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$ готовили добавлением к 480 см^3 дистиллированной воды 21 см^3 концентрированной соляной кислоты.

Раствор гидроксида натрия с концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$ готовили растворением навески 2 г гидроксида натрия в 100 см^3 дистиллированной воды.

Растворы готовили из реактивов марки ХЧ и ОС.Ч.

Для приготовления растворов использовали лабораторную мерную стеклянную посуду второго класса точности, соответствующего ГОСТ 1770: колбы мерные вместимостью $25,0$; $50,0$; $100,0$; $1000,0 \text{ см}^3$; цилиндры вместимостью $10,0$; $25,0 \text{ см}^3$. Пипетки лабораторные стеклянные 2 класса точности вместимостью $0,5$; $1,0$; $2,0$; $5,0$; $10,0 \text{ см}^3$ по ГОСТ 29227; дозаторы пипеточные различной емкости типа ДПВ-1-5-40, ДПВ-1-40-200, ДПФ-1-200 или П1.

2.3 Методики проведения эксперимента

2.3.1 Определение рН

Анализируемую пробу объемом 30 см^3 помещают в стакан вместимостью 50 см^3 . Электроды промывают дистиллированной водой и погружают в стакан с исследуемой пробой. Отсчет величины рН по шкале проводят, когда показания прибора перестают меняться в диапазоне $0,2$ единицы рН в течение одной минуты. После измерений электроды ополаскивают и протирают фильтровальной бумагой.

За результат измерения принимают значение рН, определенное по шкале прибора. За результат анализа X_{cp} берут среднее арифметическое значение двух параллельных определений X_1 и X_2 :

$$X_{cp} = \frac{X_1 + X_2}{2}, \quad (1)$$

Результат анализа X_{cp} представляют в виде $X_{cp} \pm \Delta$, $P=0,95$, где Δ – показатель точности (см. таблицу 7)

Таблица 7 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений	Показатель точности, $\pm\Delta$	Показатель повторяемости, σ_r	Показатель воспроизводимости, σ_R
От 1 до 14 вкл.	0,2	0,07	0,1

2.3.2 Определение ХПК

Аликвотные порции воды объемом 2 см^3 помещают в стеклянные виалы, заполненные реагентом, нагревают в течение 2 часов при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед измерением наружные поверхности стеклянных виал протирают и помещают в кюветное отделение анализатора.

Обработка результатов. Величину ХПК в пробе (X , мгО/дм³) вычисляют по формуле:

$$X = C_{изм} * Q, \quad (2)$$

где $C_{изм}$ – значение ХПК, измеренное на анализаторе;

Q – коэффициент разбавления. Если пробу не разбавляли, то $Q = 1$.

Оформление результатов анализа и значения приписанных погрешностей измерений. Результат анализа X_{cp} представляют в виде $X_{cp} \pm \Delta$, $P=0,95$, где Δ – показатель точности (см. таблицу 8):

$$\Delta = \frac{\delta \cdot X_{cp}}{100}, \quad (3)$$

Значения δ приведены в таблице.

Таблица 8 – Диапазон измерений, значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики

Диапазон измерений, мгО/дм ³	Показатель точности, $\pm\delta, \%$	Показатель повторяемости, $\sigma_r, \%$	Показатель воспроизводимости, $\sigma_R, \%$
От 5 до 50 вкл.	30	9	13
Свыше 50 до 200 вкл.	20	6	9

2.3.3 Определение сосуществующих форм нахождения кремния методом СФ

В реакцию с молибдатом аммония вступают неорганические мономерно-димерные формы кремния. Формы с более высокой степенью полимеризации, а также неорганические комплексные соединения кремния переводят в мономерное состояние кипячением воды с гидроксидом натрия.

Значение оптической плотности A_x , соответствующее концентрации мономерно-димерных форм кремния в пробе воды, вычисляют по формуле:

$$A_x = A - A_1 - A_2, \quad (4)$$

где A – значение оптической плотности анализируемой пробы воды со всеми реактивами;

A_1 – значение собственной оптической плотности пробы;

A_2 – среднее арифметическое значение оптической плотности холостой

пробы.

Массовую концентрацию кремния X , мг/дм³, присутствующего в анализируемой пробе в виде мономерно-димерных форм, находят по формуле:

$$X = \frac{C \cdot 25}{V}, \quad (5)$$

где C – массовая концентрация кремния, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм³;

V – объем пробы, взятый для анализа, см³.

Результат измерений в документах представляют в виде:

$$X_{cp} \pm \Delta, \quad (6)$$

где X_{cp} – среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости r ($2,77 \sigma_r$), мг/дм³. Значения σ_r приведены в таблице.

$\pm \Delta$ – границы характеристик погрешности измерений для данной массовой концентрации кремния (таблица 9), мг/дм³.

Таблица 9 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих ($P=0,95$)

Диапазон измерений, мг/дм ³	Показатель точности, $\pm \Delta$, мг/дм ³	Показатель повторяемости, σ_r , мг/дм ³	Показатель воспроизводимости, σ_R , мг/дм ³
От 0,5 до 15 вкл.	$0,08 + 0,085 \cdot X$	$0,04 + 0,020 \cdot X$	$0,05 + 0,040 \cdot X$

Определение концентрации мономерно-димерных форм нахождения кремния (монокремниевой кислоты)

В две сухие конические колбы вместимостью 50 см³ отмеряют по 25 см³ тщательно перемешанной пробы воды. К каждой аликвоте добавляют 1 см³ раствора соляной кислоты 5 моль/дм³, 2,5 см³ раствора молибдата аммония (не допуская перерыва), перемешивают и оставляют на 10 мин. Затем добавляют 2,5 см³ раствора щавелевой кислоты, перемешивают и через 10-15 мин измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре или фотометре с

непрерывной разверткой спектра при $\lambda = 400$ нм в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно дистиллированной воды.

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют 25 см³ дистиллированной воды.

Если измеренная оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки линейного диапазона градуировочной зависимости, повторяют определение, предварительно разбавив исходную пробу воды дистиллированной водой.

Определение концентрации олигомерных форм нахождения кремния (модифицированная методика М. Дитцеля)

Параллельно в 2 колбы на 25 см³ помещают аликвоты исследуемого раствора, доводят дистиллированной водой до половины объема колбы, добавляют 1 см³ раствора соляной кислоты 5 моль/дм³, 2,5 см³ раствора молибдата аммония. В одну колбу добавляют 2,5 см³ раствора щавелевой кислоты через 3 минуты, в другую через 10 минут, доводят объем растворов до меток дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Измерения проводят вышеописанным способом.

Определение концентрации полимерных форм нахождения кремния деполимеризацией (кипячением в щелочном растворе)

Две аликвоты по 25 см³ анализируемой воды помещают в платиновые или стеклоуглеродные тигли (чашки), добавляют по 2,8 см³ раствора гидроксида натрия 0,5 моль/дм³, закрывают крышкой или часовым стеклом и кипятят на водяной бане 30 мин. После охлаждения пробу нейтрализуют раствором соляной кислоты 0,5 моль/дм³ по универсальной индикаторной бумаге, после чего пробу количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой и проводят спектрофотометрическое определение мономерно-димерной формы, описанным выше способом.

Одновременно выполняют анализ двух холостых проб, в качестве которых используют 25 см³ дистиллированной воды.

Тигли или чашки перед использованием для анализа очищают нагреванием на водяной бане 30–40 мин с дистиллированной водой, к которой добавлено 3–4 см³ раствора гидроксида натрия 0,5 моль/дм³, затем промывают дистиллированной водой.

2.3.4 Методика ионообменного разделения форм нахождения кремния

Для определения доли заряженных форм КК использовали способ ионного обмена.

Ионообменную колонку заполняют ионообменником (КУ-2-8, Na⁺-ф. или АВ-17-8, Cl⁻-ф.), пропускают аликвотную часть исследуемого раствора со скоростью 1 мл/мин, промывают небольшим количеством воды. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу, концентрацию кремния определяют методом СФ.

2.3.5 Методика мембранного разделения форм нахождения кремния

Исследуемую пробу пропускают через мембранный фильтр МФАС-М-1 (Владипор, Россия) с размерами пор 0,45 мкм, затем через мембранный фильтр МФАС-Б-1 (Владипор, Россия) с размерами пор 0,05 мкм (0,05 мкм и через диализный мешок (0,001 мкм). Фильтрация вод через 0,45 и 0,05 мкм применяется для разделения форм нахождения кремния по размерам частиц. Длительность

диализа составляла от 24 до 48 часов. С помощью диализа отделяется истинно растворенная форма нахождения кремния в водах, представляющая собой монокремниевую кислоту. Соотношение концентраций на каждой стадии фильтрации позволяет оценить формы нахождения кремния в рассматриваемых водах.

2.4 Выводы: Глава посвящена методам и методикам исследования, которые использованы для решения поставленных задач. В главе рассмотрены основные методы определения интересующих показателей, характеризующих различные типы воды – рН, ХПК и кремния. Показано, что для определения концентрации мономерно-димерных, олигомерных и полимерных форм нахождения кремния использованы не только методики, представленные в нормативных документах, но и модифицированная нами методика М. Дитцеля, заключающаяся в увеличении времени взаимодействия исследуемого раствора с молибдатом аммония. Однако представленные методики не рассматривают определение и других растворенных форм нахождения кремния, например, гидрозоля кремниевой кислоты. В связи с этим необходима разработка универсальной методики определения кремния, которая позволит определять не только концентрацию отдельных форм присутствия, но и общей концентрации кремния в воде.

ГЛАВА 3 Разработка схемы определения общей концентрации и форм нахождения кремния методом ААС-ЭТА

Поскольку наличие представленных методов и методического обеспечения не решает ряд проблем, таких как прямое, экспрессное и селективное определение общей концентрации и форм нахождения кремния, нами предложен метод ААС-ЭТА. Метод обеспечивает прямые измерения в широком диапазоне концентраций, обладает высокой селективностью за счет Зеемановской коррекции неселективного поглощения фона и необходимой точностью результатов. Однако следует отметить, что стандартизованные методики определения общей концентрации или форм нахождения кремния в воде методом ААС-ЭТА отсутствовали на момент постановки исследования. Поэтому потребовалась разработка и аттестация ААС-ЭТА методики определения общей концентрации кремния.

Исследования проводились на атомно-абсорбционном спектрометре с графитовым атомизатором МГА-915 (ЗАО «Люмекс», Россия).

3.1 Разработка методики определения кремния методом ААС-ЭТА

3.1.1 Выбор рабочих условий определения кремния в воде методом ААС-ЭТА

Процесс измерения концентрации кремния в воде, как и любого другого элемента при определении методом ААС-ЭТА, можно представить в виде последовательности шагов режимов: 1 – сушка; 2 – пиролиз 1; 3 – пиролиз 2; 4 –

оценка нуля; 5 – атомизация и регистрация сигнала; 6 – очистка печи с максимальным потоком аргона; 7 – пауза.

Условия работы атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915 при определении кремния в воде приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Условия работы МГА-915 при определении кремния в воде

Наименование параметра	Режимы работы при определении Si
Резонансная линия	251,6 нм
Параметры работы лампы	10 мА (лампа с полым катодом)
Напряжение ФЭУ, В	800

В качестве рабочих растворов использованы растворы ионов кремния с концентрацией 100 мкг/дм³ в деионизированной воде.

Для получения воспроизводимого аналитического сигнала кремния экспериментальным способом подобраны условия его регистрации путем варьирования температур на различных режимах процесса измерения. Значения температур на стадиях сушки, пиролиза и атомизации варьировали с шагом 50 °С в диапазонах (начальный, конечный), указанных для каждой стадии в таблице 11.

Таблица 11 – Диапазон варьирования температур на различных режимах измерения при определении кремния методом ААС–ЭТА

Наименование стадии	Температура, °С	
	начальная	конечная
Сушка	50	150
Пиролиз 1	400	800
Пиролиз 2	1000	1650
Атомизация	1500	2700

Как видно из таблицы 11, для каждого режима задан свой температурный диапазон. Так, для режима сушка, где необходимо полное удаление растворителя из анализируемой пробы, достаточно невысокой температуры.

Наиболее важной стадией процесса измерения является пиролиз, поскольку он во многом определяет правильность результатов анализа и степень устранения матричных (термохимических и неселективных) помех на последующей стадии атомизации.

Выбор температур пиролиза. На рисунке 4 представлена зависимость величины интегрального аналитического сигнала кремния от температуры 1-ой и 2-ой стадий пиролиза при определении кремния в водных растворах.

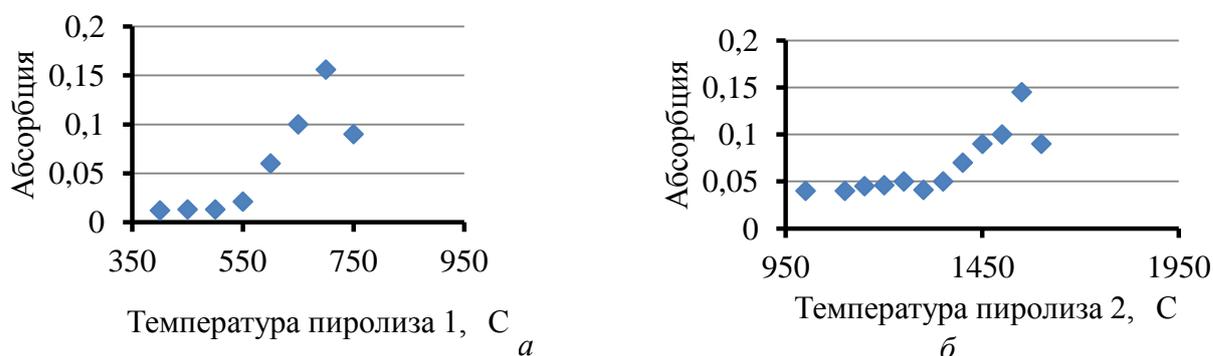


Рисунок 4 – Зависимость аналитического сигнала кремния от температуры пиролиза ($C=0,1 \text{ мг/дм}^3$)

Из рисунка 4 видно, что при повышении температуры пиролиза идет занижение аналитического сигнала кремния. При температуре 1-ой стадии пиролиза равной 700 °С наблюдается наибольшее значение величины абсорбции кремния. Также на основании рисунка 4 определено, что при температуре 2-ой стадии пиролиза равной 1550 °С наблюдается наибольшее значение величины абсорбции кремния.

На следующем этапе исследованы температурные условия режима атомизации. Поскольку атомизация определяет предел обнаружения анализа, то данная стадия должна реализоваться при наиболее быстром подъеме температуры для получения максимальной концентрации атомного пара кремния [136].

Выбор температуры атомизации. На рисунке 5 представлена зависимость величины интегрального аналитического сигнала кремния от температуры атомизации при определении кремния в водных растворах.

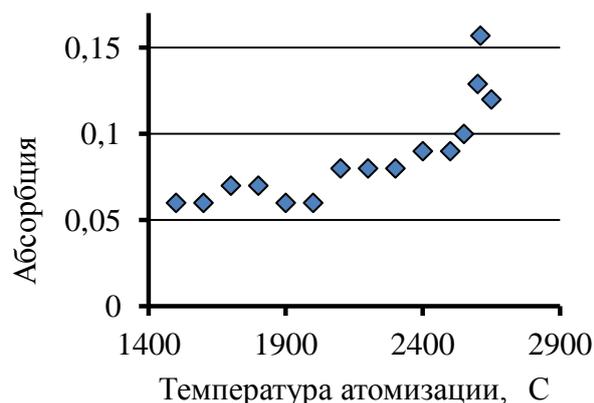


Рисунок 5 – Зависимость аналитического сигнала от температуры атомизации ($C=0,1 \text{ мг/дм}^3$)

Низкая температура (до 2500 °C) уменьшает эффективность атомизации кремния, а завышенная, согласно литературным данным, приводит к увеличению коэффициента диффузии атомов кремния, и как следствие, к уменьшению времени их удерживания, что уменьшает аналитический сигнал [137]. Из рисунка 5 видно, что оптимальная температура атомизации составляет 2610 °C.

Таким образом, результатом выбора условий определения кремния явилась программа (таблица 12), позволяющая в ходе выполнения анализа реализовать полноту выхода атомов кремния в аналитическую зону графитового атомизатора.

Таблица 12 – Рабочие параметры для проведения измерений аналитического сигнала кремния

Режим	Температура, °C	Время, с
Сушка	120	30
Пиролиз 1	700	20
Пиролиз 2	1550	5
Оценка нуля	0	7
Атомизация	2610	2
Очистка	2750	2
Пауза	0	100

3.1.1.1 Выбор атомизатора для определения кремния в воде

В работе использовались 2 варианта графитовых кювет – графитовая кювета с платформой Львова и стандартная графитовая кювета Массмана, представленная на рисунке 6 [137,138].



Рисунок 6 – Стандартная графитовая кювета Массмана

В ходе работы графитовые кюветы поочередно помещались в кюветное отделение атомно-абсорбционного спектрометра дозировочным отверстием вверх. Образовавшаяся система продувалась инертным газом (аргоном) с целью стабилизации температурных условий работы блока атомизации, его очистки и защиты графитовой кюветы от условий внешнего воздействия окружающей среды.

В дозировочное отверстие кюветного отделения вводилось 5, 10, 20, 25, 30, 35 и 40 мкл стандартного раствора ионов кремния с концентрацией 100 мкг/дм^3 . Величину аналитического сигнала фиксировали по значению абсорбции кремния.

Изучение зависимости аналитического сигнала кремния от типа атомизатора представлено на рисунке 7.

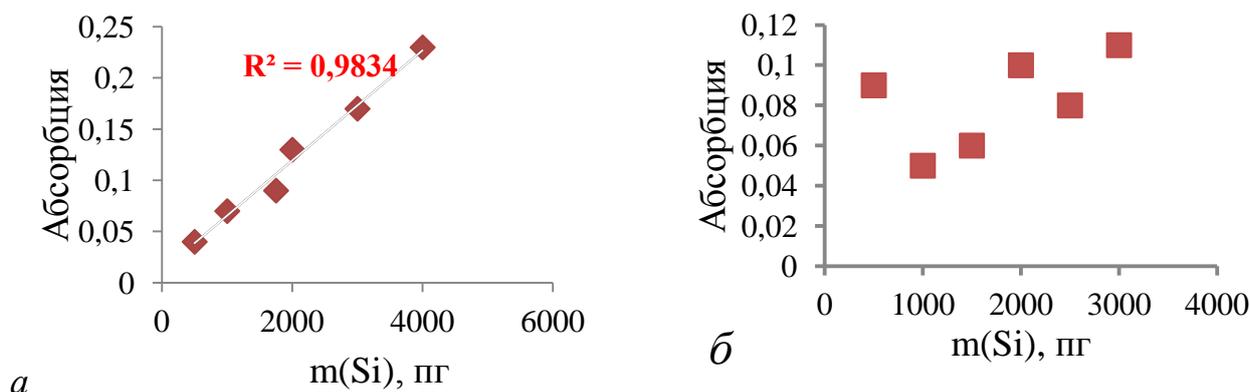


Рисунок 7 – Зависимость аналитического сигнала кремния от типа атомизатора: *а* – графитовая кювета Массмана, *б* – графитовая кювета с платформой Львова

Из рисунка 7 видно, при использовании кюветы с платформой Львова интегральный аналитический сигнал кремния изменяется крайне нестабильно. Более стабильный сигнал кремния наблюдается при использовании графитовой кюветы Массмана, полученная зависимость имеет линейный характер с коэффициентом корреляции близким к единице. Поэтому в наших дальнейших исследованиях в качестве атомизатора использована стандартная графитовая кювета Массмана.

3.1.2 Изучение влияния на аналитический сигнал кремния объема и природы модификатора

При полном испарении и атомизации определяемых компонентов механизм атомизации существенно не влияет на правильность и воспроизводимость аналитического сигнала, однако при анализе проб реальных объектов может происходить существенное изменение энергий активации сухих остатков растворов, образование карбидов и летучих соединений элементов, приводящее к возникновению матричных эффектов. От состава пробы и концентрации

различных веществ в ней зависит величина матричных эффектов. Для их устранения и уменьшения обычно используют химические модификаторы [138].

В настоящее время, способ химической модификации довольно широко применяется в практике атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией элементов в графитовой кювете. Он заключается в добавлении химического реагента к пробе перед ее термической обработкой на стадиях сушки и пиролиза. Использование химических модификаторов позволяет:

- снизить летучесть исследуемых образцов и предотвратить их потери на стадии пиролиза;
- повысить температуры стадии пиролиза для легко- и среднелетучих компонентов;
- перевести анализируемое вещество в единую химическую форму.

Таким образом, модификаторы позволяют уменьшить матричные эффекты, снизить неселективное поглощение, повысить чувствительность и точность анализа [137].

Изучение аналитического сигнала кремния без введения модификатора

В ходе исследования изучено поведение аналитического сигнала кремния ($c=100$ мкг/дм³) в зависимости от объема вводимой пробы. Так, в дозирующее отверстие атомизатора последовательно вводили от 5 до 40 мкл стандартного раствора ионов кремния с концентрацией 100 мкг/дм³. Некоторые данные представлены на рисунке 8.

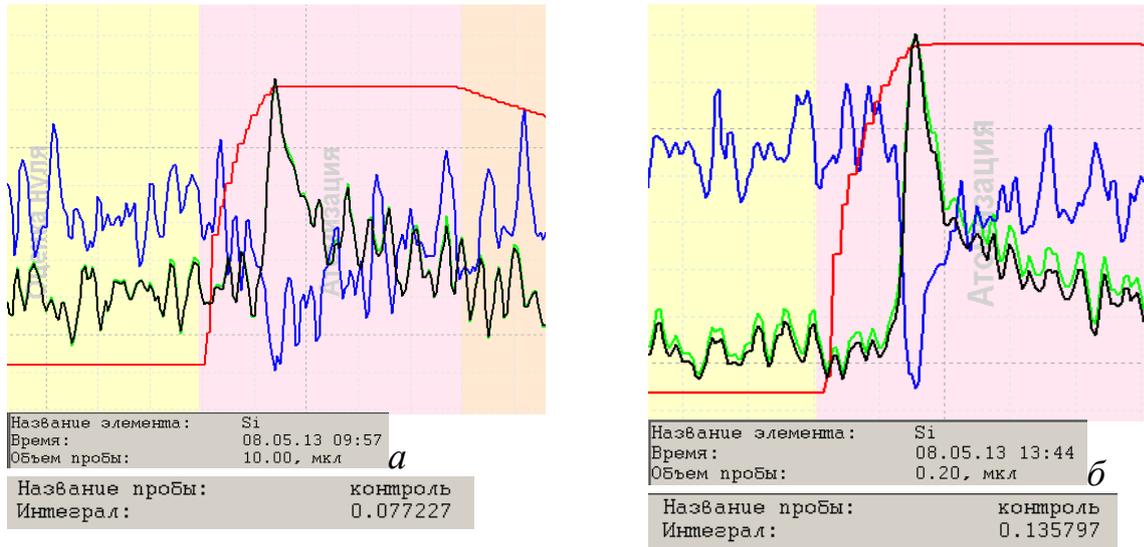


Рисунок 8 (а,б) – Величина аналитического сигнала при введении в атомизатор 10(а), 20(б) мкл стандартного раствора ионов кремния без введения модификатора:

Из рисунка 8 видно, что с увеличением объема вводимой пробы величина аналитического сигнала кремния пропорционально увеличивается объему вводимой пробы. Так, при введении 10 мкл стандартного раствора кремния с концентрацией 100 мкг/л величина абсорбции составляет 0,077, при введении 20 мкл – 0,136, а при введении 40 мкл – 0,230.

