

---

**МИНИСТЕРСТВО ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ЭКОЛОГИИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды  
(Росгидромет)**

---

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РД**  
**52.10.744–**  
**2020**

---

**МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КРЕМНИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ**  
**Методика измерений фотометрическим методом**  
**в виде синей формы молибдодкремниевой кислоты**

Москва

2020

## Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Федеральным государственным бюджетным учреждением «Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)

2 РАЗРАБОТЧИКИ И.В. Архипова, Е.Н. Ктиторова, Ю.С. Лукьянов, А.Ф. Алюкаева

3 СОГЛАСОВАН:

- с Управлением мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды (УМСЗ) Росгидромета 25.11.2020;

- с Федеральным государственным бюджетным учреждением «Научно-производственное объединение «Тайфун» (ФГБУ «НПО «Тайфун») 19.11.2020

4 УТВЕРЖДЕН руководителем Росгидромета 25.11.2020.

ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ приказом Росгидромета от 10.12.2020 №549

5 АТТЕСТОВАНА Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической службы» (ФГУП «ВНИИМС»).

Свидетельство об аттестации методики измерений №103-203/RA.RU.311787-2016/2019 от 17.12.2019, регистрационный код по Федеральному реестру ФР.1.31.2019.35860

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН головной организацией по стандартизации Росгидромета ФГБУ «НПО «Тайфун» 01.12.2020.

ОБОЗНАЧЕНИЕ РУКОВОДЯЩЕГО ДОКУМЕНТА

РД 52.10.744–2020

ВЗАМЕН РД 52.10.744–2010 «Массовая концентрация кремния в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом в виде синей формы молибдодокремниевой кислоты»

7 СРОК ПЕРВОЙ ПРОВЕРКИ 2030 год.

ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕРКИ 10 лет

## Содержание

1	Область применения.....	1
2	Нормативные ссылки .....	1
3	Требования к показателям точности измерений .....	3
4	Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам, материалам .....	4
5	Метод измерений .....	6
6	Требования безопасности, охраны окружающей среды .....	7
7	Требования к квалификации операторов .....	7
8	Условия выполнения измерений .....	7
9	Подготовка к выполнению измерений.....	8
	9.1 Отбор и хранение проб .....	8
	9.2 Приготовление растворов и реактивов .....	8
	9.3 Приготовление градуировочных растворов.....	10
10	Установление градуировочных зависимостей.....	10
11	Контроль стабильности градуировочной характеристики.....	12
12	Порядок выполнения измерений.....	13
13	Обработка и оформление результатов измерений.....	14
14	Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории .....	15
	Библиография.....	18

## Введение

Кремний – один из самых широко распространенных элементов земной коры. Кремний попадает в гидросферу из-за эрозии пород на суше. Реки несут его к морю и в растворимой форме, и в виде взвешенных в воде минеральных частиц. Однако по большей части в океанской воде концентрация силикатов очень мала. Биологические процессы удерживают концентрацию кремния на низком уровне. Диатомовые водоросли и другие группы морских организмов поглощают силикаты из воды и преобразуют большую их часть в скелетные материалы. Диатомовые водоросли – главные потребители силикатов в океане, вслед за ними идут губки и различные представители простейших. Скелеты мертвых диатомовых водорослей погружаются с поверхности на глубину океана, где постепенно распадаются. Силикаты, растворенные в океанских глубинах, возвращаются к поверхности в областях с восходящими течениями.

Сведения о содержании кремния позволяют судить об изменениях в режиме вод морей и океанов, особенно в акваториях, обогащенных речным стоком, так как в речных водах концентрация кремния выше, чем в морских. В морских водах содержание кремния колеблется обычно от 0,05 до 3,00 мг/дм<sup>3</sup>.

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

Растворённые формы кремния представлены, главным образом, кремниевой кислотой, продуктами её диссоциации и ассоциации, а также кремнийорганическими соединениями

# РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

---

## МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ КРЕМНИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

### Методика измерений фотометрическим методом в виде синей формы молибдкремниевой кислоты

---

Дата введения – 2021–02–22

#### 1 Область применения

Настоящий руководящий документ устанавливает методику измерений (далее – методика) массовой концентрации силикатов (в основном мономерно-димерных форм) в пробах морской воды в диапазоне от 10 до 1200 мкг/дм<sup>3</sup> в пересчете на кремний фотометрическим методом в виде синей формы молибдкремниевой кислоты.

При анализе проб воды с массовой концентрацией кремния, превышающей 1200 мкг/дм<sup>3</sup>, допускается выполнение измерений после соответствующего разбавления пробы.

Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих наблюдения за состоянием и загрязнением морской воды.

#### 2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие стандарты:

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

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

ГОСТ 17.1.3.08–82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод

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

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

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

ГОСТ 3765–78 Реактивы. Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4204–77 (СТ СЭВ 3856-82) Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 22180–76 Реактивы. Кислота щавелевая. Технические условия

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

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

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения

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

ГОСТ Р 53228–2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

**П р и м е ч а н и е** – При пользовании настоящим руководящим документом целесообразно проверять действие ссылочных документов:

- стандартов – в информационной системе общего пользования – на официальном сайте федерального органа исполнительной власти в сфере стандартизации в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячно издаваемого информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год.

Если ссылочный нормативный документ заменён (изменён), то при пользовании настоящим руководящим документом следует руководствоваться заменённым (изменённым) нормативным документом. Если ссылочный нормативный документ отменён без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

### **3 Требования к показателям точности измерений**

3.1 При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений, характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице 1.

3.2 При выполнении измерений в разбавленных пробах погрешность измерения не превышает величины  $\Delta_p$ , вычисляемой по формуле:

$$\Delta_p = \Delta \cdot \eta, \quad (1)$$

где  $\Delta$  – значение границ абсолютной погрешности измерений массовой концентрации кремния в разбавленной пробе по таблице 1, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\eta$  – степень разбавления.

Расчет величины степени разбавления  $\eta$  производится по формуле

$$\eta = 100 / V, \quad (2)$$

где  $V$  – аликвота пробы, взятая для выполнения измерений, см<sup>3</sup>.

Т а б л и ц а 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих

Диапазон измерений массовой концентрации кремния, $X$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Среднее квадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости $P=0,95$ , $r$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Среднее квадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости $P=0,95$ , $R$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Границы абсолютной погрешности $P=0,95$ , $\pm \Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup>
От 10,00 до 1200,00 включ.	$0,01X + 0,32$	$0,03X + 0,90$	$0,02X + 0,84$	$0,06X + 2,33$	$0,04X + 1,65$

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

4.1 При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и вспомогательные устройства:

- спектрофотометр любого типа, работающий на длине волны 810 нм, с пределом абсолютной допускаемой погрешности коэффициента пропускания не более 1 %, с кюветами длиной 50 мм;

- весы лабораторные по ГОСТ Р 53228, высокого (II) класса точности с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более  $\pm 0,05$  г;

- государственный стандартный образец состава водных растворов ионов кремния ГСО 8212–2002 (далее ГСО);

- пипетки градуированные 2-го класса точности, исполнения 2, вместимостью: 1 см<sup>3</sup> – 2 шт., 2 см<sup>3</sup> – 3 шт., 5 см<sup>3</sup> – 1 шт., 10 см<sup>3</sup> – 1 шт. по ГОСТ 29227;

- колбы мерные не ниже 2-го класса точности исполнения 2 или 2а, вместимостью: 250 см<sup>3</sup> – 1 шт., 100 см<sup>3</sup> – 2 шт., 1000 см<sup>3</sup> – 1 шт. по ГОСТ 1770;

- колбы мерные полипропиленовые вместимостью 50 см<sup>3</sup> – 7 шт. [1];

- колбы конические или стаканы полипропиленовые вместимостью: 100 см<sup>3</sup> [1];

- цилиндры мерные 2-го класса точности, исполнения 1 или 3 вместимостью: 500 см<sup>3</sup> – 1 шт., 250 см<sup>3</sup> – 2 шт., 100 см<sup>3</sup> – 2 шт., 50 см<sup>3</sup> – 1 шт. по ГОСТ 1770;

- стаканы В-1, ТХС, исполнения 2 вместимостью 400 см<sup>3</sup> – 3 шт. по ГОСТ 25336;

- стаканчики для взвешивания (бюксы) типа СВ–19/9 по ГОСТ 25336;

- воронка Бюхнера № 1 или № 2 по ГОСТ 9147;

- воронки лабораторные тип В, диаметром 75 мм, по ГОСТ 25336;

- палочка стеклянная;
- аквадистиллятор ДЭ-4-02 [2];
- печь муфельная любого типа;
- холодильник бытовой;
- шкаф сушильный общелабораторного назначения.

П р и м е ч а н и е – Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

- оксид алюминия для хроматографии [3];
- аммоний молибденовокислый 4-водный (молибдат аммония), х. ч. по ГОСТ 3765;
- кислота щавелевая, х. ч. по ГОСТ 22180,
- кислота серная, х.ч. по ГОСТ 4204;
- кислота аскорбиновая, фармакопейная по ФС 42-2668-95;
- вода дистиллированная по ГОСТ 6709;
- фильтры бумажные обеззоленные, «белая лента» по [4].