По результатам проведенного исследования была построена градуировочная зависимость для определения кремния без введения модификатора, представленная на рисунке 9.

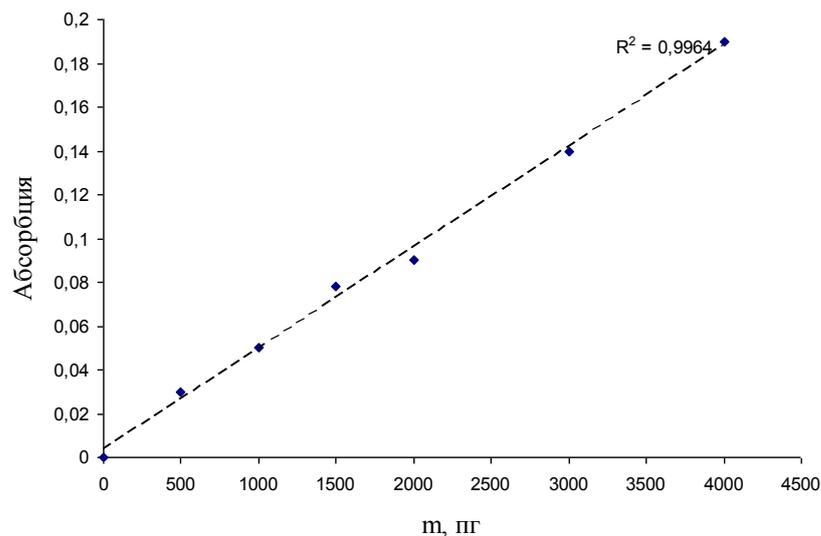


Рисунок 9 – Градуировочная зависимость для определения кремния методом ААС-ЭТА без введения модификатора.

Как видно из рисунка, полученная зависимость имеет линейный характер с коэффициентом корреляции близким к единице.

Изучение аналитического сигнала кремния с различными модификаторами

В нашей работе использованы модификаторы двух групп:

1. Каталитические модификаторы. Их действие основано на образовании интерметаллических соединений, которые увеличивают энергию активации системы – $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$;
2. Элементы-модификаторы, образующие высокотемпературные оксиды, так называемые «тугоплавкие керамики», запекающие элементы пробы на поверхности печи – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Изучение влияния модификатора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ на величину аналитического сигнала кремния

В ходе исследования изучено влияния модификатора – раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ с массовыми концентрациями: 0,01, 0,05, 0,5 г/дм³ на величину аналитического сигнала кремния.

В дозирующее отверстие атомизатора вводили 10 мкл стандартного раствора ионов кремния с концентрацией $0,100 \text{ мг/дм}^3$, получаемую величину абсорбции кремния принимали за начало координат по оси абсцисс. В ходе работы к 10 мкл стандартного раствора ионов кремния добавляли от 5 до 40 мкл исследуемого модификатора. Некоторые данные представлены на рисунке 10.

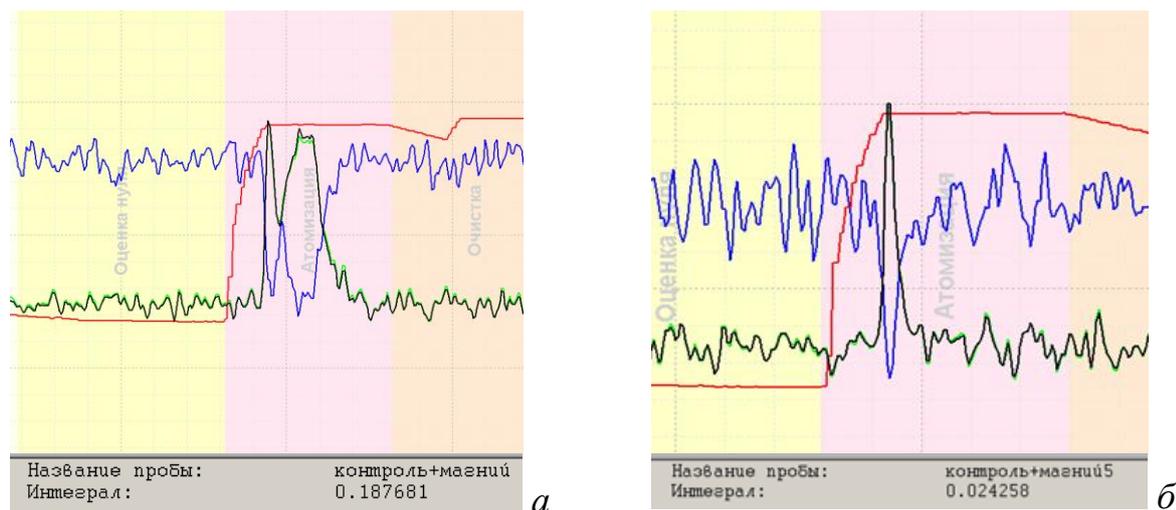


Рисунок 10 (а,б) – Величина аналитического сигнала при введении в атомизатор 10(а), 20 (б) и 40(в) мкл стандартного раствора ионов кремния, массовая концентрация 100 мкг/дм^3 + модификатор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, массовая концентрация $0,01 \text{ г/дм}^3$.

Из рисунка видно, что применение в качестве модификатора нитрата магния не оказывает влияния на величину аналитического сигнала кремния. Так, при введении 10 мкл раствора модификатора величина абсорбции составила 0,184, а при введении 20 мкл – 0,024.

Также была изучена зависимость величины аналитического сигнала кремния от объема модификатора различной концентрации. Полученные данные приведены на рисунке 11.

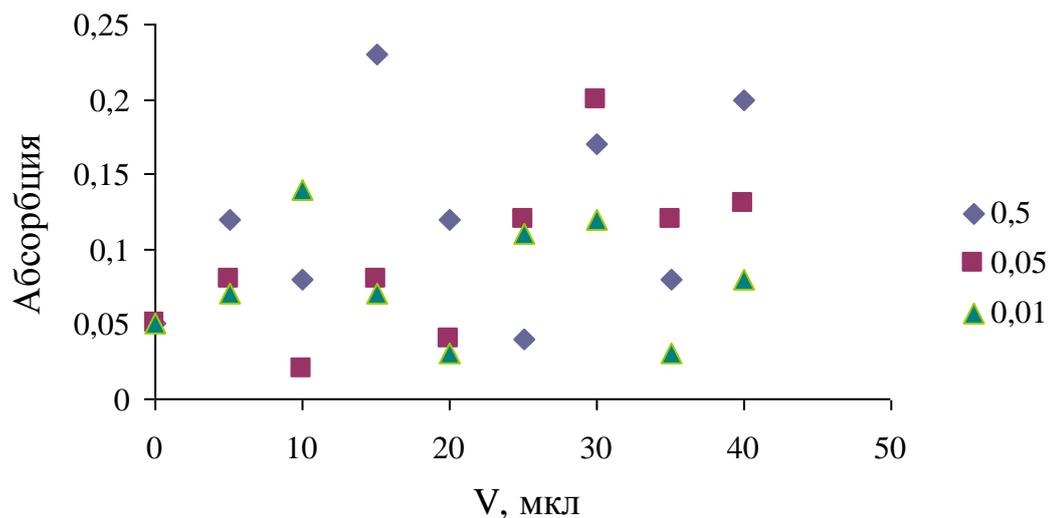


Рисунок 11 – Зависимость аналитического сигнала кремния ($c=100$ мкг/дм³) от объема магниевого модификатора различной концентрации ($n=5$, $P=0,95$).

Из рисунка 11 следует, что ни одна из вводимых концентраций нитрата магния не дает стабильного, пропорционально увеличивающегося аналитического сигнала кремния.

Изучение влияния модификатора $Pd(NO_3)_2$ на величину аналитического сигнала кремния

В ходе работы изучено влияние раствора нитрата палладия с различными массовыми концентрациями на величину аналитического сигнала кремния. В дозировочное отверстие атомизатора вводили 10 мкл стандартного раствора ионов кремния с концентрацией $0,100$ мг/дм³, получаемую величину абсорбции кремния принимали за начало координат по оси абсцисс. В ходе работы к 10 мкл стандартного раствора ионов кремния добавляли от 5 до 40 мкл исследуемого модификатора. Некоторые данные представлены на рисунке 12.

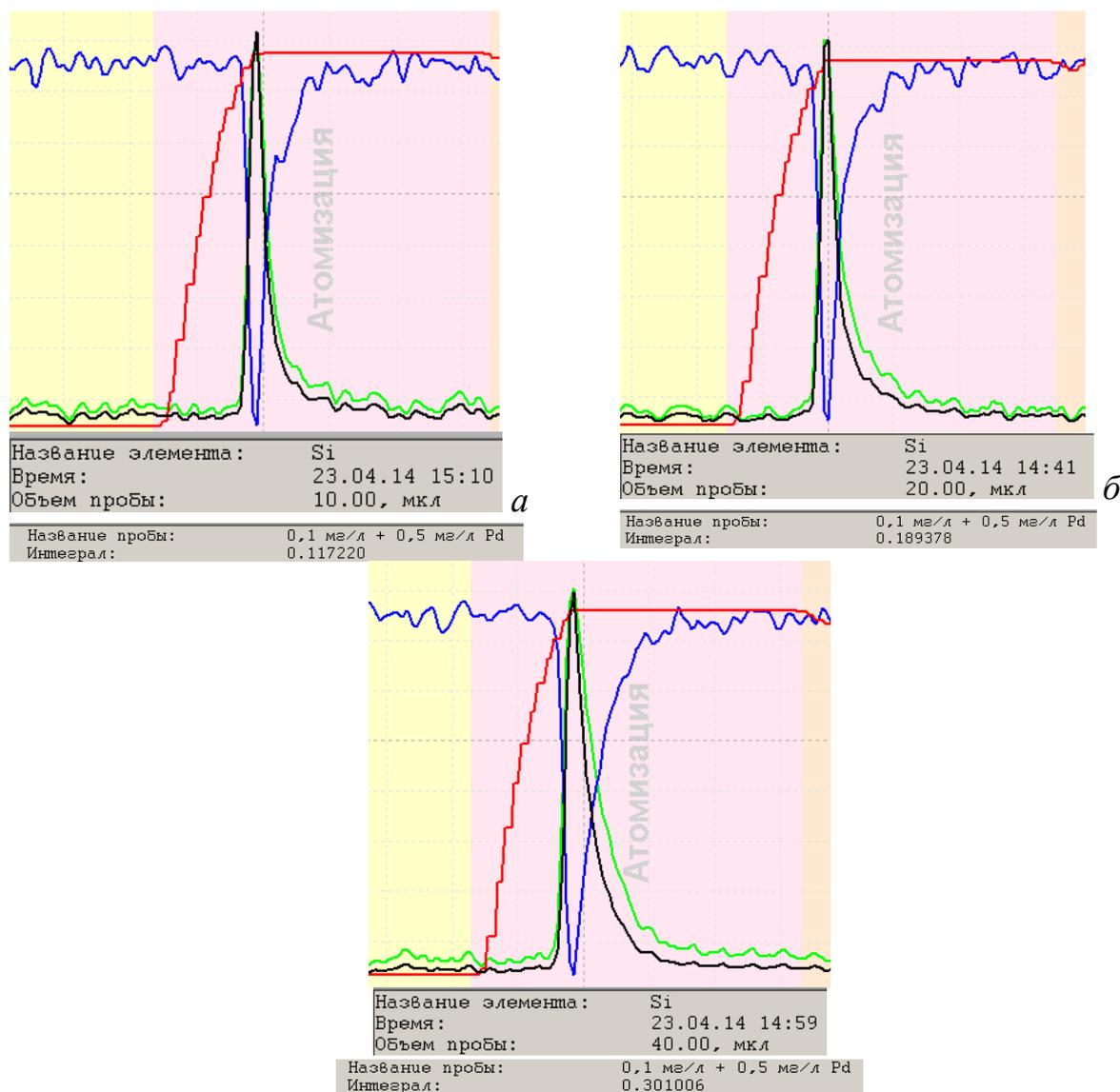


Рисунок 12 (а,б,в) – Величина аналитического сигнала при введении в атомизатор 10(а), 20(б) и 40(в) мкл стандартного раствора ионов кремния, массовая концентрация 100 мкг/дм^3 + модификатор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, массовая концентрация $0,5 \text{ г/дм}^3$.

Из рисунка видно, что при использовании в качестве модификатора раствора нитрата палладия аналитический сигнал кремния увеличивается кратно (в 1,5 раза) объему вводимой пробы. Так, при введении 10 мкл стандартного раствора кремния с концентрацией 100 мкг/л величина абсорбции (интеграла) составила 0,117, при введении же 20 мкл – 0,189, а при введении 40 мкл – 0,301.

Также изучена зависимость аналитического сигнала кремния от объема вводимого модификатора различных концентраций. Полученные данные приведены на рисунке 13.

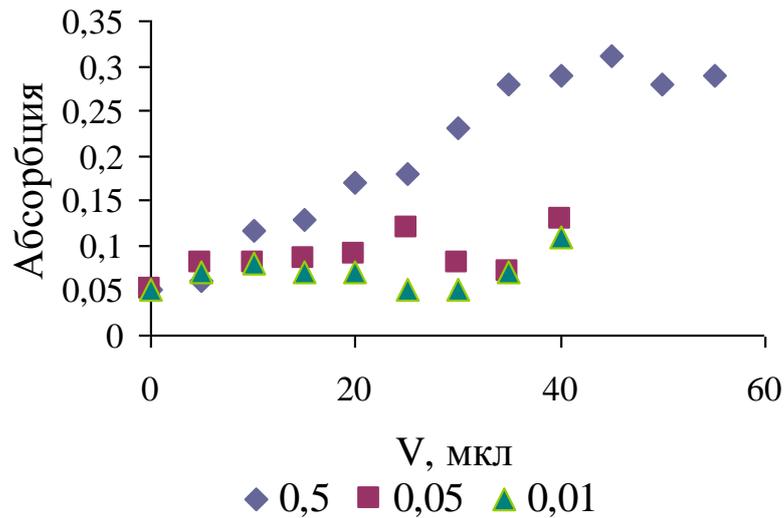


Рисунок 13 – Зависимость аналитического сигнала кремния от объема нитрата палладия различных концентраций, г/дм³ ($n=5$, $P=0,95$)

Из рисунка 13 видно, что при добавлении в качестве модификатора нитрата палладия аналитический сигнал кремния пропорционально увеличивается. Наибольший практический интерес представляет раствор модификатора с массовой концентрацией 0,5 г/дм³ (рисунок 3б). Как видно из представленного рисунка, при введении в атолизатор более 35 мкл нитрата палладия, аналитический сигнал кремния практически не меняется (выходит на плато), поэтому именно этот объем нами выбран в качестве оптимального. При добавлении же меньших концентраций пропорционально увеличивающихся зависимостей с выходом на плато не наблюдается. Одним из недостатков данного реактива является его стоимость, поэтому для уменьшения стоимости анализа нами была предложена смесь магниевое и палладиевое модификаторов в соотношении 1:1.

Изучение влияния смешанного модификатора $Pd(NO_3)_2-Mg(NO_3)_2$ на величину аналитического сигнала кремния

В ходе работы изучено влияние смешанного модификатора – раствора нитрата палладия-нитрата магния в соотношении 1:1 с различной массовой концентрацией на величину аналитического сигнала кремния.

В дозирочное отверстие атомизатора вводили 10 мкл стандартного раствора ионов кремния с концентрацией $0,100 \text{ мг/дм}^3$, получаемую величину абсорбции кремния принимали за начало координат по оси абсцисс. В ходе работы к 10 мкл стандартного раствора ионов кремния добавляли от 5 до 40 мкл исследуемого модификатора. Некоторые данные представлены на рисунке 14.

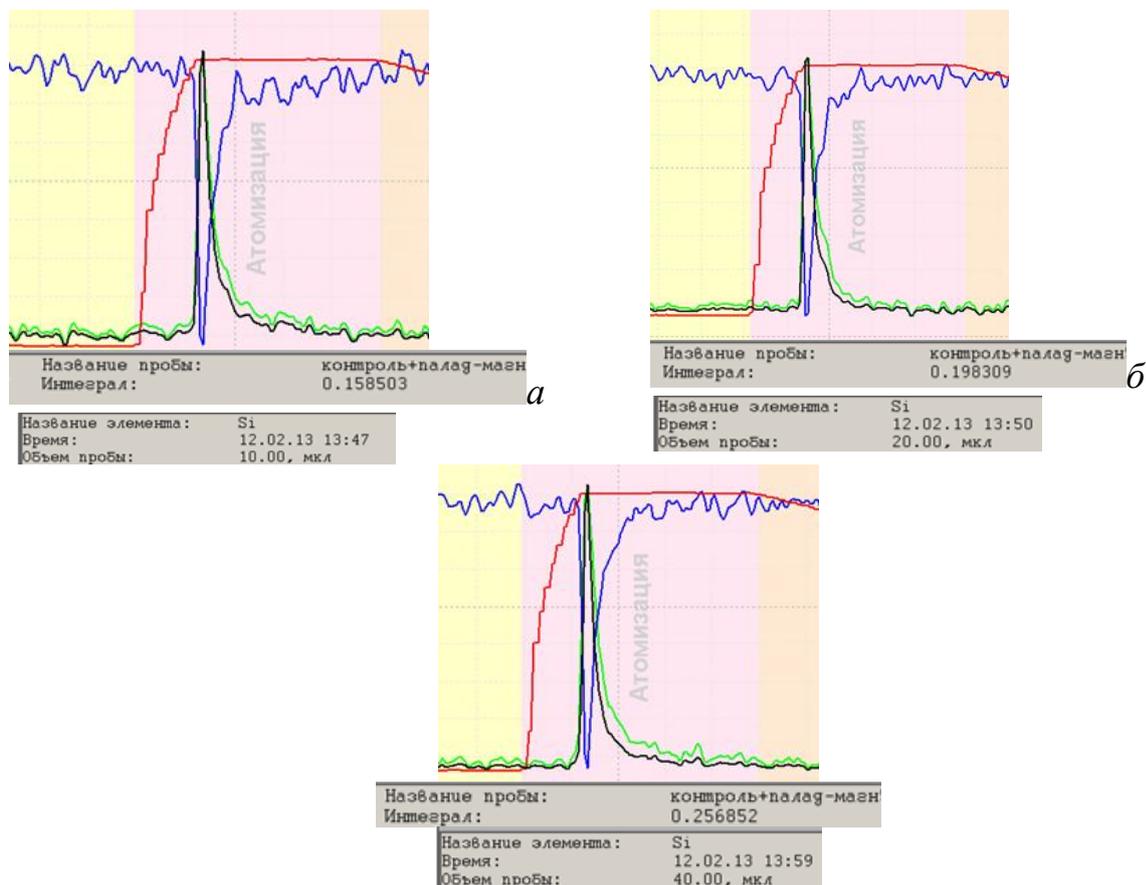


Рисунок 14 (а, б, в) – Величина аналитического сигнала при введении в атомизатор 10(а), 20(б) и 40(в) мкл стандартного раствора ионов кремния, массовая концентрация 100 мкг/дм^3 + модификатор $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$, массовая концентрация по $0,5 \text{ г/дм}^3$:

Из рисунков видно, что применение в качестве модификатора смеси нитрата палладия и нитрата магния в соотношении 1:1 приводит к пропорциональному увеличению величины аналитического сигнала кремния.

В ходе эксперимента также изучена зависимость аналитического сигнала кремния от объема модификатора различных концентраций. Полученные данные приведены на рисунке 15.

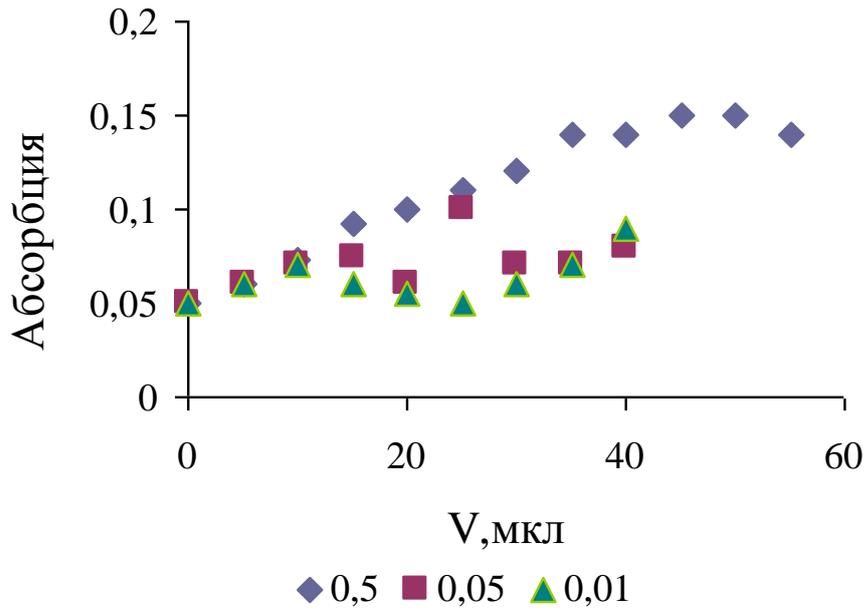


Рисунок 15 – Зависимость аналитического сигнала кремния от добавляемого объема смешанного модификатора различных концентраций, г/дм³ ($n=5$, $P=0,95$)

Из рисунка 15 видно, что при добавлении смеси магниевого и палладиевого модификаторов в соотношении 1:1 ($c=0,01$ и $0,05$ г/дм³) стабильно увеличивающегося аналитического сигнала кремния не происходит. При добавлении же смешанного модификатора с концентрацией $0,5$ г/дм³ наблюдается увеличение аналитического сигнала кремния, причем при добавлении более 35 мкл модификатора в графитовый атомизатор, аналитический сигнал кремния выходит на плато.

По результатам проведенного исследования были построены градуировочные зависимости (рисунок 16) для определения кремния в отсутствие и с выбранными модификаторами.

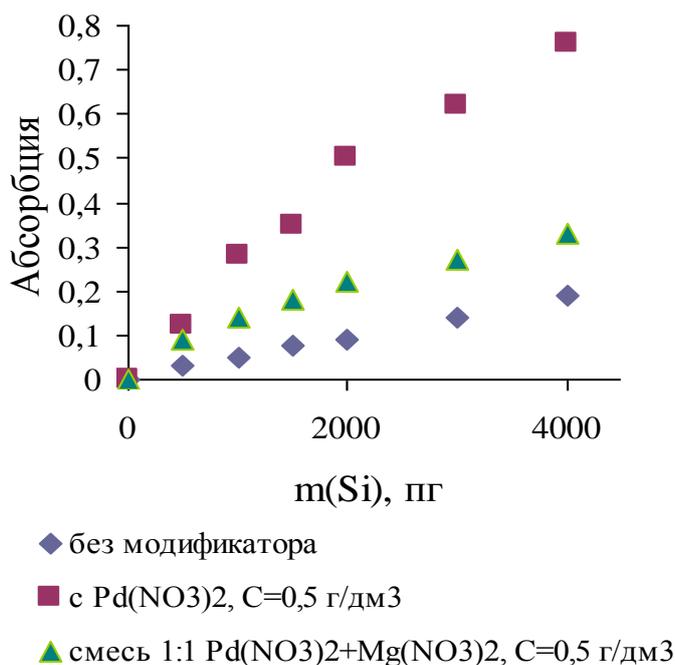


Рисунок 16 – Градуировочные зависимости для определения кремния в отсутствии и с модификаторами методом ААС-ЭТА (n=5, P=0,95)

Как видно из представленного рисунка, при добавлении в качестве модификатора 35 мкл нитрата палладия (0,5 г/дм³) аналитический сигнал кремния увеличивается в 12 раз, а при добавлении 35 мкл смеси магниевого и палладиевого модификатор в соотношении 1:1 (0,5 г/дм³) аналитический сигнал кремния увеличивается в 3 раза.

3.1.3 Разработка алгоритма определения кремния в водах методом ААС-ЭТА

На основании проведенных исследований нами предложен алгоритм методики ААС-ЭТА определения кремния, представленный на рисунке 17.

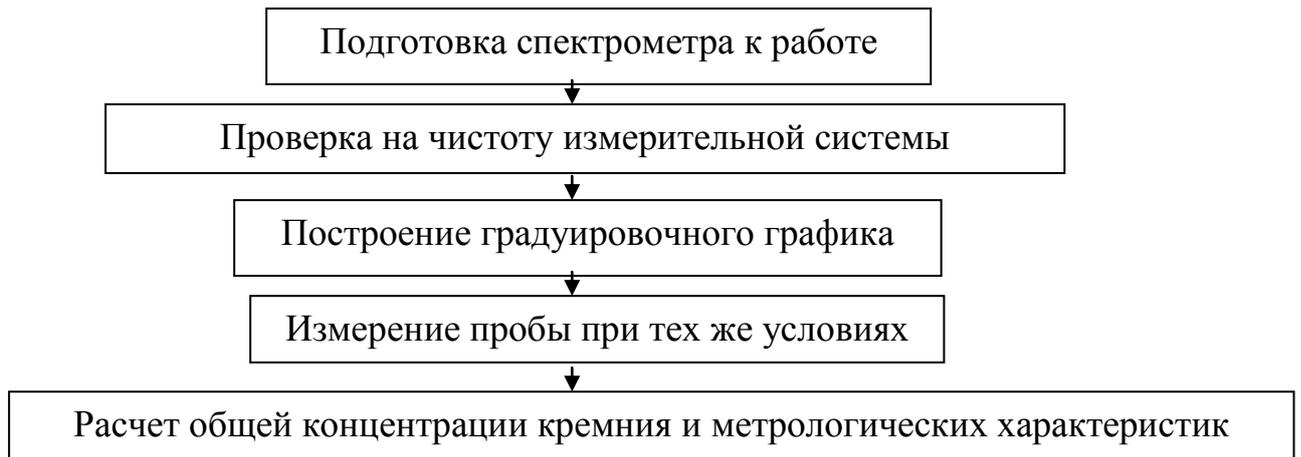


Рисунок 17 – Основные этапы предлагаемой методики ААС-ЭТА определения кремния в воде

Как видно из рисунка 17, при выполнении измерений концентрации кремния в пробах вод должны быть выполнены следующие процедуры: подготовка спектрометра к работе, проверка на чистоту измерительной системы, построение градуировочного графика, измерение пробы и расчет общей концентрации кремния.

Подготовка спектрометра к работе осуществляется в соответствии с руководством.

Чтобы убедиться в отсутствии загрязнений кюветы определяемым элементом необходимо провести атомизацию без ввода пробы перед началом измерения («холостую» атомизацию). Необходимо сделать неоднократный отжиг печи для устранения имеющихся загрязнений кюветы.

Количественное определение концентрации кремния в водах проводится с использованием градуировочного графика. Следует регистрировать величины аналитического сигнала при разных вводимых аликвотах (объемах) раствора кремния с концентрацией 100 мкг/дм^3 , которые соответствуют различной его массе.

3.1.4 Изучение влияния состава природной воды на определение общей концентрации кремния с использованием разработанной ААС-ЭТА методики

Аналитические возможности методики прямого ААС-ЭТА определения общей концентрации кремния в природной воде различного состава были изучены с использованием метода стандартных добавок. Оценивалось влияние на результат анализа и предел определения методики следующих факторов: водородного показателя рН, общей минерализации водного раствора (Мин) и концентрации органических веществ, выраженной величиной ХПК. В качестве стандартной добавки использовали межгосударственный стандартный образец состава раствора ионов кремния с массовой концентрацией $(1,00 \pm 0,05)$ мг/дм³ (СКТБ с ОП ФХИ НАНУ, Украина). Величина добавок составляла 50 – 150 % от измеренной общей концентрации кремния в воде.

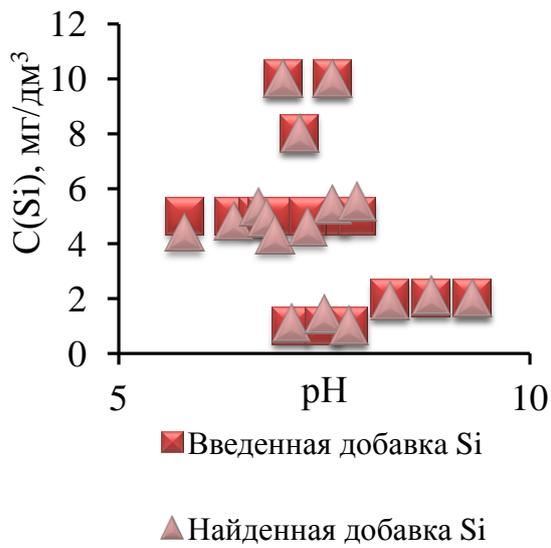
В ходе эксперимента были проанализированы пробы поверхностных и подземных вод нескольких регионов Западной Сибири, отличающиеся кислотно-основными свойствами и химическим составом. Для исследованных проб диапазон общей концентрации кремния составил 0,2–19,0 мг/дм³; величина рН менялась в диапазоне от 5,7 до 9,3; минерализация – от 64 до 82000 мг/дм³; ХПК – от 1,9 до 175 мг/дм³. Результаты, полученные при прямом определении и с использованием метода добавок, приведены в таблице 13.

Для выявления систематической погрешности при изменении состава вод были построены графики зависимостей введенной и найденной добавок кремния от рН, минерализации и величины ХПК (рисунок 16). Результаты статистической обработки полученных данных (таблица 13, рисунок 18) свидетельствуют, что статистически значимые систематические погрешности не выявлены при определении общей концентрации кремния по разработанной методике ААС-ЭТА.

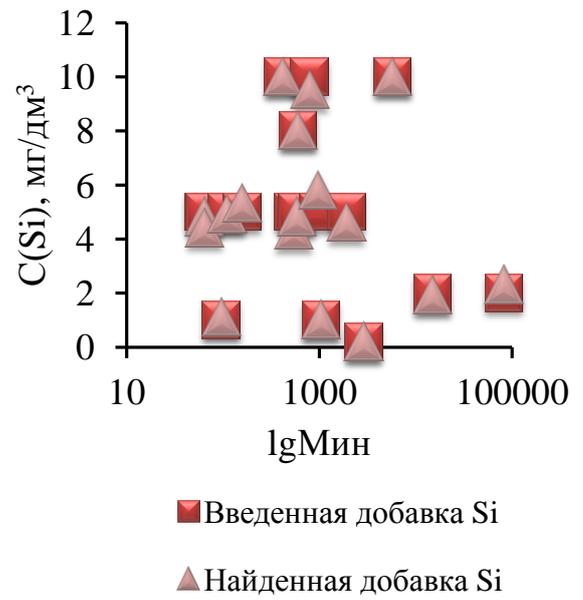
Таким образом, разработанная методика атомно-абсорбционного определения общего кремния может быть использована для поверхностных и подземных вод разнообразного состава.

Таблица 13 – Результаты определения кремния с использованием метода добавок в пробах поверхностных и подземных вод ($n=4$, $P=0,95$)

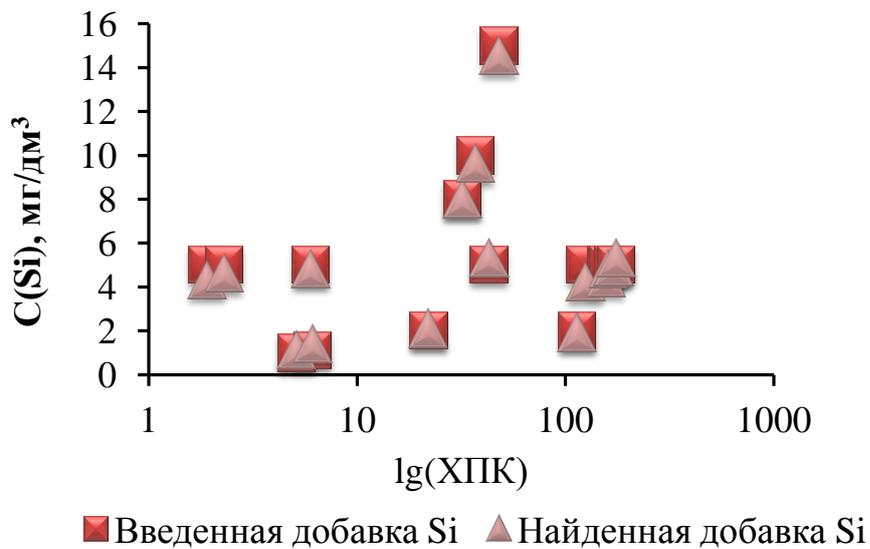
Место отбора	рН	Мин, мг/дм ³	ХПК, мг/дм ³	Концентрация общего кремния, мг/дм ³		
				проба без добавки	добавка	проба+ добавка
1	2	3	4	5	6	7
<i>Республика Тыва</i>						
Скважина у озера Каък	7,6	974		6,2	5,0	12
Туранская впадина	7,8	1043		1,4	1,0	2,4
Аржаан Херегече	7,8	2903		0,5	0,2	0,7
Озеро Каък	9,3	5625		0,2	0,1	0,3
<i>Республика Хакасия</i>						
родник перед г. Ужур	6,9	540	1,9	6,7	5,0	11
р. Сон около Шира	7,9	590	6	8,2	5,0	13
родник ок. Шира	7,3	1930	2,3	5,4	5,0	10,4
родник ок. Тус	7,6	5770	26	18	10	28
оз. Шира	8,8	15000	22	2,3	2,0	4,4
оз. Тус	8,3	82000	114	1,3	2,0	3,2
<i>Кемеровская область</i>						
Скважина №2	7,1	96	5,1	1,8	1,0	2,9
Скважина №1	7,5	101	6,1	1,9	1,0	3,3
Скважина №3	7,0	419	48	19	15	33
Скважина ООО «Вард»	7,2	604	32	12	8,0	20
Скважина №16	7,6	795	37	15	10	24
<i>Томская область</i>						
болото 1	5,7	65	160	8,1	5,0	13
болото 2	6,4	64	175	6,7	5,0	12
р. Мостовая	6,8	100	125	7,9	5,0	12
р. Черная	6,7	103	43	8,7	5,0	14
р. Шишкобойка	6,8	110	157	3,6	5,0	8,0
р. Камышка	7,5	159	170	5,2	5,0	10



a)



б)



в)

Рисунок 18 (а, б, в) – Зависимости введенной и найденной добавок кремния от величины pH (а), минерализации (б) и ХПК (в).

3.1.5 Проверка правильности ААС-ЭТА методики определения общего содержания кремния в водах

Правильность разработанной ААС-ЭТА методики подтверждена методом «введено-найдено» и сопоставлением результатов определения общей концентрации кремния с данными, полученными по АЭС-ИСП методики (таблица 14).

Таблица 14 – Результаты определения кремния АЭС-ИСП и ААС-ЭТА методиками определения массовой концентрации кремния в модельных растворах метасиликата натрия при различных рН (n=3, P=0,95)

№ п/п	Концентрация Si, мг/дм ³		
	В модельном растворе	Найдено	
		ААС-ЭТА Предлагаемая методика	АЭС-ИСП ПНД Ф 14.1:2:4.135-98
рН = 4			
1	2,5	2,4±0,3	2,5±0,4
2	15	15±2	15±2
рН = 7			
3	2,5	2,5±0,3	2,2±0,3
4	15	15±2	13±2
рН = 9			
5	2,5	2,5±0,3	2,5±0,3
6	15	15±2	15±2

Из таблицы 14 следует, что результаты определения массовой концентрации кремния в модельных растворах по предлагаемой нами ААС-ЭТА методики сопоставимы с результатами, полученными по АЭС-ИСП методике определения массовой концентрации кремния в широком диапазоне рН и концентраций.

На основании полученных результатов разработана методика МУ 08-47/321 «Методика измерений содержания кремния в природных и питьевых водах атомно-абсорбционным методом», которая прошла процедуру метрологической

аттестации и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений (см. приложение 1, 2).

3.2 Исследование форм нахождения кремния в воде

Согласно литературным данным, формы нахождения кремния в воде в первую очередь зависят от pH водного раствора.

Исследования проводили на модельных растворах и природных водах. Модельный раствор КК с концентрацией кремния 20 мг/дм³ получали растворением метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде, pH варьировали в интервале 1–12 с помощью растворов NaOH и HCl по pH-метру.

Концентрацию кремния в исследуемых растворах в виде мономерно-димерной формы нахождения определяли методом СФ по п. 2.3.3, а общую концентрацию – согласно разработанной методике ААС-ЭТА по п.3.1.3. Полученные данные представлены на рисунке 19.

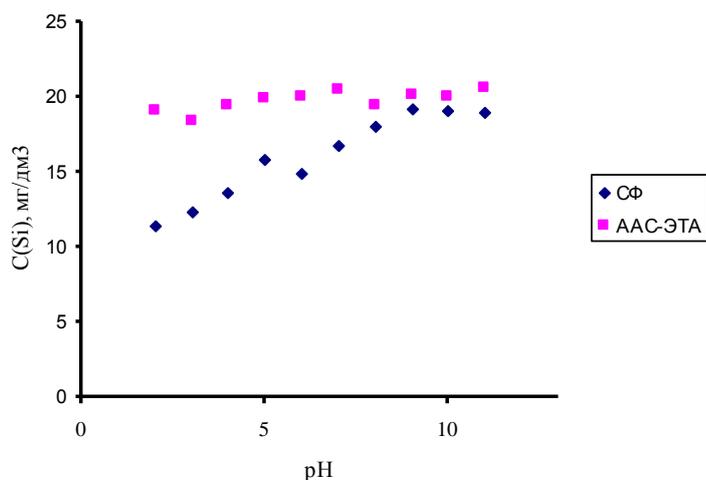


Рисунок 19 – Результаты определения кремния в модельном растворе методами СФ и ААС-ЭТА в диапазоне pH 1–12 ($n=5$, $P=0,95$)

Из рисунка 19 следует, что концентрация кремния в мономерно-димерной форме, измеренная СФ методикой, в области рН 1–8 значительно ниже общей концентрации кремния, установленной методикой ААС-ЭТА, то есть в растворе присутствуют и другие формы нахождения кремния. В щелочной среде (рН>8) общая и концентрация мономерно-димерных форм кремния, практически совпадают ($20,0 \pm 2,2$ мг/дм³), что указывает на присутствие в растворе только мономерно-димерных форм нахождения кремния.

Нами также получена зависимость содержания мономерно-димерных и общей форм нахождения кремния в модельном растворе в широком диапазоне рН, результаты представлены в таблице 15. Как видно из таблицы, результаты, полученные по двум методиками анализа, различаются. Поэтому нами проведен контроль приемлемости данных, основанный на сравнении расхождения между результатами анализов определения кремния по СФ и разработанной в ААС-ЭТА методикам с нормативом контроля погрешности K [139].

Результаты считаются приемлемыми, если выполняется условие:

$$|\bar{X}_1 - \bar{X}_2| \leq K, \quad (7)$$

где \bar{X}_1 – результат анализа, полученный по СФ методике, мг/дм³;

\bar{X}_2 – результат анализа, полученный по методике ААС-ЭТА, мг/дм³;

K – норматив контроля погрешности.

Расчет норматива контроля погрешности K проводится по формуле:

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{x}_1}^2 + \Delta_{\bar{x}_2}^2}, \quad (8)$$

где $\pm \Delta_x$ – показатель точности (абсолютная погрешность) результатов анализа (мг/дм³), полученных по соответствующей методике анализа при доверительной вероятности $P = 0,95$.

В свидетельствах об аттестации методики измерений указаны относительные значения показателей точности. Перевод показателя точности

метода из относительных единиц измерения ($\pm\delta$) в абсолютные ($\pm\Delta_n$) проводится по формуле:

$$\pm\Delta_n = \pm\frac{\delta}{100} \times \bar{X}, \quad (9)$$

где \bar{X} – среднее значение концентрации кремния, полученное по конкретной методике, мг/дм³ (для $P = 0,95$).

Таблица 15 – Результаты математической обработки результатов анализа при определении кремния в водах различными методами

рН	Метод	\bar{X} , мг/дм ³	$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $, мг/дм ³	K	Проверка условия приемлемости $ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \leq K$	Вывод о приемлемости результатов
2	1	11,4	7,7	2,2	$7,7 \geq 2,2$	неприемлемы
	2	19,1				
3	1	12,3	6,1	2,2	$6,1 \geq 2,2$	неприемлемы
	2	18,4				
4	1	13,6	5,8	2,3	$5,8 \geq 2,3$	неприемлемы
	2	19,4				
5	1	15,8	4,1	2,2	$4,1 \geq 2,2$	неприемлемы
	2	19,9				
6	1	14,9	5,1	2,4	$5,7 \geq 2,4$	неприемлемы
	2	20,0				
7	1	16,7	3,8	2,5	$3,8 \geq 2,5$	неприемлемы
	2	20,5				
8	1	18,0	1,4	2,6	$1,4 \leq 2,6$	приемлемы
	2	19,4				
9	1	19,2	0,9	2,6	$0,9 \leq 2,6$	приемлемы
	2	20,1				
10	1	19,1	0,9	2,5	$0,9 \leq 2,5$	приемлемы
	2	20,0				
11	1	19,0	1,6	2,7	$1,6 \leq 2,7$	приемлемы
	2	20,6				

Примечание: 1 – СФ методика определения кремния в мономерно-димерной форме, 2 – ААС-ЭТА методика определения общей концентрации кремния; $\delta(\text{ААС-ЭТА}) = 10\%$, $\Delta(\text{СФ})$ – см. таблица 11

Из данных, представленных в таблице 15, следует, что расхождение между результатами определения кремния в различных формах достигает 40 %, что указывает на присутствие в растворе и других форм нахождения кремния, не детектируемых СФ методом.

К возможным формам нахождения кремния в природных водах могут быть отнесены как заряженные – олигомерные, полимерные и коллоидные формы нахождения, так и молекулярные, представленные кремнийорганическими соединениями.

Так как соединения кремния с легкостью подвергается процессу полимеризации – образованию КК различного состава, то по разности концентраций кремния (между методами СФ и ААС-ЭТА) была проведена оценка её степени полимеризации (% , ПМ) (рисунок 20).

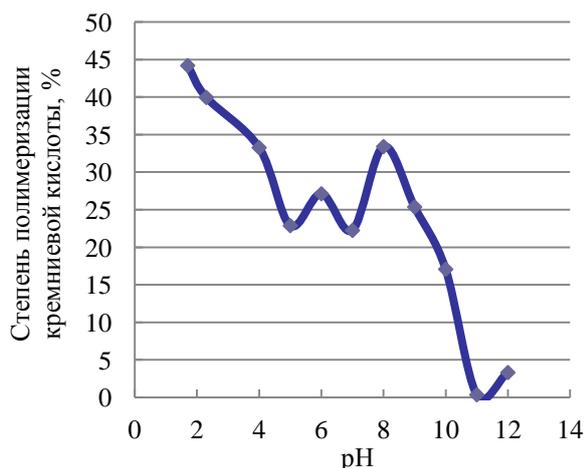


Рисунок 20 – Зависимость степени полимеризации КК от pH раствора

Как видно из рисунка 20, степень ПМ КК в кислой среде (pH 2–5) уменьшается пропорционально понижению кислотности раствора, а в области pH 8–9 снова наблюдается повышение доли поликремниевых кислот.

Согласно данным М. Дитцеля и Дж. Стрикленда, в состав монокремниевой кислоты помимо мономерно-димерной формы входит и низкомолекулярная олигомерная форма нахождения кремния [13,14].

Для оценки доли олигомерных форм КК была применена модифицированная нами методика М. Дитцеля (2002). Определение олигомерных

форм КК заключалось в увеличении времени взаимодействия исследуемого раствора с молибдатом аммония (п.2.2.1). В течение первых 3 минут происходило связывание монокремниевой кислоты с молибдатом аммония и нестабильные олигомеры КК начинали быстро разрушаться и в течение последующих 7 минут полностью переходили в монокремниевую кислоту, которая затем взаимодействовала с молибдатом аммония. По разнице значений концентраций мономерно-димерных форм нахождения кремния через 3 и 7 минут была вычислена концентрация олигомеров КК. В таблице 16 приведены результаты оценки мономерно-димерных и олигомерных форм нахождения.

Таблица 16 – Процентное соотношение форм нахождения кремния в модельном растворе ($n=3$, $P=0,95$)

рН	Концентрация форм нахождения кремния, %		
	мономерно-димерных	олигомерных	% моно-димер + олигомеры
3	56	7,0	63
4	53	10	63
5	55	23	78
6	57	16	73
7	54	24	78
8	57	9,0	66
9	55	20	75
10	56	27	83

Из таблицы 16 следует, что доля олигомерных форм составляет от 7 до 27 %.

Для выявления закономерностей по влиянию рН на изменение соотношения между различными формами нахождения кремния построены зависимости, представленные на рисунке 21.

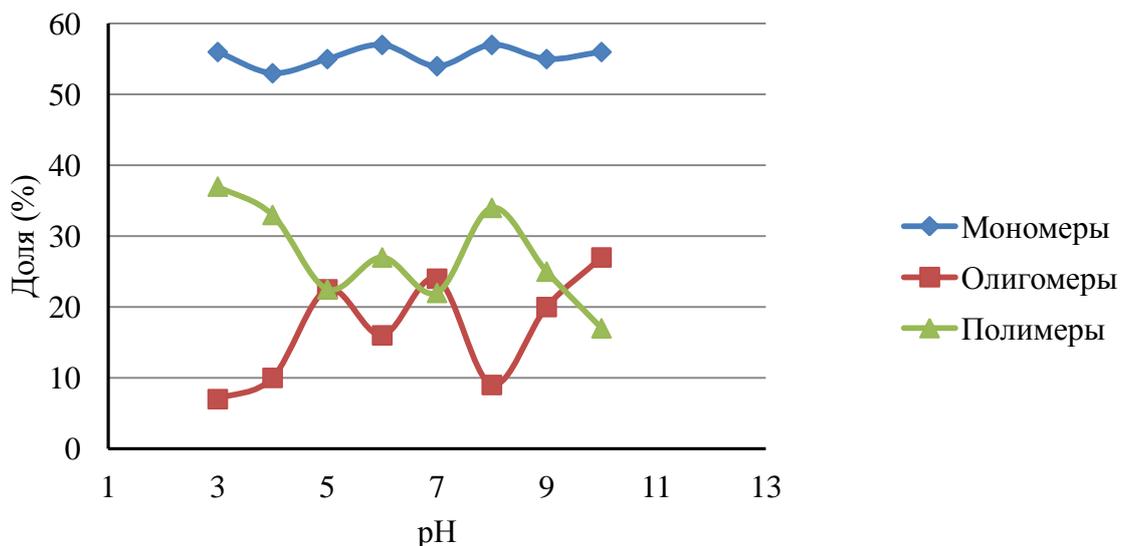


Рисунок 21 – Процентное соотношение сосуществующих форм КК в модельном растворе

Из зависимости, представленной на рисунке 21 видно, что доля мономерно-димерных форм КК практически не зависит от рН и составляет 54-57 %. рН водного раствора существенно влияет только на соотношение олигомерных и полимерных форм нахождения кремния. Поскольку олигомеры являются промежуточными и нестабильными соединениями, определяющими равновесие между мономерно-димерными и полимерными формами нахождения кремния, их концентрация в растворе зависит от скорости полимеризации КК. Согласно литературным данным (Айлер Р., 1959), процесс полимеризации катализируется H^+ и OH^- -ионами. Поэтому в кислой ($pH < 5$) и щелочной ($pH 8-9$) средах, когда скорость полимеризации высока, олигомеры неустойчивы и быстро переходят в полимеры. Снижение кислотности раствора ($pH 5-7$) и увеличение степени ионизации КК при $pH > 9$ приводит к уменьшению скорости её полимеризации и существованию устойчивых олигомеров.

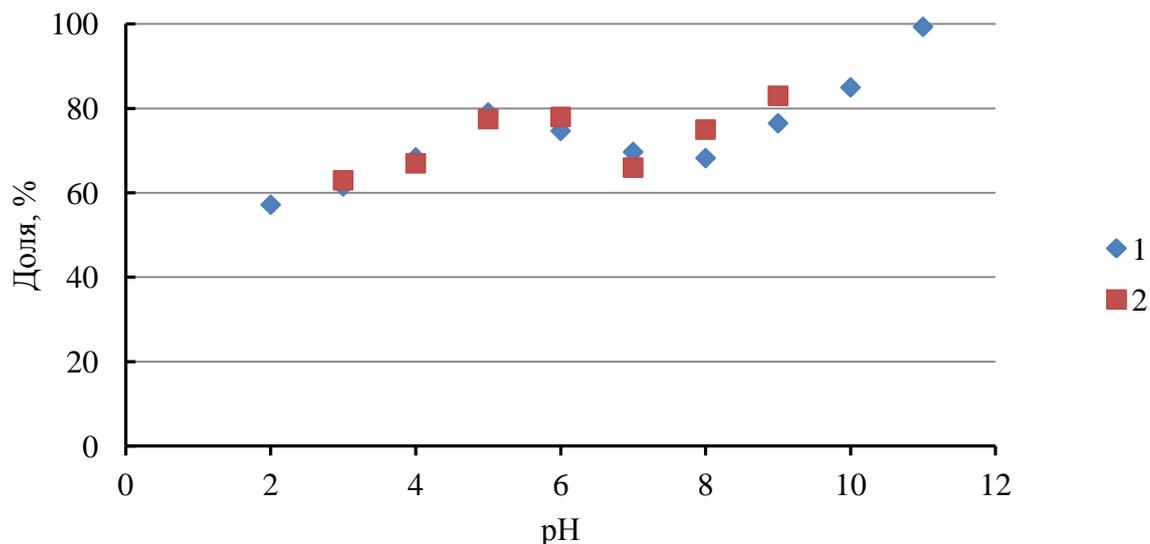


Рисунок 22 – Зависимость суммы мономерных и олигомерных форм КК от pH раствора: 1 – доля мономерных и олигомерных КК, полученная по СФ методике, 2 – доля мономерных и олигомерных КК, полученная по методике модифицированной методике М. Дитцеля

На рисунке 22 (расчет) представлена зависимость суммы мономерно-димерных и олигомерных форм КК от pH раствора. Количество мономерных и олигомерных форм КК хорошо коррелирует с определяемой концентрацией кремния с молибдатом аммония в растворах КК различной кислотности (рисунок 20, эксперимент). Из этого следует, что методом СФ с молибдатом аммония детектируются только мономерно-димерные и олигомерные формы кислоты.

3.2.1 Определение заряженных форм нахождения кремния методом ионообменной хроматографии

Согласно кислотно-основной теории в водном растворе акватированной КК в зависимости от pH могут иметь место следующие равновесия [24, 25]:



В щелочной среде: $[(H_2O)_2Si(OH)_4]^0 = [(H_2O)Si(OH)_5]^-$.

Для определения анионных форм нахождения кремния использовали процесс ионообменной хроматографии, схема которого представлена на рисунке 23.

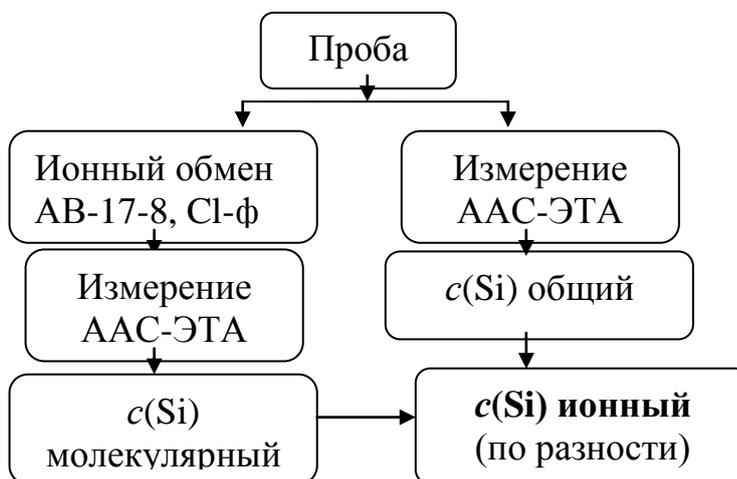
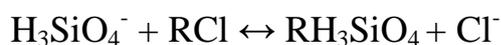


Рисунок 23 – Схема ионного обмена для определения доли ионных форм Si в модельном растворе

Для определения катионных форм использовали колонку с сульфокатионитом КУ-2-8, Na-ф. Катионных форм КК во всех исследуемых растворах обнаружено не было, по-видимому, вследствие того, что в кислой среде доминирует процесс её ПМ.

Реакцию взаимодействия ионов КК с анионообменником можно представить в виде:



Поскольку доля анионных форм зависит от рН раствора, влияние рН на степень ПМ кремния анионитом представлено на рисунке 24.

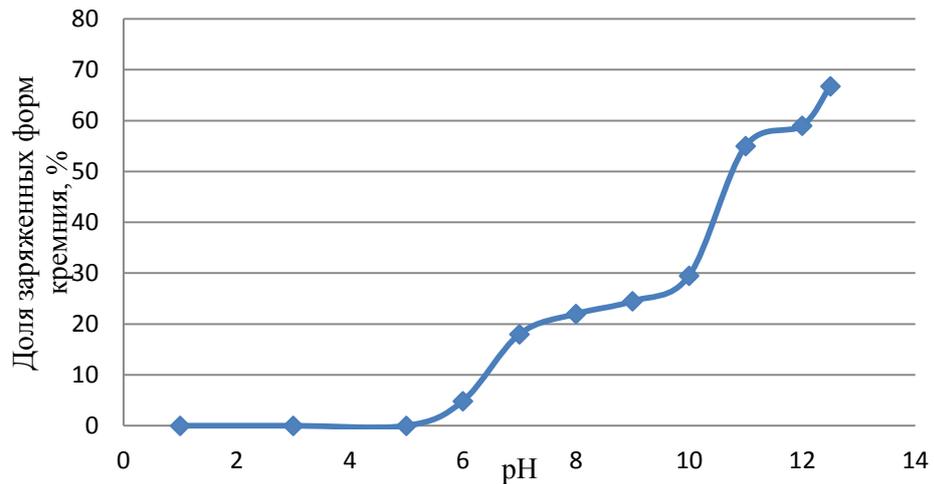


Рисунок 23 – Влияние pH раствора на степень поглощения кремниевой кислоты анионитом АВ-17-8, С1-ф (n=3, P=0,95)

Из рисунка 24 видно, что анионные формы нахождения кремния присутствуют в модельном растворе уже при pH 6, а при увеличении pH до 12,5 их доля достигает 68%. Наличие анионных форм в нейтральной среде может свидетельствовать о наличии гидрозолей – коллоидного кремнезёма, который наиболее устойчив в области pH 6–7. Частицы коллоидного раствора заряжены отрицательно, поскольку стабилизированы силикат-ионами. Степень поглощения кремния анионитом при pH > 10 резко возрастает вследствие увеличения степени диссоциации кислоты.

3.2.2 Изучение влияния скорости полимеризации КК на содержание кремния в растворе

Исследования проводили на модельных растворах КК, в которых концентрацию кремния варьировали от 20 до 180 мг/дм³. Как и следует из литературных данных [25], скорость и глубина полимеризации КК зависит от её концентрации в растворе (рисунок 25). Видно, что в течение первых суток

скорость полимеризации высока независимо от концентрации КК, по мере снижения концентрации её мономерно-димерных форм процесс ПМ сильно замедляется, причём для растворов с меньшей концентрацией кремния (60 мг/дм³ и менее), он замедляется в большей степени. Состояние равновесия в растворах КК наступает в течение ~15-16 дней.

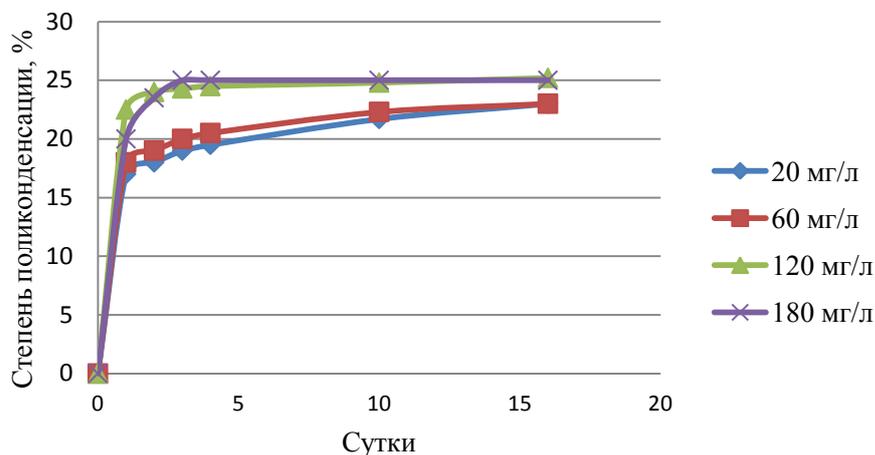


Рисунок 25 – Влияние концентрации кремния в растворе на скорость ПМ КК

Таким образом, скорость и глубина ПМ КК зависит от концентрации кремния в растворе.

3.2.3 Исследование взаимодействия КК с гумусовыми веществами

Изучение взаимодействия соединений кремния с ГВ проводили на модельных растворах с различным значением pH. Модельный раствор КК готовили растворением метасиликата натрия ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в дистиллированной воде. Концентрацию кремния в исходном растворе определяли по 3.1.3 (методикой ААС-ЭТА).

ГВ получали посредством щелочной вытяжки из торфов Томской области по методике И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой [140]. Концентрацию ФК и ГК в модельных растворах и природных водах устанавливали титриметрическим методом [141], концентрацию РОВ в исследуемых природных водах определяли методом Фл.

Для исследования взаимодействия КК с ГВ готовили серию модельных растворов с различными значениями рН, которые варьировали в интервале 3–10 с помощью растворов 0,1 М НСl и 0,1 М NaOH. Для измерения величины рН использовали рН-метр. Концентрацию кремния в модельных растворах варьировали в интервале 10–40 мг/дм³, а концентрации ФК и ГК поддерживали постоянными и равными 20 мг/дм³ и 5 мг/дм³ соответственно. Кислотно-основной показатель (рН), концентрации кремния и ГВ в модельных растворах соответствовали усреднённому содержанию этих параметров в природных водах Западной Сибири.

В таблице 17 приведены результаты анализа модельных растворов, содержащих кремний и ГВ, в зависимости от рН, полученные по СФ и разработанной ААС-ЭТА методикам анализа.

Таблица 17 – Результаты определения общей концентрации и мономерно-димерной формы кремния в модельных растворах КК в присутствии ГВ в зависимости от рН ($c(\text{Si}) = 10 \text{ мг/дм}^3$, $c(\text{ГВ}) = 25 \text{ мг/дм}^3$; ($n = 3$; $P = 0,95$))

№ модельного раствора	рН	c(Si), мг/дм ³	
		Si _{моно} *	Si _{общ} **
1	3	5,4±0,5	10±1,0
2	4	6,2±0,6	10±1,0
3	5	6,4±0,6	10±1,0
4	6	7,8±0,7	9,9±1,0
5	7	7,3±0,7	9,7±0,9
6	8	8,9±0,8	10±1,0
7	10	8,8±0,8	9,7±0,9

Примечание: *концентрация мономерно-димерной формы кремния по СФ; **общая концентрация кремния по методике ААС-ЭТА

Результаты таблицы 17 свидетельствуют, что кремний находится не только в мономерно-димерной форме, поскольку разница между результатами

определения доходит до 46 %. К возможным формам нахождения могут быть отнесены как полимерные формы КК, так и её соединений с ГВ (кремнийорганические соединения), не детектируемые методом СФ.

Для выявления продуктов взаимодействия ГВ с кремнием были записаны спектры поглощения модельных растворов в области 200–700 нм. Результаты, представленные на рисунке 26, свидетельствуют о наличии в спектрах поглощения модельных растворов только полосы поглощения ГВ (220 нм). Поскольку практически не наблюдается ни уменьшения интенсивности данной линии в спектре, ни появления новых линий, то можно предположить отсутствие устойчивых кремнийорганических соединений при данных условиях.

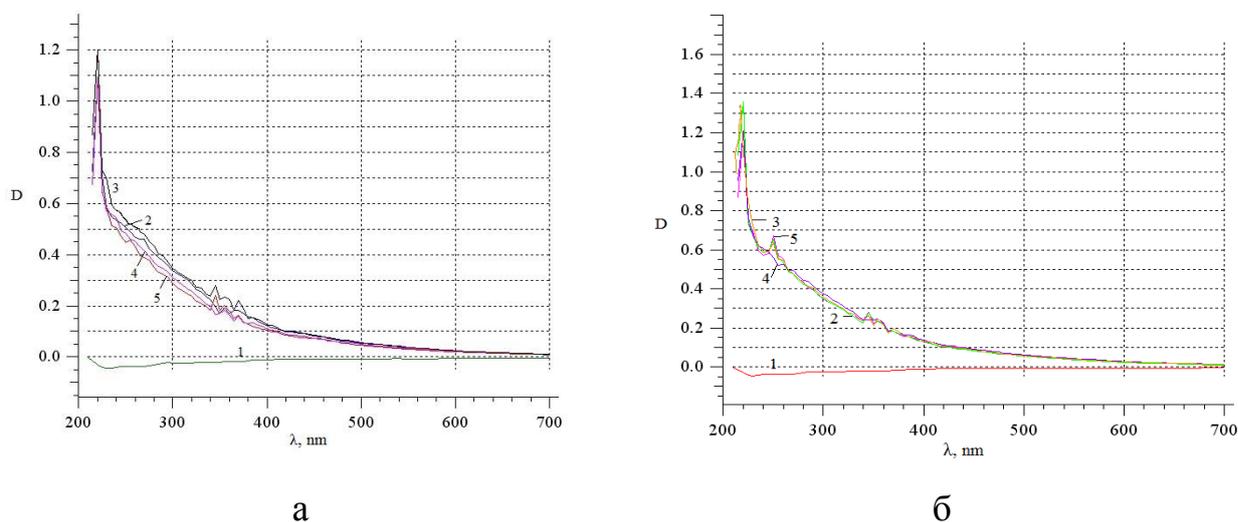


Рисунок 26 – Спектры поглощения модельных растворов КК-ГВ: 1– модельный раствор, $c(\text{Si}) = 10 \text{ мг/дм}^3$; 2 – модельный раствор ГВ ($c_{\text{ФК}} = 20 \text{ мг/дм}^3$, $c_{\text{ГК}} = 5 \text{ мг/дм}^3$); 3 – модельный раствор КК+ГВ ($c(\text{Si}) = 10 \text{ мг/дм}^3$); 4 – модельный раствор КК+ГВ ($c(\text{Si}) = 20 \text{ мг/дм}^3$); 5 – модельный раствор КК+ГВ ($c(\text{Si}) = 40 \text{ мг/дм}^3$); а – рН 3; б – рН 7.

Таким образом, в растворе кремния в присутствии ГВ в интервале рН 3–7 преобладают процессы ПМ КК, приводящие к образованию её полимерных форм нахождения. Методом сканирующей спектрофотометрии показано, что в данной области рН КК практически не образует устойчивых соединений с ГК и ФК. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в данных условиях подавлена диссоциация слабокислотных функциональных групп ГВ, что препятствует образованию

устойчивых комплексов. Вместе с тем, возможно электростатическое взаимодействие соединений кремния с ГВ, не проявляющееся в спектрах УВИ-СФ и не препятствующее детектированию продуктов этого взаимодействия методом СФ с молибдатом аммония.

3.2.4 Распределение кремния по размерам частиц в разных типах вод

Поскольку мономерно-димерные и полимерные формы нахождения кремния отличаются по молекулярным массам, а вследствие этого и по размерам, целесообразно для их разделения использовать метод последовательной мембранной фильтрации, схема которого представлена на рисунке 27.

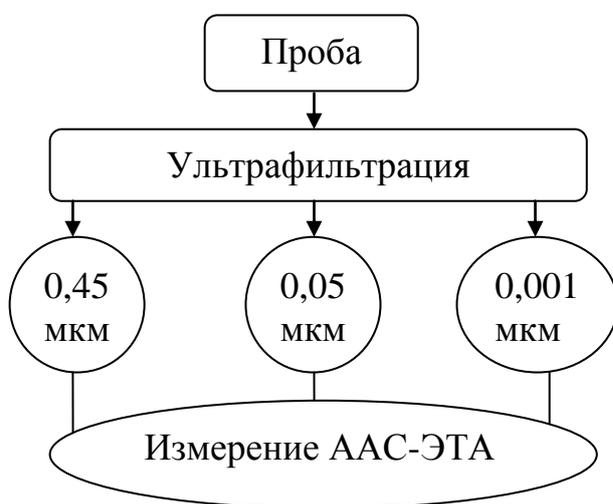


Рисунок 27 – Схема мембранной фильтрации для определения размера частиц кремния в природных водах

В ходе эксперимента была приготовлена серия модельных растворов КК со значениями рН от 3 до 10 и концентрацией кремния 20 мг/дм³.

Согласно классификации вод по величине рН (глава 1, таблица 5), рассматриваемые воды были разбиты на три группы: кислые (рН $\leq 6,5$), нейтральные (рН = 6,5-7,5) и щелочные (рН $\geq 7,5$).

Оценку размера частиц кремния в модельных растворах проводили с использованием разработанной схемы. Соотношение концентраций кремния на каждой стадии фильтрации позволило оценить размеры его частиц в рассматриваемых водах (рисунок 28).

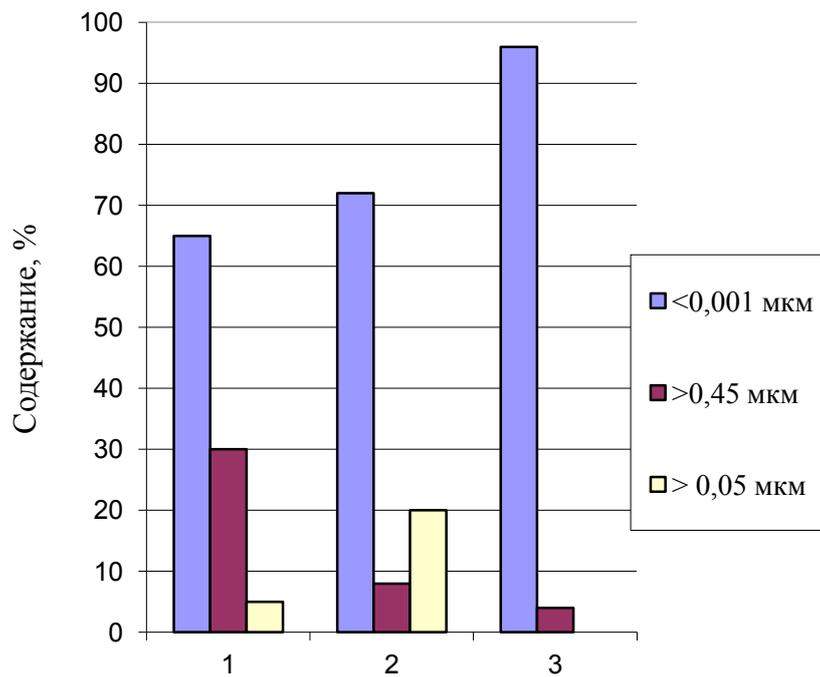


Рисунок 28 – Распределение Si по размеру частиц в разных типах вод: 1 – кислых, 2 – нейтральных, 3 – щелочных

Из рисунка 28 видно, что преобладающий размер частиц соединений кремния составляет менее 0,001 мкм, что составляет от 65 до 95 % от его общего содержания в зависимости от типа вод.

Полученные результаты сопоставляли с данными референтной СФ методики определения кремния в водах (таблица 18).

Таблица 18 – Сопоставление результатов определения форм нахождения кремния в водах с использованием методик ААС-ЭТА и референтной СФ ($c(\text{Si})=20 \text{ мг/дм}^3$ ($n=3, P=0,95$))

рН	Тип вод	Концентрация форм нахождения кремния, мг/дм ³				
		Мономерно-димерная		Полимерная		Гидрозоле КК
		ААС-ЭТА <0,001 мкм	СФ	ААС-ЭТА >0,45 мкм	СФ (по разности)	ААС-ЭТА >0,05 мкм
3	кислые	11,6±1,2	12,3±1,1	6,1±0,6	6,3	0,74±0,07
4		13,0±1,3	13,7±1,2	5,5±0,6	5,8	0,97±0,10
5		12,8±1,3	13,8±1,4	4,7±0,5	4,3	0,85±0,09
6	нейтральные	14,0±1,4	14,9±1,4	1,4±0,1	1,5	3,9±0,4
7		14,0±1,4	16,8±1,5	1,0±0,1	0,85	4,0±0,4
8	щелочные	18,5±1,9	18,0±1,6	1,4±0,1	1,5	н/о
9		19,9±2,0	19,2±1,7	1,1±0,1	1,0	н/о
10		20,1±2,0	19,1±1,7	1,0±0,1	0,98	н/о

Из таблицы 18 следует, что данные, полученные с использованием мембранной фильтрации, дают сопоставимые результаты с данными референтной методики анализа для вод в широком диапазоне рН.

Обобщение экспериментальных данных доказывает присутствие различных форм нахождения кремния в разных типах вод: в кислых водах – мономерно-димерные и высокомолекулярные полимерные формы нахождения, в нейтральных – мономерно-димерные, высокомолекулярные полимерные формы нахождения и гидрозоле КК, в щелочных – в основном, мономерно-димерные формы нахождения кремния.

3.3 Схемы определения общей концентрации и форм нахождения кремния методом ААС-ЭТА с подтверждением данных методом СФ

Методики определения элементов в различных типах объектов можно организовать в разнообразные аналитические схемы или рациональные комплексы. Понятие «схема анализа» определяется как совокупность аналитических процедур, включающих стадии пробоотбора, пробоподготовки, интерпретацию полученных результатов и расчет метрологических характеристик [142-145].

Схемы анализа определения общей концентрации и форм нахождения кремния представлены на рисунках 29 (а,б,в). Каждая из схем включает в себя следующие стадии: пробоотбор и пробоподготовку; неполный химический анализ – определение рН и ХПК, разделение форм нахождения элементов: физическое и химическое и измерение.



Рисунок 29 (а) – Схема определения общей концентрации и форм нахождения кремния в водах с высоким содержанием РОВ

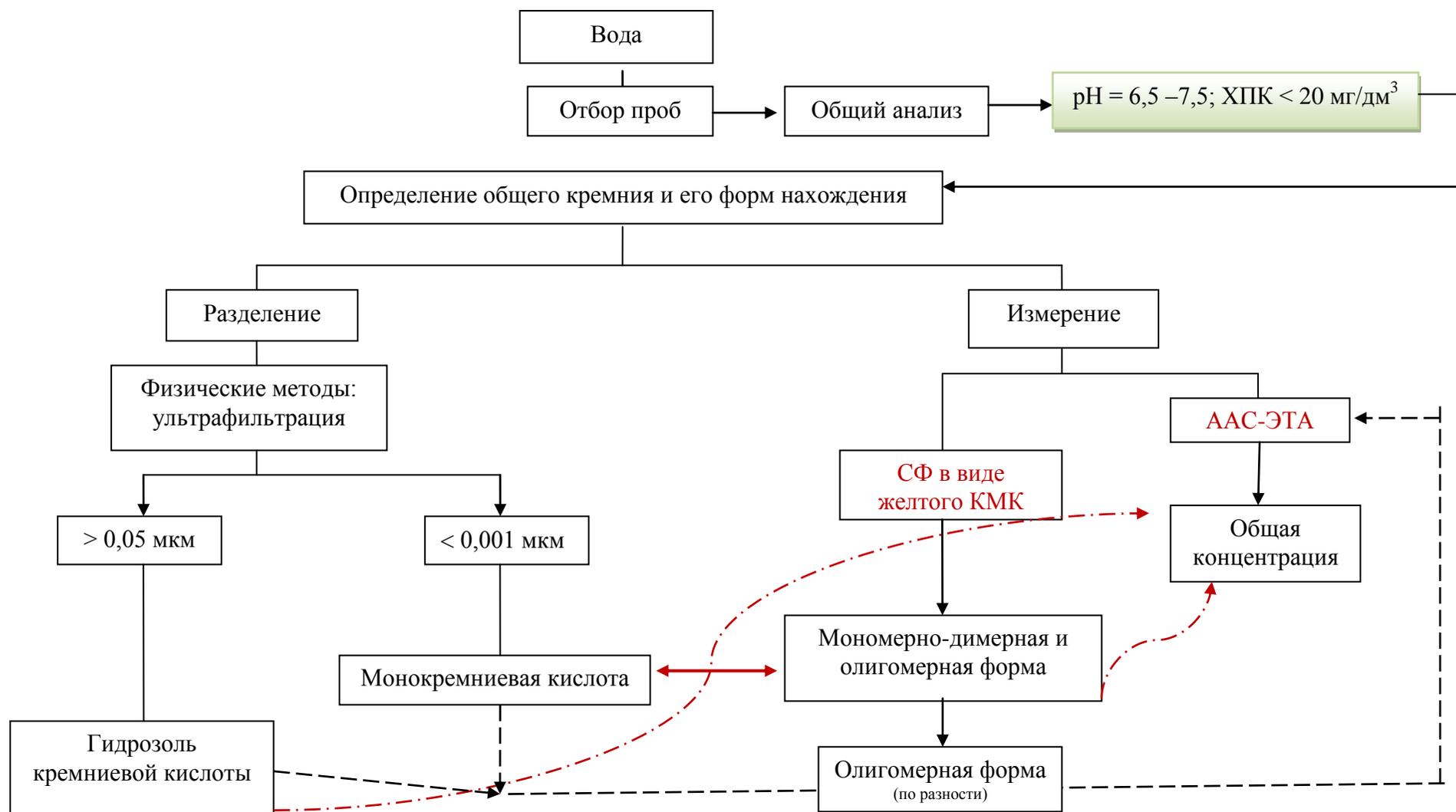


Рисунок 29 (б) – Схема определения общей концентрации и форм нахождения кремния в водах с низким содержанием РОВ

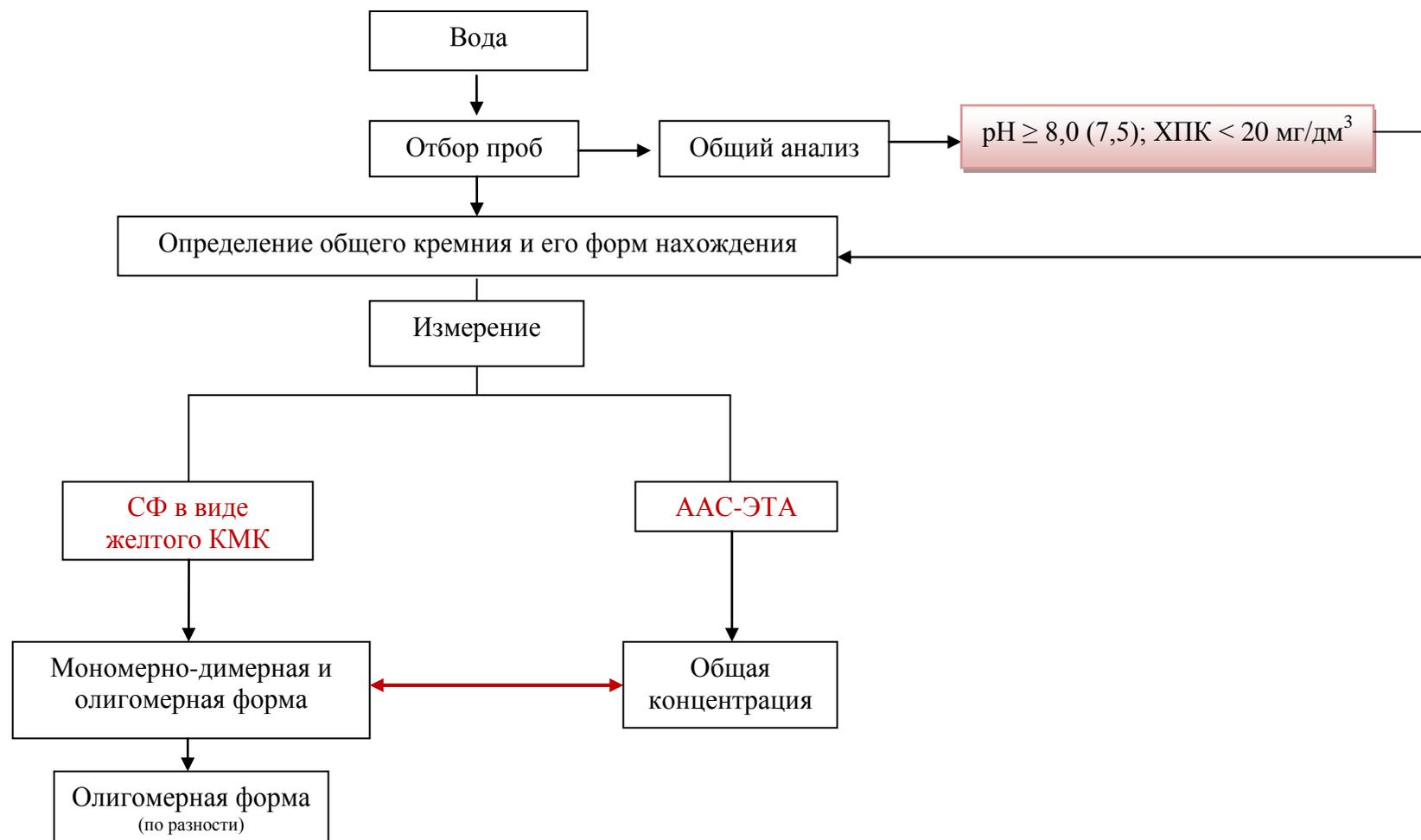


Рисунок 29 (в) – Схема определения общей концентрации и форм нахождения кремния в водах с низким содержанием РОВ

3.4 Выводы

1. Исследованы условия прямого определения общей концентрации кремния методом ААС-ЭТА на атомно-абсорбционном спектрометре «МГА-915». Показано, для получения воспроизводимого аналитического сигнала необходимо добавить 2-ую стадию пиролиза с температурой 1550 °С и увеличить температуру атомизации до 2610 °С.

2. Разработана методика определения общей концентрации кремния методом атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией.

3. Изучены формы нахождения кремния в водах методами спектрофотометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией в зависимости от рН. Показано, что в кислых водах кремний присутствует в мономерно-димерной и высокомолекулярной полимерной формах нахождения, в нейтральных – в мономерно-димерных формах и в виде гидрозоля кремниевой кислоты, в щелочных – в основном в мономерно-димерных формах нахождения.

4. Разработаны схемы анализа для кислых, нейтральных и щелочных вод, включающие стадии: пробоотбор; химический анализ – определение рН и ХПК, разделение форм нахождения кремния и измерение их количества методами СФ и ААС-ЭТА.

5. Разработана единая схема анализа общей концентрации и форм нахождения кремния методом ААС-ЭТА (рисунок 30).

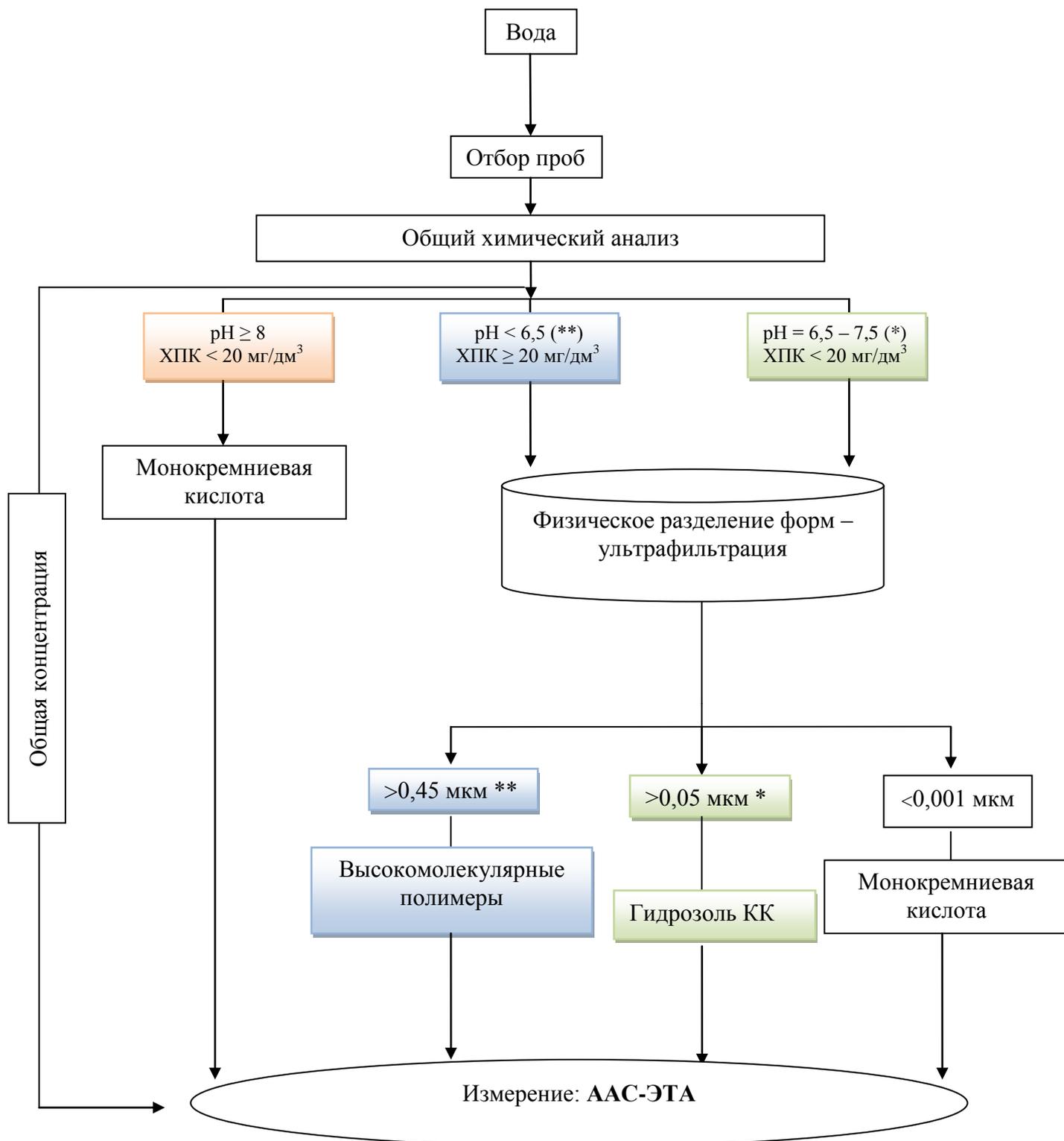


Рисунок 30 – Единая схема определения общей концентрации и форм нахождения кремния методом ААС-ЭТА

ГЛАВА 4 Применения разработанных методик для определения общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния в воде

Аналитическая химия водных экосистем интенсивно развивается. Это обусловлено высокой потребностью в достоверной информации о реальном состоянии вод для оценки воздействия на здоровье человека и для контроля загрязнений, вносимых в окружающую среду. Использование методик СФ и разработанной на основе методики ААС-ЭТА схемы определения, как общей концентрации, так и форм нахождения кремния позволяет решать комплексные задачи. Результаты, полученные с использованием разработанной схемы, обеспечили получение более полной информации о миграции элементов и экологическом состоянии различных объектов окружающей среды. Объектами исследования являлись природные воды Сибирского региона, в частности, Томская и Кемеровская области, республики Тыва и Хакасия.

4.1 Изучение форм нахождения кремния в природных водах Томской области с различным содержанием РОВ и подтверждением данных методом СФ

Пробы для анализа отобраны в полиэтиленовые емкости согласно п. 3.3. Анализ образцов проведен при температуре 20 ± 1 °С, атмосферном давлении 755 мм рт. ст. и относительной влажности воздуха 35 %.

Рассматриваемые воды пресные преимущественно нейтральные, реже слабощелочные, характеризующиеся значениями рН от 6,6 до 7,8 и ХПК от 7,9 до 18 мг/дм³. Концентрация кремния в рассматриваемых водах изменяется от 6,0 до 16 мг/дм³. Минимальное значение концентрации наблюдается в р. Томь, которое значительно ниже, чем в подземных водах, однако оно соответствует кларковому содержанию речных вод. Концентрация кремния в подземных водах изменяется от 7,3 до 16 мг/дм³.

Для определения общей концентрации и форм нахождения кремния применяли разработанную схему, представленную на рисунке 30. Полученные результаты представлены в таблице 19.

Таблица 19 – Соотношение различных форм кремния в рассматриваемых водах ($n=5$, $P=0,95$)

Название пробы	рН	ХПК	Концентрация форм Si						
			Общая	Монокремниевая кислоты		Высокомолекулярные полимеры		Гидрозоля КК	
				мг/дм ³	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%	мг/дм ³
скв. 1а	7,4	18±5	16	11	69	0,80	5	4,2	26
скв. 1	6,7	9,1±2,7	7,3	5,1	70	0,59	9	1,5	21
скв. 2	7,8	7,9±2,4	16	12	75	0,80	3	3,5	22
скв. 3	6,6	8,4±2,5	11	7,9	72	0,80	6	2,4	22
р. Томь	7,8	16±5	6,0	4,5	75	0,50	5	1,2	20

Примечание: $\delta(\text{Si})=10\%$, $C(\text{общ})=100\%$

Согласно анализу сосуществующих форм нахождения кремния, представленных в таблице 19, в мономерно-димерной форме нахождения кремния присутствует от 69 до 75 %, в форме гидрозоля КК – от 20 до 26% и в форме высокомолекулярных полимеров – от 3 до 9%.

Для исследования форм нахождения кремния в природных водах, обогащенных органическими веществами, было отобрано 6 проб болотных вод.

Для оценки содержания РОВ были определены титриметрическим методом следующие показатели: ХПК, концентрация ФК и ГК (таблица 20).

Для пересчета ХПК в органический углерод использовали формулу [141]:

$$C_{\text{орг}} = \frac{\text{ХПК} \cdot 12}{32}, \quad (10)$$

где 12 и 32 – коэффициенты пересчета, соответствующие молекулярным массам кислорода и углерода.

Таблица 20 – Результаты определения содержания РОВ в болотных водах Томской области (n = 3; P = 0,95)

Место отбора	рН	Концентрация, мг/дм ³ , мгО/дм ³			
		ХПК	C _{орг} (ХПК)	*C _{орг} (фульво кислот)	*C _{орг} (гуминовых кислот)
Болото 1	3,66	135±27	50±10	48	2,9
Болото 2	3,72	130±26	49±10	51	2,9
Болото 3	3,75	126±25	47±9	49	2,3
Болото 4	3,72	124±25	46±9	42	1,8
Болото 5	3,75	132±27	50±10	46	2,4
Болото 6	3,80	124±25	46±9	45	1,8

Примечание: *методика определения ФК и ГК не аттестована, поэтому полученный результат указывается без погрешности.

В таблице 20 показано, что в исследуемых водах все органические вещества представлены ФК и ГК.

В таблице 21 представлены результаты определения общей концентрации и форм нахождения кремния в болотных водах, полученные при использовании схемы, представленной на рисунке 29 (а).

Таблица 21 – Результаты определения общей концентрации и форм нахождения кремния в болотных водах Томской области (n = 3; P = 0,95)

Место отбора воды	Концентрация кремния в воде, мг/дм ³					
	СФ			ААС-ЭТА		
	общая	Мономерно-димерные формы	Полимерные формы	общая	Физический метод - ультрафильтрация	
					Высокомолекулярные полимеры	Моно-кремниевая кислота
Болото 1	5,1	2,7	2,4	5,0	2,4	3,1
Болото 2	5,5	3,3	2,2	5,5	2,2	3,4
Болото 3	3,0	2,3	1,6	4,1	1,5	2,6
Болото 4	4,6	2,7	1,9	5,2	2,1	3,1
Болото 5	4,8	3,3	1,5	4,6	1,6	3,0
Болото 6	5,0	3,1	1,9	5,3	2,0	3,3

Примечание: δ (ААС-ЭТА)=10%, Δ (СФ) см. таблицу 9

Из таблицы 21 видно, что общая концентрация кремния, установленная методиками ААС-ЭТА и СФ с предварительной обработкой NaOH, совпадает в пределах погрешности измерения. Это указывает на то, что весь растворенный кремний в исследуемых водах присутствует в виде монокремниевых и поликремниевых кислот. Используя физический метод разделения форм – ультрафильтрацию, получили сопоставимые данные с референтной методикой анализа – СФ определение кремния в виде желтого КМК. Показано, что растворенные поликремниевые кислоты имеют размер более 0,45 мкм и представляют собой высокомолекулярные полимеры.

Рассматриваемые природные воды содержат кремний в виде монокремниевой (53-75 %) и поликремниевых кислот (25-47 %).

4.2 Изучение форм нахождения кремния в нейтральных природных водах методами ААС-ЭТА и СФ на примере Кемеровской области

Рассматриваемые воды по величине рН преимущественно околонейтральные и слабощелочные, пресные. Тип вод гидрокарбонатно-кальциевый, реже сульфатно-гидрокарбонатный и кальциево-натриевый.

Результаты определения концентраций кремния с использованием разных методик анализа приведены в таблице 22.

Таблица 22 – Результаты определения концентрации кремния по СФ и ААС-ЭТА методикам анализа ($n=4$, $P=0,95$)

№п/п	рН	ХПК	Название пробы	Концентрация, мг/дм ³	
				СФ(моно)*	ААС-ЭТА(общ)**
1	7,5	5±2	Скв.№1	1,0	1,9
2	7,1	5±2	Скв.№2	1,2	1,8
3	7,2	6±2	Скв.№2а	8,2	12
4	7,0	5±2	Скв.№3	15	19
5	7,5	7±2	Скв.№16	12	15

Примечание: δ (ААС-ЭТА)=10%, Δ (СФ) см. таблицу 9; * - мономерно-димерная форма нахождения кремния, **-общая концентрация

Концентрация кремния в рассматриваемых водах составляет от 1,0 до 19 мг/дм³. Поскольку результаты, полученные по методикам СФ и ААС-ЭТА, различаются, нами был проведен контроль приемлемости полученных данных (см. п. 3.2) (таблица 23).

Таблица 23 – Результаты математической обработки при определении кремния в воде ($n=4, P=0,95$)

№ п/п	Методика	\bar{X} , мг/дм ³	$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $, мг/дм ³	K	$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \leq K$	Вывод
1	1 2	1,0 1,9	0,94	0,26	$0,94 \geq 0,26$	неприемлемы
2	1 2	1,2 1,8	0,62	0,28	$0,62 \geq 0,28$	неприемлемы
3	1 2	8,3 12	3,9	1,9	$3,9 \geq 1,9$	неприемлемы
4	1 2	15 19	3,5	3,3	$3,5 \geq 3,3$	неприемлемы
5	1 2	12 15	3,3	2,5	$3,3 \geq 2,5$	неприемлемы

Примечание: 1 – СФ методика определения кремния в мономерно-димерной форме, 2 – ААС-ЭТА методика определения общей концентрации кремния; $\delta(\text{ААС-ЭТА}) = 10\%$, $\Delta(\text{СФ})$ – см. таблицу 9

Из таблицы 23 следует, что все полученные данные несопоставимы между собой. Следовательно, помимо мономерно-димерных форм нахождения кремния присутствуют и другие, не детектируемые спектрофотометрически.

Для исследования форм нахождения кремния в подземных водах Кемеровской области воспользовались разработанной схемой, представленной на рисунке 30, полученные результаты приведены в таблице 24.

Таблица 24 – Соотношение различных форм кремния в рассматриваемых водах ($n=5, P=0,95$)

Название пробы	Концентрация Si						
	Общая	Мономерно-димерная форма		Высокомолекулярные полимеры		Гидрозоль КК	
		мг/дм ³	мг/дм ³	%	мг/дм ³	%	мг/дм ³
Скв.№1	1,9	1,3	68	0,15	14	0,35	18
Скв.№2	1,8	1,3	72	0,13	10	0,33	18
Скв.№2а	12	8,7	73	0,94	4	2,7	23

продолжение таблицы 24							
Скв.№3	19	13	68	1,4	11	4,0	21
Скв.№16	15	10	67	1,2	10	3,4	23

Примечание: $\delta=10\%$, $C(\text{общ})=100\%$

Согласно анализу сосуществующих форм нахождения кремния, представленных в таблице 24, в мономерно-димерной форме нахождения присутствует от 68 до 73 %, в форме гидрозоля КК – от 18 до 23% и в форме высокомолекулярных полимеров – от 4 до 14 %.

4.3 Изучение форм нахождения кремния в щелочных водах методами ААС-ЭТА и СФ на примере Республики Хакасия

Рассматриваемые воды по величине рН от околонеutralных до щелочных с минерализацией от пресных до крепких рассолов.

Результаты определения кремния с использованием двух рассматриваемых методик анализа приведены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты определения концентрации кремния в воде двумя методиками ($n=4$, $P=0,95$)

№п/п	рН	ХПК	Название пробы	Концентрация, мг/дм ³	
				СФ(моно)*	ААС-ЭТА(общ)**
1	6,9	<5,0	родник 1	4,9	6,7
2	7,3	8,7±2	р. Сон	7,3	8,2
3	7,8	<5,0	родник 2	5,5	5,4
4	7,9	11±2	родник 3	17	18

продолжение таблицы 25					
5	8,8	15±3	оз. Шира	2,1	2,3
6	8,3	17±3	оз. Тус	1,5	1,3

Примечание: δ (ААС-ЭТА)=10%, Δ (СФ) см. таблицу 9; * – мономерно-димерная форма нахождения, ** – общая концентрация

Общая концентрация кремния в рассматриваемых водах составляет от 6,7 до 18 мг/дм³, концентрация же кремния в мономерно-димерной форме лежит в диапазоне от 4,9 до 17 мг/дм³.

Как видно из таблицы 25, результаты, полученные при определении кремния в мономерно-димерной форме по СФ методике и его общая концентрация, различаются незначительно (в пределах погрешностей методик анализа) для проб №№ 3÷6, что свидетельствует о присутствии кремния в одной форме. Результаты для проб №№ 1 и 2 отличаются, в связи с этим проведен статистический контроль приемлемости полученных данных (см. п. 3.2) для подтверждения возможного присутствия и других форм нахождения кремния (таблица 26).

Таблица 26 – Результаты математической обработки результатов определения кремния в водах Хакасии

№	Название пробы	Методика	\bar{X} , мг/дм ³	$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 $, мг/дм ³	K	$ \bar{X}_1 - \bar{X}_2 \leq K$	Вывод
1	родник 1	1	4,9	1,8	1,1	$1,8 \geq 1,1$	неприемлемы
		2	6,7				
2	р. Сон	1	7,3	1,1	1,0	$1,1 \geq 1,0$	неприемлемы
		2	8,2				
3	Родник 2	1	5,5	0,10	1,1	$0,10 \leq 1,1$	приемлемы
		2	5,4				
4	родник 3	1	17	0,43	3,4	$0,43 \leq 3,4$	приемлемы
		2	18				
5	оз. Шира	1	2,1	0,15	0,41	$0,15 \leq 0,41$	приемлемы
		2	2,3				
6	оз. Тус	1	1,5	0,20	0,30	$0,20 \leq 0,30$	приемлемы
		2	1,3				

Примечание: 1 – СФ методика определения кремния в мономерно-димерной форме, 2 – ААС-ЭТА методика определения общей концентрации кремния; δ (ААС-ЭТА) = 10%, Δ (СФ) – см. таблицу 9

Из таблицы 26 следует, что в рассматриваемых родниках 2, 3 и озерах Шира и Тус кремний присутствует в мономерно-димерной форме, поскольку по результатам математической обработки полученные результаты приемлемы между собой. В роднике 1 и р. Сон помимо мономерно-димерной формы нахождения кремния присутствуют и другие, для исследования которых обратимся к схеме, представленной на рисунке 30 (таблица 27).

Таблица 27 – Соотношение различных форм нахождения кремния в водах ($n=5$, $P=0,95$)

Название пробы	рН	Концентрация, мг/дм ³			
		Общая	Мономерно-димерная форма	Высокомолекулярные полимеры	Гидрозоле КК
родник	6,9	6,7	4,7	0,4	1,6
р. Сон	7,3	8,2	6,0	0,7	1,9
родник	7,8	5,4	5,0	0,3	<0,01
родник	7,9	18	17	1,3	<0,01
оз.Шира	8,8	2,3	2,1	0,2	<0,01

Примечание: $\delta=10\%$

Из таблицы 27 следует, что в водах в зависимости от рН присутствуют различные формы нахождения кремния. Например, в щелочных, кремний присутствует в основном в мономерно-димерной форме (91 – 94 %), а в нейтральных – в мономерно-димерной форме нахождения и в виде гидрозоля КК.

4.4 Выводы: С помощью разработанной на основе методики ААС-ЭТА единой схемы определения общей концентрации и форм нахождения кремния был оценен вклад каждой из них для разного типа вод. Так, в щелочных водах республики Хакасия (при $\text{pH} > 7,5$) кремний в основном

присутствует в виде монокремниевых кислот (или мономерно-димерной форме), поэтому для его определения подходят как методики ААС-ЭТА, так и СФ. В водах Кемеровской и Томской областей, характеризующихся значением рН от 7,0 до 7,5, соединения кремния представлены монокремниевой кислотой и гидрозолем КК, поэтому для достоверного определения его форм следует использовать методику ААС-ЭТА.

Выводы

1. Впервые подобраны температуры различных стадий атомно-абсорбционного определения общего кремния с электротермической атомизацией и эффектом Зеемановской коррекции неселективного поглощения фона для атомно-абсорбционного спектрометра МГА-915. Показано, что для получения воспроизводимого аналитического сигнала кремния температура стадии атомизация должна быть равной 2610 °С, а температуры 1-ой и 2-ой стадий пиролиза – 700 °С и 1550 °С соответственно.

2. Впервые показано, что для увеличения интенсивности аналитического сигнала кремния на приборе МГА-915 использованы палладиевый модификатор ($c=0,5$ г/дм³), при введении 35 мкл которого величина абсорбции кремния увеличивается 12 раз. Для уменьшения стоимости анализа в качестве модификатора предложена смесь нитрата палладия с нитратом магния в соотношении 1:1 ($c=0,5$ г/дм³), при введении 35 мкл которой величина абсорбции кремния увеличивается в 3 раза.

3. Разработана, аттестована и внесена в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений методика определения общей концентрации кремния в природных и питьевых водах методом ААС-ЭТА в диапазоне от 0,01 до 100 мг/дм³ с погрешностью определения 10 – 14 %.

4. Впервые методом ионного обмена показано наличие анионных форм нахождения кремния при рН 6-12. В диапазоне рН 6-8 присутствуют коллоидные формы нахождения кремния, представленные гидрозолем кремниевой кислоты. В области рН 9-12 наличие анионных форм обусловлено диссоциацией кремниевой кислоты.

5. Для разделения сосуществующих форм нахождения кремния использован метод мембранной фильтрации. Установлено, что в модельных растворах в зависимости от рН в истинно растворенной форме (размер частиц <0,001 мкм) присутствует от 65 до 95 % соединений кремния, в

дисперсной форме от 5 до 30%, что соответствует мономерно-димерным и полимерным формам нахождения кремния.

6. Предложена единая схема определения общей концентрации и сосуществующих форм нахождения кремния в водах с использованием на стадии пробоподготовки метода ультрафильтрации. Достоверность полученных данных подтверждена результатами референтной СФ методики определения.

Список литературы

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: в 2 т. / В.В. Иванов – М.: Недра. 1994. – Т. 2. – С. 158-160. 48. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия. / Я.А. Угай. М.: Высш. шк., 1997. — 527 с.
2. Федько И.В. Характеристика элементного состава бамбука тростникового (*Vambusa Arundinaceae*) / И.В. Федько, М.Г. Камбалина, Р.Р. Китапова, А.А. Хвощевская // Башкирский химический журнал. – 2013. – Т. 20. – №2. – С. 96-99.
3. Федько И.В. Поиск растений источников кремния для лечения туберкулеза легких / И.В. Федько, Н.Э. Коломиец, Р.Р. Китапова, А.А. Хвощевская, М.Г. Камбалина // Башкирский химический журнал. – 2013.– Т. 20. – №2. – С. 148-150.
4. Федько И.В. Растения семейства *Asteraceae* как возможные источники кремния / И.В. Федько, А.А. Хвощевская, М.Г. Камбалина // Вестник ЗабГУ – 2013. – № 4(95). – С. 66-70.
5. Федько И.В. Характеристика элементного состава папоротников, произрастающих на территории Западной Сибири / И.В. Федько, А.А. Хвощевская, М.Г. Камбалина // Фундаментальные исследования – 2013. – № 6 (ч.5). – С. 1193-1195.
6. Федько И.В. Перспектива использования растений семейства *Lamiaceae* при фитотерапии туберкулеза легких / И.В. Федько, А.А. Хвощевская, М.Г. Камбалина // Фундаментальные исследования – 2013. – № 6 (ч.3). – С. 665-667.
7. Cameron E.N. Fluid inclusions in beryl and quartz from pegmatites of Middletown / E.N. Cameron, R.B. Rowe, P.L. Weis // Am. Mineral, 1953. – V. 38. – P. 218-263.

8. Isshiki K. Form of dissolved silicon in seawater / K. Isshiki, Y. Sohrin, E. Nakayama // *Marine Chemistry*. – 1991. – V. 32. – P. 1-8.
9. Robards K. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters / K. Robards, I.D. McKelvie, R.L. Benson, P.J. Worsfold, N.J. Blundell, H.Y. Casey // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – V. 287. – P. 147 - 190.
10. Weres O. Kinetics of silica polymerization / O. Weres, A. Yee, L. Tsao // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1981. – V. 84. – № 2. – P. 379–402.
11. Ma I.F. Effect of silicon on growth and phosphorus uptake of rice / I.F. Ma, E.J. Takahashi // *Plant Soil*. – 1990. – V. 126. – № 1. – P. 115–119.
12. Banerjee A.K. Silica gel in organic synthesis / A.K. Banerjee, M.S. Laya Mimo, W.J. Vera Vegas // *Russian Chemical Reviews*. – 2001. – 70. – № 11. – P. 971–990.
13. Матыченков В.В. О подвижных формах кремния в растениях / В.В. Матыченков, Е.А. Бочарникова, А.А. Кособрюхов, К.Я. Биль // *Доклады Российской Академии Наук*. 2008. – Т. 418 – № 2. – С. 279–281.
14. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid // *Geochim. Cosmochim Acta*. – 2000. – V. 64. – № 19. – P. 275–281.
15. Варшал Г.М. Количественное определение различных форм кремнекислоты в поверхностных водах / Г.М. Варшал, Л.А. Драчева, В.И. Ксензенко, М.С. Замкина // *Материалы XXV гидрохимического совета*. – Новочеркасск, 1972. – С. 33 – 35.
16. Dupius T. Etude experimental de l'action des acides fulviques sur les gels silico-magnésiques et les silicates magnésiques / T. Dupius, P. Tamby, J. Dupuis // *Bull Assoc. Fr. Etude sol.* – 1982. – V. – 4. – P. 241–252.
17. Pokrovski G.S. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters / G.S. Pokrovski, J. Schott // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – V. 62. – №22. – P. 3413–3428.

18. Рыженко Б.Н. К вопросу о форме кремнезема в водных растворах / Б.Н. Рыженко, Н.И. Хитаров // Геохимия. – 1968. - № 8. – С. 957-962.
19. Страхов И.М. Геохимия кремнезема. – М.: Наука, 1966. – 30 с.
20. Семенова И.В. Очистка воды от катионов кальция в присутствии соединений кремния / И.В. Семенова, С.В. Симонова, А.В. Хорошилов // Энергосбережение и водоподготовка. 2004. – №1. С. 25-27.
21. Хорошилов А.В. Формы существования соединений кремния в воде// Энергосбережение и водоподготовка. 2004. – № 4. С. 25-27.
22. Семенова И.В. Разновидности соединений кремния в воде / И.В. Семенова, С.В. Симонова, А.В. Хорошилов // Изв. Акад. пром. экол. – 2006. – № 4. – с. 14-19.
23. Егорова Е. Н. Методы выделения кремневой кислоты и аналитического определения кремнезема // Академия наук СССР (АН СССР), Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова (ИХС). – М.; Л.: Изд-во АН СССР. – 1959. – 149 с.
24. Драчева Л.В. Изучение состояния кремнекислоты в модельных и технологических растворах и поверхностных водах // Автореф. канд. дисс. М.: МИТХТ. – 1975.
25. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. – М.: Гос. Изд. Литературы по строительству и архитектуре. 1959. – 288 с.
26. Millius F., Groschuff E., Ber. D. // Chem. Ges., 1906. – V.36.
27. Willstatter R., Kraut A., Lobinger K., Ber D. // Chem. Ges., 1928. – V. 61. - № 2280.
28. Willstatter R., Kraut A., Lobinger K., Ber D. // Chem. Ges., 1929. – V. 62, - № 2027.
29. Iler R., Pinkey P. // Ind. Eng. Chem., 1947, V.11. – № 1379.
30. Получение и применение гидрозолей кремнезема / под ред. Ю. Г. Фролова. М.: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева. – 1979.
31. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Ред. кол.: Кнунянц И.Л. и др. – М.: Советская энциклопедия. – 1990. – Т. 2. – 671 с.

32. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии 2-е изд. – М.: Химия. 1975. – 512 с.
33. Фотиев В.А. К природе водного гумуса // Докл. АН СССР. – 1971. – Т. 1199. – № 1. – С. 198-201.
34. Скопинцев Б.А. Органическое вещество в природных водах. – Л.: Гидрометеиздат. – 1950. – 290 с.
35. Семенов А.Д. // Гидрохимические материалы, 1967. – Т. 45. – С. 155-172.
36. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 541 с.
37. Зенин А.А. Гидрохимический словарь / А.А. Зенин, Н.В.Белоусова. // Л.:Гидрометеиздат. –1988. – 250 с.
38. Варшал Г.М. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. Гуминовые вещества в биосфере. / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кошечева. – М.: Наука. – 1993. – С. 97-117.
39. Офицеров Е.Н. Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве / Е.Н. Офицеров, Г.К. Рябов, Ю.А. Убаськина, Климовский А.Б., Фетюхина Е.Г. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. – Т.13. – № 4. – с. 550-557.
40. Шуваева О.В. Современное состояние и проблемы элементного анализа вод различной природы : аналитический обзор / О.В. Шуваева; (АН СССР), Сибирское отделение (СО), Институт неорганической химии им. А. В. Николаева (ИНХ); под ред. И. Р. Шелпаковой. – Новосибирск: 1996. – 48 с.
41. Рекомендации по химико-аналитическому обеспечению выполнения региональных гидрогеологических, геохронологических и геоэкологических работ // М.А.Антипов, Н.А. Безденежных, Л.Г. Соколовский. – М., ВСЕГИНГЕО, 2008. – 66 с.
42. Драйвер Дж. Геохимия природных вод: пер. с англ. / Д. Драйвер; под ред. С. И. Смирнова. – М.: Мир, 1985. – 440 с.

43. Перельман А.И. Геохимия природных вод / А. И. Перельман. – М.: Наука, 1982. – 150 с.
44. Вернадский В.И. История природных вод / В. И. Вернадский; Российская академия наук, Институт геохимии и аналитической химии (РАН ГЕОХИ); Российская академия наук (РАН), Архив ; Российская академия наук (РАН), Комиссия по разработке научного наследия академика В. И. Вернадского; отв. ред. С. Л. Шварцев, Ф. Т. Яншин. – М.: Наука, 2003. – 750 с.
45. Вейцман Р.М. Йодометрическое определение кремния // Заводская лаборатория. – 1957. – Т. 23. – С. 153.
46. Даценко О. В. Быстрый косвенный метод определения кремнезема в доменных шахтах // Заводская лаборатория. – 1962. – Т. 28. – С. 279-281.
47. Мышляева Л.В. Аналитическая химия кремния. / Л.В. Мышляева, В.В. Краснощеков. – М: Наука. – 1972. – 81 с.
48. Мышляева Л.В. Экстракционно-кондуктометрический метод определения кремния / Л.В. Мышляева, И.В. Седова // Заводская лаборатория. 1968. – Т. 34. – С. 263-265.
49. Луговой С. В. Применение диантипирилметана для амперометрического определения кремния и фосфора / С.В. Луговой, И.П. Рязанов // Заводская лаборатория. 1967. – Т. 33. – С. 688.
50. Бабко А.К. Колориметрический анализ. / А.К. Бабко, А.Т. Пилипенко. – Л.: ГНТХЛ. – 1951. – 409 с.
51. Huang, M. D. A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry method for the determination of silicon in biological materials / Huang M. D., Krivan V. // Spectrochim. acta. B. – 2007. – Т. 62; № 3. – с. 297-303.
52. Сапрыгин А.В. Исследование возможности прямого определения кремния методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием динамической реакционной ячейки / А.В. Сапрыгин, В.М. Голик, С.А. Трепачев, С.В. Голик, Н.В. Кузьмина // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 1. – С. 64–77.

53. Седых Э.М. Определение титана, циркония и кремния методом АЭС-ИСП в экспериментальных геохимических растворах / Э.М. Седых, Н.П. Старшинова, Л.С. Медведева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2013. – Т. 79. – № 2. – С. 19-22.
54. Dienert F. Sur le dosage de la silica dans les eaux / F. Dienert, F. Wandenbukke // C. r. Acad. Sci. Paris. – 1923. – vol. 176. – p.45-48.
55. Armstrong F. A. The determination of silica in sea water // J. Mar. Biol. Ass. U. K., 1951. – vol. 30 – № 2. – p. 18-22.
56. Mullin J.B. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural water / J.B. Mullin, J.P. Riley // *Analyt. Chim. Acta*, 1955. – vol. 12. – № 2. – p.122-127.
57. Виноградов Е.Г. Методика определения кремнекислоты в морской воде. – Информационный сборник ВНИРО, № 2. – 1958. – 15 с.
58. Grasshoff K. On the determination of silica in sea water // *Deep-Sea Res.*, 1964. – vol. 11. – № 4. – p.74-81.
59. Sugawara K. On the preparation of CSK standards for marine nutrient analysis // *J. OC., CSK., UNESCO, Japan*, 1969. – № 3. – p.54-59.
60. Liss P.S., Spencer C.P. An investigation of some methods used for the determination of silicate in sea water // *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 1966. – vol. 49. – № 3. – p.100-107.
61. Богоявленский А.Н. Воспроизводимость результатов гидрохимических определений в океанах. Сообщение IV. Определение фосфатов. / А.Н. Богоявленский, В.П. Боровикова // *Труды Ин-та океанологии АН СССР*. – 1970. – Т. 63. – С. 114-121.
62. Гусарова А.Н. Сравнение различных модификаций методов определения кремния в морской воде. М.: Наука. – 1973.
63. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов. – М.: Недра. – 1970. – 488 с.

64. Mullin J.B. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural water. / J.B. Mullin, J.P. Riley // *Analyt. Chim. Acta.* – 1955. – vol. 12. – № 2.
65. Чумаков В.Д. О содержании взвешенного кремния в морской воде. – Труды Советской антарктической экспедиции, т. 19. 1961.
66. Скороход О.Р. Химический анализ. Основы методов концентрирования и разделения веществ / О.Р. Скороход М.: Изд-во БГУ, 1980. – 272 с.
67. РД 52.24.432-2005 Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдодокремниевой кислотой. – ГУ ГХИ. – 2005. – 13 с.
68. РД 52.24.433-2005 Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибдодокремниевой кислотой. – ГУ ГХИ. – 2005. – 13 с.
69. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98. МВИ массовых концентраций элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой – СПб.: Центр Исследования и контроля воды. – 1998. – 9 с.
70. Эпов В.Н. Определение микроэлементов в байкальской воде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / В.Н. Эпов, Е.В. Васильева, А.Н. Сутурин, В.И. Ложкин, Е.Н. Эпова // *Журнал аналит. химии*, –1999. – Т54. № 11.
71. ОСТ 34-70-953.6-88 Воды производственных тепловых электростанций. Методы определения кремниевой кислоты. – ВТИ. – 1988. – 15 с.
72. РД 52.10.744-2010 Массовая концентрация кремния в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом в виде синей формы молибдодокремниевой кислоты. – ГУ ГХИ. – 2010. – 11 с.
73. ПНД Ф 14.1:2:4.215-06 Методика измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и

сточных водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. – СПб.: Центр Исследования и контроля воды. – 2006. – 10 с.

74. EPA Method 366. Silicate by Colorimetry. Official Name: Determination of Dissolved Silicate in Estuarine and Coastal Waters by Gas Segmented Continuous Flow Colorimetric Analysis. National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, Ohio 45268. – 1997. – P. 13.

75. EPA Method 370.1 Silica, Dissolved (Colorimetric) by Colorimetry to drinking, surface and saline waters, domestic and industrial wastes. – 1978. – P.6

76. Носкова Г.Н. Определение различных форм йодсодержащих соединений в водах вольтамперометрическими методами: дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Томск. 2004. – 177 с.

77. Основы аналитической химии : практическое руководство : учебное пособие для вузов / Под ред. Ю. А. Золотова. – Москва: Высшая школа, 2001. – 463 с.

78. Шпигун О.А. Ионная хроматография и её применение в анализе вод / О. А. Шпигун, Ю. А. Золотов. – М.: Изд-во Московского ун-та, 1990. — 197 с.

79. Методы анализа объектов окружающей среды. Сб. научных трудов. Новосибирск: Наука, 1988. – 258с.

80. Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды / Ю.А. Израэль. – М.: Гидрометеиздат, 1984. – 560с.

81. Кузнецова А.И. Определение микроэлементов в природных средах: аналитические исследования и проблемы: аналит. Обзор / А.И. Кузнецова, Л.Л. Петров, В.А. Ветров. – Новосибирск, 1994. – 84с.

82. Bastos, Catarina A. Potential of an electronic nose for the early detection and differentiation between *Streptomyces* in potable water / Bastos Catarina A., Magan Naresh // Sens. and Actuators. B. – 2006. – Т. 116; № 1-2. – p. 151-155.

83. Xudong X. Development of an ultramicroelectrode arrays (UMEAs) sensor for trace heavy metal measurement in water /, Stüben Doris, Berner Zsolt, Albers Jörg, Hintsche Rainer, Jantzen Eckard // Sens. and Actuators. B. – 2004. – Т. 97; № 2-3. – p. 168-173.
84. Кинебас А.К. Совершенствование системы контроля и мониторинга качества воды в условиях современного мегаполиса : Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук : 05.11.13 / Кинебас А. К. ; Сев.-Зап. гос. заоч. техн. ун-т. – Санкт-Петербург, 2007. – 28 с.
85. Rodriguez, Manuel J. Application of back-propagation neural network modeling for free residual chlorine, total trihalomethanes and trihalomethanes speciation / Rodriguez Manuel J., Sérodes Jean-B. // J. Environ. Engineer. and Sci. – 2004. – Т. 3. – p. 25-34.
86. ИСО 5667-1:1980 Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по технике отбора проб.
87. ИСО 5667-2:1991 Качество воды. Отбор проб. Часть 2. Руководство по технике отбора проб.
88. ИСО 5667-4:1987 Качество воды. Отбор проб. Часть 4. Руководство по отбору проб из природных и искусственных озер.
89. ИСО 5667-5:1991 Качество воды. Отбор проб. Часть 5. Руководство по отбору проб питьевой воды и воды, используемой в производстве пищевых продуктов и напитков.
90. ИСО 5667-6:1990 Качество воды. Отбор проб. Часть 6. Руководство по отбору проб из рек и водных потоков.
91. ИСО 5667-9:1992 Качество воды. Отбор проб. Часть 9. Руководство по отбору проб морских вод.
92. ИСО 5667-10:1992 Качество воды. Отбор проб. Часть 10. Руководство по отбору проб сточных вод.
93. ИСО 5667-11:1993 Качество воды. Отбор проб. Часть 11. Руководство по отбору проб грунтовых вод.

94. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб. – М.: Госстандарт РФ. – 2000. – 49 с.
95. ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб. – М.: Госстандарт РФ. – 2000. – 11 с.
96. ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – М.: Госстандарт. – 2000. – 12 с.
97. Золотое Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотое, Н.М. Кузьмин. – М.: Химия, 1982. – 288с.
98. Москвин Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицына. – Л.: Химия, 1991. – 255с.
99. Золотов Ю.А. Экстракционное концентрирование / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. – М.: Химия, 1971. – 272с.
100. Мицуике К. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе: Пер. с англ. / Под ред. Кузьмина Н. М. М.: Химия, 1986. – 155с.
101. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе / Ю.С. Другов, А.А. Родин. Практическое руководство. С.-Петербург: Анатолия, 2002. – 755с.
102. Скороход О.Р. Химический анализ. Основы методов концентрирования и разделения веществ / О.Р. Скороход М.: Изд-во БГУ, 1980. – 272 с.
103. Резников А.А. Методы анализа природных вод / А.А. Резников, Е.П. Мулиновская, И.Ю. Соколов. – 2-е изд., доп. и перераб. – М.: Госгеолтехиздат, 1963. – 404 с.
104. Лурье А.И. Вода – бесценный дар природы : научно-популярный очерк / А.И. Лурье. – 2-е изд., перераб. и доп. – Харьков: Прапор, 1990. – 175 с.
105. Морис П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу / П. Морис. – М.: — Бином, 2014. – 540 с.

106. Шварцев С.Л. Гидрогеохимия зоны гипергенеза / С.Л. Шварцев. – 2-е изд., испр. и доп. – Москва: Недра, 1998. – 366 с.
107. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология : учебник для вузов / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1996. – 423 с.
108. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешанное вещество – донные отложения речных экосистем / Т.С. Папина // ИВЭП СО РАН. Серия экология. – 2001. – № 62. – 56 с.
109. Питьева К.Е. Гидрогеохимия. / К.Е. Питьева. – М.: Изд-во МГУ, 1978. – с. 52-53.
110. Рекомендации по химико-аналитическому обеспечению выполнения региональных гидрогеологических, геокриологических и геоэкологических работ // М.А.Антипов, Н.А. Безденежных, Л.Г. Соколовский. – М., ВСЕГИНГЕО, 2008. – 66 с.
111. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология : учебник для вузов / С.Л. Шварцев. – М.: Недра, 1996. – 423 с.
112. Sperling M. Speziesanalytik: Stand der Technik und aktuelle Trends / M. Sperling // ICP Inf. Newslett. – 2007. – Т. 32. – № 12. – p. 1316-1317.
113. Adams, Freddy C. Elemental speciation: Where do we come from? Where do we go? / Adams Freddy C. // JAAS: J. Anal. Atom. Spectrom. – 2004. – Т.19. – № 9. – p. 1090-1097.
114. Yalcin, S. Chromium speciation analysis by separation of Cr(III) from Cr(VI) on maleate- and shellac-derivatised XAD / Yalcin S., Apak R. // Congr. ISTISAN. – 2005. – № C3. – p. 48.
115. Narin I., Surme Y., Soylar M., Dogan M Speciation of Cr(III) and Cr(VI) by the combination of solid phase extraction and spectrophotometry = Определение химических форм Cr(3+) и Cr(6+) сочетанием твердофазной экстракции и спектрофотометрии /. // Congr. ISTISAN. – 2005. – № C3. – p.29.
116. Goode, Scott R. Determination and speciation of chromium by laser-induced breakdown spectroscopy / Goode Scott R., Dockery Christopher R., Pender Jack E. // ICP Inf. Newslett. – 2004. – Т.29. – № 8. – p.748.

117. Slaveykova, Vera I. Monitoring of bioavailable lead in natural waters by the permeation liquid membrane / Slaveykova Vera I., Wilkinson Kevin J. // ICP Inf. Newslett. – 2003. – Т.29. – № 6. – p.560-561.
118. Rosa, A. H. Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat characterized by competitive extractants / Rosa A. H., Rocha J. C., Burba P. // ICP Inf. Newslett. – 2003. – Т. 29. – № 1. – p. 18.
119. Hirata, Shizuko. Arsenic speciations of marine samples by HPLC-ICPMS / Hirata Shizuko, Toshimitsu Hideki // ICP Inf. Newslett. – 2005. – Т. 30. – № 9. – p. 881.
120. Карпов Ю.А. Методы пробоотбора и пробоподготовки: [учебное пособие] / Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2003. – с.90.
121. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. – М.: Химия, 1976. — 215 с.
122. Скворцова Л.Н. Хроматографические методы. / Л.Н. Скворцова, Л.Б. Наумова. – Томск: ТГУ. 2010. – 118 с.
123. Набиванец Б.И. Хроматографический анализ. – Киев: Изд-во ВШ. 1979. – 123 с.
124. Inglezakis V. J. The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals / V.J. Inglezakis, A.A. Zorpas, M.D. Loizidou, H. P. Grigoropoulou // Separ. and Purif. Technol. – 2005. – 46, № 3. – P. 202-207.
125. Yilmaz Erdem A. Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor / A. Yılmaz Erdem, M. Boncukcuoglu Recep, Yılmaz Tolga, M. Kocakerim Muhtar // J. Hazardous Mater. – 2005. – 117, № 2-3. – P. 221-226.
126. Dabrowski A. Selective removal of heavy metal ions from industrial wastewaters by ion-exchange / A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Popkoscielny, M. Barczak // Przem. chem. – 2006. – 85, № 4. – P. 232-241.
127. Петров А.Г. Обратный осмос и ионный обмен: какая технология победит

- в водоподготовке XXI века? / А.Г. Первов, В.И.Бондаренко, И.С. Балаев, Д.А. Кукушкин // Экол. пр-ва. – 2006. – № 1прил. Энергетика. – С. 1-5.
128. Скворцова Л.Н. Применение ионного обмена для разделения различных форм селена в анализе водных экстрактов и БАД / Л.Н. Скворцова, Э.А. Захарова Э.А., Я.Г. Заика, Г.Н. Кармушакова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10. – № 2. – С. 266-272.
129. Технические записки по проблемам воды: справочник в 2-х т. пер. с англ. / К. Бараке [и др.]; под ред. Т. А. Карюхиной. – М.: Стройиздат. – 1983. Т. 1– 1983. – 608 с.
130. Ильин В.И. Электромембранная очистка природных и сточных вод / В.И. Ильин, В.А. Колесников // Экол. пром. пр-ва. – 2004. – № 1. – С. 52-54.
131. Шкинев В.М. Мембранная фильтрация для непрерывного фракционирования частиц и макромолекул. Распределение компонентов вод лечебных источников–аржаанов / В.М. Шкинев, Т.Г. Джераян, В.К. Карандашев, К.Д. Аракчаа, Б.Я. Яковлев // Журнал аналитической химии. – 1999. – № 4. – С. 55-59.
132. Нифантьева Т.И. Определение констант устойчивости комплексов цинка с гуминовыми веществами природных вод методом ультрафильтрации / Т.И. Нифантьева, О.М. Федорова, В.М. Шкинев, Б.Я. Спиваков // Журнал аналитической химии. – 1998. – № 7. – С. 53-61.
133. Nwahg S.-T., Kammermeyer K. Membranes in separations, John Wiley, New York. 1975
134. Kesting R.E. Synthetic polymeric membranes, McGraw-Hill, New York. 1971
135. Брок Т. Мембранная фильтрация / под ред. Мчедлишвили Б.В. – М.: Мир. – 1987. –463 с.
136. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью: Методическое пособие для практического использования в санитарно-гигиенических исследованиях / Под ред. Л.Г. Подуновой. М.: ПАИМС. – 1999. – 220 с.

137. Пупышев А.А. Практический курс атомно-абсорбционного анализа: Курс лекций. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ. – 2003. – 442 с.
138. Атомно-абсорбционный анализ: учебное пособие / А. А. Ганеев [и др.]. – СПб.: Лань. – 2011. – 304 с.
139. РМГ 76-2004 Внутренний контроль качества результатов количественного анализа. – М.: Стандартиформ. – 2007. – 86 с.
140. Кауричев И.С. Практикум по почвоведению. – М: Агропромиздат. – 1986. – 273 с.
141. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Анализ природных вод. – М: Недра. – 1970. – 487 с.
142. Кузьмин Н.М. О построении схем анализа // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т.51, № 3. – С. 262-269.
143. Эпов В.Н. Разработка схем анализа элементного состава воды озера Байкал методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой: дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Иркутск. 1999. – 157 с.
144. Ветров В.А., Кузнецова А.И. Микроэлементы в природных средах региона озера Байкал. Новосибирск: Изд-во СО РАН НИЦ ОИГГМ. – 1997. – 234 с.
145. Пройдакова О.А. Совершенствование схем анализа горных пород, почв и донных отложений с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии: дисс. на соискание ученой степени кандидата химических наук. Иркутск. – 2009. – 175 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Метрологическая обработка результатов измерения концентрации кремния

Установление характеристик погрешности методики

При разработке методики проведены анализы природных (поверхностных и подземных) вод разных типов. Для оценивания характеристик погрешности были использованы образцы, указанные в таблице 1.

Диапазон измерений выбран таким образом, чтобы можно было определять концентрацию кремния в пробах для геохимических изысканий, т.е. от кларковых до сотен мг/дм³.

Результаты измерений массовой концентрации кремния в анализируемых пробах вод различной минерализации и в приготовленных модельных растворах представлены и обобщены в таблицы 1.

Таблица 1 – Обобщение результатов анализа проб по определению концентрации кремния методом атомной абсорбции

Анализируемая проба	Число проб	Число параллельных определений	Концентрация кремния, мг/дм ³
Проба № 1 – Вода природная поверхностная (Кемеровская обл.) очищенная с введенной добавкой кремния 0,010 мг/дм ³	10	2	0,010
Проба №2 – Вода природная подземная очищенная фильтром с введенной добавкой кремния 0,100 мг/дм ³	10	2	0,10
Проба №3 – Вода природная поверхностная очищенная с введенной добавкой кремния 0,250 мг/дм ³	10	2	0,25
Проба №4 – Вода водопродная очищенная с введенной добавкой кремния 0,50 мг/дм ³	10	2	0,501
Проба №5 – Вода болотная очищенная с введенной добавкой кремния 1,00 мг/дм ³	20	2	1,0
Проба №6 – Вода природная озерная очищенная с введенной добавкой кремния 10,00 мг/дм ³	20	2	9,9
Проба №7 – Вода природная морская очищенная с введенной добавкой кремния 20,00 мг/дм ³	20	2	20
Проба №8 – Вода речная очищенная анионом с введенной добавкой кремния 50,00 мг/дм ³	20	2	50

продолжение таблицы 1			
Проба №9 – Вода техническая очищенная обратным осмосом с введенной добавкой кремния 100,00 мг/дм ³	20	2	100
Проба №10 – Вода природная подземная Томской области	10	2	10
Проба №11 – Вода пробы №10 с добавкой кремния 5,00 мг/дм ³	10	2	15
Проба №12 – Вода пробы №10,00 с добавкой кремния 10 мг/дм ³	10	2	20
Проба №13 – Вода пробы №10 с добавкой кремния 15,00 мг/дм ³	10	2	25
Проба №14 – Вода питьевая подземная (С. Кафтанчиково)	10	2	7,9
Проба №15 – Минерализованная пластовая вода с месторождения Томской области (минерализацией 18 г/л)	10	2	3,5
Проба №16 – Минерализованная пластовая вода с месторождения Томской области (минерализацией 25 г/л)	10	2	30
Проба №17 – Минерализованная пластовая вода с месторождения Томской области (минерализацией 52 г/л)	10	2	50
Проба №18 – Минерализованная подземная вода с месторождения Томской области (минерализацией 27 г/л)	10	2	73
Проба №19 – Вода снеготалая Томского района	3	2	0,025
Проба №20 – Вода снеготалая с добавкой кремния 5 мг/дм ³	3	2	5,1

Оценивание показателей повторяемости (сходимости) методики

Средний результат анализа был рассчитан по результатам параллельных определений, т.е. содержание аналита в пробе, а также выборочные дисперсии, среднеквадратические отклонения и показатель повторяемости (сходимости) параллельных определений. Расчет был проведен по формулам и процедуре раздела 5.2.1 методов оценивания, изложенных в РМГ 61-2010. Формулы представлены ниже:

$$X_{m,l} = \frac{\sum_{i=1}^N X_{m,i}}{N}, \quad (1)$$

$$S_{m,l}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_{m,i} - X_{m,l})^2}{N}, \quad (2)$$

$$m = 1, \dots, M; l = 1, \dots, L.$$

где $X_{m,l}$ – среднее арифметическое результатов анализа,

$S_{m,l}^2$ – выборочная дисперсия результатов единичного анализа содержания компонента в m -м ОО, полученных в условиях повторяемости.

Расчеты проводили для всех проб всего диапазона измерений концентрации кремния. Проверку гипотезы о равенстве генеральных дисперсий проводили с использованием критерия Кохрена, п. 5.2.1.2 РМГ 61-2010:

$$G_{m(\max)} = \frac{(S_{m,l}^2)_{\max}}{\sum_{l=1}^L S_{m,l}^2}, \quad (3)$$

Численные результаты по определению показателя повторяемости (сходимости) приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Обобщение данных по определению показателей повторяемости (сходимости) и показателей воспроизводимости

Серия	$X_{\text{ср}}$, мг/ дм ³	$\sigma_{\text{Г}}$ (повторяемость)		$\sigma_{\text{В}}$ (воспроизводимость)	
		мг/ дм ³	% отн	мг/ дм ³	% отн
1	0,010	0,00041	4,03	0,00044	4,5
2	0,10	0,0038	3,83	0,0051	5,1
3	0,25	0,0081	3,23	0,0087	3,5
4	0,501	0,032	6,40	0,035	7,0
5	1,0	0,039	3,83	0,042	4,2
6	9,9	0,29	2,85	0,30	3,0
7	20	0,63	3,12	0,66	3,2
8	50	1,5	3,06	1,8	3,6
9	100	2,6	2,57	3,2	3,2
10	10	0,20	3,48	0,33	3,2
11	15	0,53	3,54	0,64	4,3
12	20	0,67	3,35	0,78	3,9
13	25	0,79	3,16	0,86	3,4
14	7,9	0,17	2,17	0,19	2,4
15	3,5	0,10	3,00	0,11	3,1
16	30	0,95	3,15	1,14	3,8
17	50	1,3	2,67	1,86	3,7
18	73	2,7	3,64	3,033	4,2
19	0,025	0,00077	2,98	0,00098	3,8
20	5,1	0,14	2,84	0,16	3,2

Как видно из экспериментальных данных, численные значения показателей повторяемости в различных анализируемых пробах значительно отличаются друг от друга и в абсолютных единицах, и в относительных единицах. Поэтому целесообразно установить показатели повторяемости в виде постоянных значений (в относительных единицах) для поддиапазонов диапазона действия методики анализа.

Оценивание показателя воспроизводимости (характеристики случайной погрешности) методики анализа

В ходе работы рассчитали в каждой серии проб среднее значение концентрации кремния, исходя из всех результатов анализа проб в данной серии, а также среднеквадратическое отклонение, выборочную дисперсию и показатель воспроизводимости результатов анализа по формулам раздела 5.2.2 РМГ 61-2010.

Используемые формулы приведены ниже:

$$X_m = \frac{\sum_{l=1}^L X_{m,l}}{L}, \quad (4)$$

$$S_{m,l} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{m,l} - X_m)^2}{L-1}}, \quad (5)$$

$$S_{R,m} = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (X_{m,l} - X'_m)^2}{L-1} + \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{N}\right) S_{r,m}^2}, \quad m = 1, \dots, M, \quad (6)$$

$$\sigma_{R,m} \approx S_{R,m}, \quad (7)$$

где X_m – общее среднее значение результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости;

S_m – средние квадратичные отклонения результатов анализа в условиях воспроизводимости.

По РМГ 61-2010 учли, что дисперсия воспроизводимости формируется за счет дисперсии, характеризующей повторяемость результатов единичных анализов, и за счет дисперсии лабораторной систематической, называемой межлабораторной дисперсией.

Результаты расчетов представлены в таблице 2. Судя по результатам, значения характеристик случайной погрешности также значительно зависят от концентрации кремния в пробе. Поэтому целесообразно установить показатели воспроизводимости в виде постоянных значений (в относительных единицах) для поддиапазонов действия методики анализа.

Установление показателей повторяемости и воспроизводимости в виде постоянных значений для поддиапазонов методики анализа

Для практического удобства использования значений показателей качества методики анализа диапазон действия методики анализа определения кремния в водах целесообразно разбили на поддиапазоны, в пределах которых изменением значений показателей качества методики анализа в зависимости от концентрации кремния можно пренебречь.

Разбивку на поддиапазоны осуществляли на основе показателя воспроизводимости. Для этого установили границы поддиапазонов, для которых относительные значения σ_R , соответствующие верхним и нижним границам поддиапазона, допускается признать однородными, т.е. отношение максимальной дисперсии к минимальной не превышает двух. Найденные максимальные относительные значения показателей правильности и воспроизводимости принимаем постоянными в установленных поддиапазонах. Полученные значения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Установление относительных значений показателей повторяемости и воспроизводимости

Диапазон измерений, мг/дм ³	Относительные значения	
	σ_r , %	σ_R , %
от 0,01 до 0,5 вкл.	6	7
св. 0,5 до 100 вкл.	4	5

Оценивание показателя правильности методики (характеристики систематической погрешности)

Метод с использованием образцов для оценивания

Для оценки правильности и точности рассматриваемой методики был выбран метод с использованием образцов для оценивания, приготовленных на матрицах очищенных вод в виде аттестованных смесей кремния на матрицах проб очищенных природных вод.

Расчет показателей правильности проводился по разделу 5.3 РМГ 61-2010.

Формулы для расчета представлены ниже:

$$\Theta_m = X_m - C_m, m = 1, \dots, M. \quad (8)$$

$$t_m = \frac{|\Theta_m|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{0,m}^2}{3}}}, \quad (9)$$

где $S_m^2 = \frac{\sum_{l=1}^L (X_{m,l} - X_m)^2}{L-1}$ – дисперсия, характеризующая разброс средних

арифметических результатов единичного анализа (10)

Результаты расчетов обобщены в таблице 4.

Таблица 4 – Обобщение данных по оценке показателя правильности методом сравнения с образцом для оценивания

№	$X_{\text{ср}},$ мг/дм ³	$C_{\text{введ}},$ мг/ дм ³	$\Theta_m,$ мг/л	Вывод о значимости Θ_m	$S_{\text{с(ско}})$ правильности)	$\Delta_{\text{с}},$ мг/ дм ³	$\delta_{\text{с}},\%$
1	0,010	0,01	0,000060	незначима	0,00011	0,000223	2,2
2	0,10	0,100	0,000062	незначима	0,0013	0,0026	2,6
3	0,25	0,25	0,00097	незначима	0,0023	0,0045	1,8
4	0,50	0,50	0,00063	незначима	0,0093	0,018	3,6
5	1,0	1,0	0,00312	незначима	0,011	0,021	2,1
6	9,9	10	0,00103	незначима	0,08	0,16	1,6
7	20	20	0,22	незначима	0,17	0,34	1,7
8	50	50	0,19	незначима	0,47	0,93	1,8
9	100	100	0,06	незначима	0,84	1,65	1,6
20	5,0	5,0	0,09	незначима	0,04	0,08	1,6

Метод «введено-найденно» в варианте метода добавок

Для оценивания характеристик погрешности с использованием метода добавок использовали образцы проб природных вод без добавки и проб с добавками кремния. При этом учитывались положения, допущения и методы оценки, изложенные в разделе 8.3 РМГ 61-2010.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^L X_i}{L} - \text{среднее значение результатов анализа пробы без добавки}; \quad (11)$$

$$\bar{X}' = \frac{\sum_{i=1}^L X_i'}{L} - \text{среднее значение результатов анализа пробы с добавкой}; \quad (12)$$

$$\bar{X}_\theta = \frac{\sum_{i=1}^L (X_i' - X_i)}{L} - \text{среднее значение экспериментально найденной величины добавки}; \quad (13)$$

$$S_1 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (X_i - \bar{X})^2}{L-1}} - \text{СКО, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы без добавки}; \quad (14)$$

$$S_2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^L (X_i' - \bar{X}')^2}{L-1}} - \text{СКО, характеризующее случайный разброс результатов анализа пробы с добавкой}; \quad (15)$$

$$\Theta = \bar{X}_\theta - C_0 - \text{значение смещения, где } C_0 - \text{величина добавки}; \quad (16)$$

$$t = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}}} - \text{рассчитанное значение } t\text{-критерия}; \quad (17)$$

где $\Delta_{\text{доб}}$ – погрешность величины добавки.

$$\Delta_{C,B} = |\Delta_{C,H}| = \Delta_C = 1,96 \sqrt{\frac{S_1^2}{L} + \frac{S_2^2}{L} + \frac{\Delta_{\text{доб}}^2}{3}} = 1,96 \sigma_C; \quad (18)$$

Дальнейшие расчеты проводились по разделу 8.3 РМГ 61-2010.

Результаты расчетов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Обобщение данных по оценке показателя правильности методом добавок

Серия	Проба без добавки, мг/ дм ³	Введенная добавка, мг/ дм ³	Проба с добавкой, мг/ дм ³	Вывод о значимости Θ_m	$S_{с(ско)}$ правильности)	Δ_c , мг/ дм ³	δ_c , %
11	10	5,0	15	незначима	0,16	0,32	2,1
12	10	10	20	незначима	0,20	0,40	1,9
13	10	15	25	незначима	0,48	0,95	3,7

Обобщение данных

Как видно из представленных в данных, рассчитанное значение характеристики систематической погрешности не превышают 4%. Кроме того, показано, что систематическая погрешность незначима на фоне случайного разброса данных.

Оценивание показателя точности методики анализа (характеристика погрешности)

Оценивание показателя точности проводили по значениям характеристик случайной и систематической погрешности по разделам 5.4 и 8.4 по РМГ 61-2010. Формулы представлены ниже:

$$\Delta_m = 1,96\sqrt{\sigma_{R,m}^2 + \sigma_{c,m}^2} = 1,96\sigma(\Delta_m), \quad (19)$$

$$\Delta_{л,m} = 1,96\sqrt{\sigma_{Rл,m}^2 + \sigma_{c,л,m}^2} = 1,96\sigma(\Delta_{л,m}), \quad (20)$$

$$\Delta_m = \pm 1,96\sigma_{R,m}, \quad (21)$$

$$\Delta_B = |\Delta_H| = \Delta = 1,96\sqrt{\sigma_R^2 + \sigma_c^2} = 1,96\sigma(\Delta), \quad (22)$$

Результаты представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Обобщение данных по оценке характеристик погрешности (и ее составляющих) результатов определения концентраций кремния в пробах природных вод атомно-абсорбционным методом

Серия	$X_{\text{ср}}$, мг/дм ³	S_c (ско правильности)	σ_R	№ алг	Δ , мг/дм ³	δ , % отн.
1	0,01	0,00011	0,00041	1	0,00092	9,1
2	0,10	0,0013	0,0038	1	0,010	10
3	0,25	0,0023	0,0081	1	0,018	7,0
4	0,50	0,0093	0,032	1	0,071	14
5	1,0	0,011	0,038	1	0,085	8,4
6	9,9	0,081	0,29	1	0,62	6,1
7	20	0,17	0,63	1	1,33	6,6
8	50	0,47	1,54	1	3,64	7,3
9	100	0,84	2,57	1	6,42	6,4
11	15	0,15	0,53	0	1,30	8,6
12	20	0,35	0,67	0	1,58	7,9
13	25	0,47	0,79	0	1,93	7,7
20	5,0	0,04	0,14	1	0,33	6,4

Метод оценки правильности:

1 – с использованием образцов для аттестации;

0 – метод добавок.

Анализ результатов расчета

Провели обобщение результатов, представленных в таблицах 1 – 6 (экспериментальные результаты). Из экспериментальных данных представленных в таблицах, видно, что весь диапазон определяемых концентраций кремния целесообразно разбить на два поддиапазона, в которых значения характеристики погрешности и её составляющих принимают примерно равные значения. Для каждого поддиапазона лучше выбрать максимальное значение (из экспериментально оцененных значений) для назначения приписанных характеристик.

По полученным значениям указали приписанные характеристики погрешностей, которые будут представлены в свидетельстве об аттестации методики в виде таблице 7.

Таблица 7 – Диапазоны измерений, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0,95$

Определяемый показатель	Диапазон определений, 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 , %
кремний	От 0,01 до 0,5 вкл.	6	7	14
	От 0,5 до 100 вкл.	4	5	10

Приписанная характеристика погрешности методики для малых концентраций кремния составляет 14% отн. Норма погрешности в соответствии с ГОСТ 27384-2002 «Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств» для норматива качества воды (ПДК), равного 10 мг/дм³ для природных вод составляет 30% отн., а для питьевых вод – 20% отн. Следовательно, разработанная методика удовлетворяет требованиям ГОСТ 27384-2002 и для природных, и для питьевых вод.

Приложение 2

Федеральное бюджетное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методика (метод) измерений
МУ 08-47/321

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ КРЕМНИЯ

В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Аттестована
Аккредитованной метрологической
службой Томского политехнического
университета

Регистрационный номер
в Информационном фонде
по обеспечению единства
измерений

Томск
2012

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА: Федеральным бюджетным государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования (ФБГОУ ВПО) «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

ИСПОЛНИТЕЛЬ: ФБГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, тел/факс (3822) 41-90-68

Руководитель организации-разработчика: проректор-директор ИПР ТПУ Дмитриев А.Ю.

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА: Аккредитованной метрологической службой ФБГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
полное наименование юридического лица или индивидуального предпринимателя, аттестовавшего методику (метод) измерений

Аттестат аккредитации № РОСС RU 01.00143 от 03.04.2008 г.
действителен до 03.04.2013 г.

Свидетельство об аттестации методики измерений № 08-47/321-01.00143.2012
от « 10 » декабря 2012 г.
номер свидетельства и дата его оформления

630050, г.Томск, пр.Ленина, 30, ТПУ, тел/факс (3822)56-38-60
почтовый адрес юридического лица или индивидуального предпринимателя, аттестовавшего методику (метод) измерений

Руководитель юридического лица, аттестовавшего методику измерений:
проректор по научной работе и инновациям Пестряков Алексей Николаевич

1 Область применения

Настоящая методика (метод) предназначена для измерений массовой концентрации кремния в пробах природных: поверхностных и подземных вод (с минерализацией от 0,01 до 100 г/дм³), в пробах питьевых вод централизованного и нецентрализованного водоснабжения и в пробах бутилированных питьевых вод методом атомной абсорбции.

Методика предназначена для измерения растворенных и/или валовых форм кремния в зависимости от выбранного способа пробоподготовки.

Диапазон определяемых концентраций кремния в пробах воды составляет от 0,01 до 100 мг/дм³.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике измерений использованы ссылки на следующие документы по стандартизации:

ГОСТ 12.0.004-90 Система стандартов безопасности труда. Организация обучения безопасности труда. Общие требования

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 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 20292-74 Приборы мерные лабораторные стеклянные. Бюретки, пипетки. Технические условия.

ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Общие технические условия

ГОСТ 24104-2001 Весы лабораторный. Общие технические требования

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

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

ГОСТ 29228-91 (ИСО 835-2-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установленного времени ожидания

ГОСТ Р ИСО 5725-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений

ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб

РМГ 60-2003 ГСИ. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке

РМГ 76-2004 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

3 Характеристики показателей точности измерений

3.1. При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с данной методикой измерений, пределы погрешности (и ее составляющих) результатов измерений массовых концентраций кремния для всего диапазона измеряемых концентраций при доверительной вероятности $P=0,95$ не превышают значений, приведенных в таблице 1.

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

Диапазоны измерений массовой концентрации кремния, мг/дм ³	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратич еское отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (относительное среднеквадратическ ое отклонение воспроизводимости , , %	Показатель точности (границы относительной погрешности при вероятности $P=0.95$), δ^1 , %
От 0,01 до 0,50 включ.	6	7	14
Св. 0,50 до 100 включ.	4	5	10
Соответствует расширенной относительной неопределенности с коэффициентом охвата $k=2$			

3.2. Значения показателей точности методики используют для:

- оформления результатов анализа, выдаваемых лабораторией;
- оценки деятельности лабораторий на качество проведения испытаний;
- оценки возможности использования результатов измерений при реализации методики измерений в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, реактивы и материалы

При проведении количественного химического анализа применяют следующие средства измерений: вспомогательное оборудование, посуду, материалы и реактивы:

4.1 Средства измерений и вспомогательные устройства

4.1.1. Атомно-абсорбционный спектрометр МГА-915 [1] или аналогичный того же класса с программным обеспечением.

4.1.2 Дозаторы пипеточные ДПВ-1, ДПВ-8, ДПФ-1 [2].

4.1.3 Аквадистиллятор ДЭ-10 лабораторный [3].

4.2 Стандартные образцы

Стандартные образцы (МСО или ГСО) состава раствора ионов кремния с аттестованным значением концентрации 1 г/дм^3 (1000 мг/дм^3).

4.3 Посуда и материалы

4.3.1 Колбы мерные 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-250-2, 2-500-2 по ГОСТ 1770.

4.3.2 Пипетки градуированные 2-го класса точности вместимостью 1, 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227.

4.3.3 Фильтры обеззоленные «Синяя лента» [5].

4.3.4 Фильтры мембранные «Владипор» МФАС-Б, размер пор от 0,05 до 0,45 мкм [6].

4.3.5 Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

4.4 Реактивы

4.4.1 Вода бидистиллированная или деионизированная.

4.4.2 Кислота азотная марки, ос.ч. по ГОСТ 11125.

4.4.3 Кислота соляная, ос.ч. по ГОСТ 14261.

4.4.4 Нират палладия, фирма «Merck».

5 Методика измерений

Методика применима для анализа природных поверхностных и подземных вод (с минерализацией от 0,01 до 100 г/дм³), а также питьевых (включая бутилированные) вод на содержание кремния методом атомной абсорбции.

Метод атомной абсорбции основан на измерении резонансного поглощения света, который возникает при его прохождении через слой атомного пара в графитовой кювете атомно-абсорбционного спектрометра.

Содержание кремния определяется величиной интегрального аналитического сигнала, величина которого рассчитывается по предварительно установленной градуировочной характеристике.

Если содержание кремния в пробе анализируемой воды превышает 10 мг/дм³, то рекомендуется проводить разбавление исходной пробы дистиллированной (деионизированной) водой.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) кремния согласно [4] в питьевых водах составляет 10 мг/дм³.

6 Отбор и хранение проб

Для определения массовой концентрации кремния в пробах воды по данной методике отбор проб проводят в соответствии с ГОСТ Р 51592. Объем пробы воды должен быть не менее 50 см³.

Пробы отбирают в чистые полиэтиленовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

При определении растворенных форм кремния пробы фильтруют на месте отбора через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Срок хранения пробы в посуде из политилена, полипропилена или фторопласта – 1 неделя.

7 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении измерений нужно соблюдать правила техники безопасности при работе с химическими реактивами, соответствующие ГОСТ 12.1.007, требования электробезопасности при работе с электроустановками, соответствующие ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на измерительные приборы.

Помещение должно соответствовать требованиям пожаробезопасности, соответствующие ГОСТ 12.1.004 и иметь средства пожаротушения, соответствующие ГОСТ 12.4.009. Содержание вредных веществ в воздухе не должно превышать допустимых значений, соответствующие ГОСТ 12.1.005. Организация обучения работающих безопасности труда, соответствующие ГОСТ 12.0.004.

8 Требования к квалификации оператора

К выполнению измерений допускаются лица, имеющие квалификацию инженера-химика, техника-химика или лаборанта технического (химического) анализа, прошедшие инструктаж по технике безопасности, изучившие данную Методику и освоившие технику работы на используемом в Методике оборудовании и средствах измерений.

Оператор должен быть ознакомлен со специфическими свойствами и действием на организм человека вредных веществ, применяемых в данной Методике и входящих в состав анализируемых объектов.

9 Условия измерений

При выполнении измерений должны быть соблюдены следующие условия:

температура окружающей среды $(25 \pm 10)^0 \text{ C};$

относительная влажность воздуха	(65± 15) %;
атмосферное давление	(760± 60) мм рт.ст или (1,01± 0,08) 10 ⁵ Па;
напряжение сети	(220± 11) В.

10 Подготовка к выполнению измерений

При подготовке к выполнению измерений проводят следующие работы:

10.1 Подготовка лабораторной посуды

Новую и загрязненную лабораторную стеклянную посуду, пипетки, колбы, воронки промывают раствором азотной кислоты 1:1 и многократно дистиллированной, а затем деионизированной водой.

10.2 Приготовление растворов

10.2.1 Приготовление рабочего раствора кремния массовой концентрации 100 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ помещают при помощи пипетки 5,0 см³ стандартного образца (ГСО или МСО) состава раствора ионов кремния с аттестованным значением концентрации 1 г/дм³ (1000 мг/дм³), доводят до метки бидистиллированной или деионизированной водой и перемешивают.

Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой, полипропиленовой посуде в течение трех месяцев.

10.2.2 Приготовление рабочего раствора кремния массовой концентрации 1 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают при помощи пипетки 1 см³ рабочего раствора ионов кремния массовой концентрации 100 мг/дм³, приготовленного по п.10.2.1

доводят до метки бидистиллированной или деионизированной водой и перемешивают.

Раствор устойчив при хранении в полиэтиленовой, полипропиленовой посуде в течение одной недели.

10.2.3 Приготовление градуировочного раствора кремния массовой концентрации 100 мкг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают при помощи пипетки 10 см³ рабочего раствора иона кремния массовой концентрации 1 мг/дм³, приготовленного по п.10.2.2, доводят до метки бидистиллированной или деионизированной водой и перемешивают. Раствор используют свежеприготовленным.

10.2.4 Раствор нитрата палладия, массовая концентрация 0,5 г/дм³

В мерную колбу (25 см³) помещают 1,25 см³ раствора исходного реактива и доводят до метки бидистиллированной водой. Срок хранения – 6 месяцев в закрытом сосуде из полиэтилена.

10.3 Подготовка приборов к работе

Средства измерений (спектрометр атомно-абсорбционный МГА-915 или аналогичный ему) готовят к работе в соответствии с инструкциями по их эксплуатации.

Процедура анализа включает в себя следующие стадии:

1. Отжиг графитовой кюветы;
2. Проверка стабильности градуировочной характеристики;
3. Анализ пробы.

10.4 Градуировка спектрометра

10.4.1 Подготовка графитовой кюветы

Перед началом выполнения любого измерения необходимо провести «холостую атомизацию»: произвести процедуру процесса атомизации при выбранных параметрах измерения без введения исследуемого образца в

графитовую кювету атомизатора. Данная процедура применяется для того, чтобы убедиться в отсутствии загрязнения в графитовой кювете, а при его наличии - устранить его. Для устранения загрязнений возможно неоднократное проведение процедуры «холостой атомизации».

Кювету считают чистой, если значения аналитического сигнала не превышают 0,007.

10.4.2 Построение градуировочной зависимости

Градуировочная характеристика спектрометра представляет собой зависимость аналитического сигнала от массы кремния. В графитовую кювету атомизатора, подготовленную по п.10.4.1, вводят последовательно дозатором 10, 20, 40 мм³ градуировочного раствора ионов кремния, приготовленного в соответствии с п.10.2.3. Использовать параметры проведения различных стадий процесса атомизации для кремния, приведенные в таблице 2.

Таблица 2 – Рекомендуемые параметры проведения различных стадий процесса атомизации для кремния при градуировке и при анализе проб

Элемент	Длина волны, нм	Сушка		Пиролиз 1		Пиролиз 2		Атомизация		Очистка	
		Время, с	Температура, °C	Время, с	Температура, °C	Время, с	Температура, °C	Время, с	Температура, °C	Время, с	Температура, °C
Si	251,6	30	120	20	700	5	1550	2	2610	2	2700

Градуировочную характеристику необходимо проводить каждый раз перед началом работы.

В качестве образца для контроля используют раствор кремния с массовой концентрацией 100 мкг/дм³. Допускается использование растворов

других концентраций при условии, что масса элемента в дозируемом объеме соответствует диапазону градуировочной характеристики.

10.5 Подготовка проб

10.5.1 Одновременно подготавливают две аликвотные и одну резервную порции пробы. Проводят измерения согласно п. 11

10.5.2 Подготовка холостой пробы

Холостую пробу (бидистиллированную или деионизированную воду) готовят и анализируют одновременно с каждой партией рабочих проб при определении содержания кремния.

11 Выполнение измерений

Выполнение измерения осуществляется в соответствии с руководством по эксплуатации спектрометра. Анализ пробы следует начинать с предварительного отжига кюветы по 10.4.1. Измерение рекомендуется начинать с ввода в графитовую кювету 10 мм³ анализируемой пробы. В зависимости от полученной величины аналитического сигнала поступают следующим образом:

- увеличивают дозируемый объем пробы, если величина сигнала мала;
- разбавляют пробу от 2 до 100 раз в случае, если аналитический сигнал кремния превышает величину последней градуировочной точки. Пробу разбавляют таким образом, чтобы сигнал от разбавленной пробы при дозировании от 10 до 40 мм³ соответствовал примерно середине диапазона градуировочной характеристики.

Коэффициент разбавления (Q) вычисляют по формуле:

$$Q = V_k/V_a, \quad (1)$$

где V_k – объем разбавленной пробы, см³;

V_a – аликвотная порция исходной пробы, взятая для разбавления, см³.

Выбранный объем подготовленной пробы (исходной или разбавленной) дозируют в графитовую кювету не менее трех раз и измеряют величины аналитических сигналов, по которым используя предварительно построенную градуировочную зависимость по 10.4.2 определяется массовая концентрация ($C_{пр}$) кремния. При работе с пробами сложного состава используют 35мкл паллалиевого модификатора с концентрацией 0,5 г/дм³, которые вводят в графитовую кювету одновременно с пробой. При помощи программного обеспечения находят среднее арифметическое значение полученной концентрации, рассчитывают относительное среднее квадратическое отклонение результатов измерений (далее – СКО).

Если относительное СКО не превышает 4%, то результаты измерений признают достоверными.

12 Обработка результатов измерений

12.1 Расчет массовой концентрации кремния

Массовую концентрацию кремния, мг/дм³, в пробе рассчитывают по прилагаемой к спектрометру программе для двух параллельных анализируемых проб.

Массовую концентрацию кремния в пробе (X , мг/дм³) вычисляют по формуле:

$$X = (C_{пр}) \times Q \quad (2)$$

где $C_{пр}$ - массовая концентрация кремния в анализируемой пробе по п.11, мг/дм³;

Q - коэффициент разбавления, вычисленный по формуле (1). Если пробу не разбавляли, то $Q = 1$.

12.2 Проверка приемлемости результатов измерений

12.2.1 Полученные результаты параллельных определений анализируемой пробы проверяют на их приемлемость. Значение предела повторяемости для двух результатов параллельных определений приведены в таблице 3. Расхождение между полученными результатами двух параллельных определений анализируемых проб не должно превышать r (предела повторяемости).

Таблица 3 - Диапазоны измерений, значения пределов повторяемости и критической разности при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазоны измерений массовой концентрации кремния, мг/дм ³	Предел повторяемости (абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами параллельных определений), мг/дм ³	Критическая разность (для трех результатов параллельных определений), $CR_{(3)}$, мг/дм ³
От 0,01 до 0,50 включ.	$0,17 \cdot \bar{X}$	$0,20 \cdot \bar{X}$
Св. 0,50 до 100 включ	$0,11 \cdot \bar{X}$	$0,13 \cdot \bar{X}$
\bar{X} - среднее арифметическое значение результатов параллельных определений		

Результаты считают приемлемыми при выполнении условия $|X_1 - X_2| \leq r$.

Абсолютное значение предела повторяемости рассчитывается для среднеарифметического значения результатов двух параллельных определений

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad (3)$$

по выражению, приведенному в таблице 3.

Значение \bar{X} принимается за результат измерения массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды только при выполнении данного условия.

13 Оформление результатов измерений

13.1 Результаты измерений записываются в рабочий журнал.

13.2 Результат измерения в протоколах, выдаваемых лабораторией, представляют в следующих видах:

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

$$\text{или } (\bar{X} \pm \Delta_{\text{Л}}), \text{ мг/дм}^3, P=0,95, \text{ при условии } \Delta_{\text{Л}} \leq \Delta,$$

где \bar{X} – результат измерения, полученный в соответствии с настоящим документом на методику измерений;

$\pm\Delta_{\text{Л}}$ – значения характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории;

$\pm\Delta$ – значения характеристики погрешности настоящей методики измерений, которые рассчитываются по формуле

$$\Delta = 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X}, \quad (4)$$

где относительное значение показателя точности (характеристики погрешности - δ) методики приведено в таблице 1.

Библиография

- [1] ТУ 4434-915-20506233-98. Спектрометры атомно-абсорбционные. Технические условия.
- [2] ТУ 9452-001-33189998-95. Дозаторы пипеточные ДПВ-1, ДПВ-8.
- [3] ТУ 64-1-308-84 Аквадистиллятор ДЭ-10. Технические условия.
- [4] Санитарные правила и нормы. Сан П и Н 2.1.4.1074 – 01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. – М.: Минздрав России, 2002.
- [5] ТУ 6-09-1678-86 Фильтры обеззоленные «Синяя лента».
- [6] ТУ 6-55-221-1029-89 Фильтры мембранные «Владипор» размером пор 0,05-0,45 мкм.