П р и м е ч а н и е – Допускается использование реактивов и материалов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.2.

## 5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации кремния фотометрическим методом основано на взаимодействии мономерно-димерных форм кремния с молибдатом аммония в кислой среде с образованием кремнемолибденового комплекса, который при восстановлении аскорбиновой кислотой образует окрашенную в синий цвет форму. Максимум в спектре поглощения

образовавшегося соединения наблюдается при длине волны 810 нм [5].

## **6 Требования безопасности, охраны окружающей среды**

6.1 При выполнении измерений кремния в пробах морских вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и в правилах [6].

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

6.3 Массовая концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

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

## **7 Требования к квалификации операторов**

К выполнению измерений и обработке их результатов допускают лиц со специальным профессиональным образованием, освоившие методику, со стажем работы в лаборатории не менее 6 мес.

## **8 Условия выполнения измерений**

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха, °С .....22±5;

- атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.) .....от 84,0 до106,7  
(от 630 до 800);
- влажность воздуха при температуре 25 °С, не более, %...80;
- напряжение в сети, В.....220±10;
- частота переменного тока в сети питания, Гц.....50±0,2.

## **9 Подготовка к выполнению измерений**

### **9.1 Отбор и хранение проб**

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05, ГОСТ 17.1.3.08 и ГОСТ 31861. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

Пробу отбирают в полиэтиленовую или полипропиленовую посуду вместимостью 250 см<sup>3</sup> после двукратного ополаскивания морской водой склянки и пробки.

Определение кремния необходимо производить не позже 12 ч после отбора проб.

При температуре от 3 °С до 5 °С допускается хранение проб от 5 до 7 сут. Более длительное хранение возможно при замораживании проб до температуры минус 18 °С. Замороженные пробы после размораживания должны до анализа не менее 10 ч находиться при комнатной температуре. Подкисление проб с целью консервации недопустимо.

### **9.2 Приготовление растворов и реактивов**

#### **9.2.1 Получение «бескремниевой» морской воды**

Растворы и реактивы для определения кремния готовят на свежеприготовленной дистиллированной воде, образцы для градуировки на «бескремниевой» морской воде. «Бескремниевую»

воду получают путем пропускания морской воды через адсорбер с прокаленным оксидом алюминия.

Для этого оксид алюминия прокаливают в сушильном шкафу при температуре от 600 °С до 700 °С в течение часа. Прокаленный оксид алюминия помещают в воронку Бюхнера слоем около 10 см и по каплям пропускают поверхностную морскую воду с соленостью, отличающейся от солености пробы не более чем на 2,5 ‰. «Бескремниевую» воду хранят в плотно закрытой полиэтиленовой или полипропиленовой посуде.

Оксид алюминия следует заменять после пропускания через него от 10 до 15 дм<sup>3</sup> морской воды.

#### **9.2.2 Раствор серной кислоты**

В мерной колбе вместимостью 1000 см<sup>3</sup> к 400 см<sup>3</sup> свежеприготовленной дистиллированной воды осторожно приливают 200 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и перемешивают. После охлаждения объем раствора доводят до метки. Хранят в толстостенной, полиэтиленовой посуде.

#### **9.2.3 Раствор молибдата аммония**

Для получения раствора 49,5 г молибдата аммония растворяют в 250 см<sup>3</sup> свежеприготовленной дистиллированной воды. Если соль растворяется медленно, раствор можно слегка подогреть. При необходимости раствор фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Хранят в полиэтиленовой посуде в холодильнике не более 1 мес.

#### **9.2.4 Смешанный реактив**

Для приготовления смешанного реактива к 100 см<sup>3</sup> раствора молибдата аммония добавляют 100 см<sup>3</sup> раствора серной кислоты по 10.1.2 и тщательно перемешивают. Хранят в холодильнике в полиэтиленовой посуде в течение 3 мес.

### **9.2.5 Раствор щавелевой кислоты**

Раствор щавелевой кислоты получают растворением 6,3 г щавелевой кислоты в свежеприготовленной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Раствор готовят в день употребления.

### **9.2.6 Раствор аскорбиновой кислоты**

Раствор аскорбиновой кислоты готовят растворением 4,4 г аскорбиновой кислоты в свежеприготовленной дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 см<sup>3</sup>. Раствор используют в день приготовления, либо хранят в холодильнике не более 5 сут.

## **9.3 Приготовление градуировочных растворов**

Градуировочный раствор готовят из стандартного образца (ГСО) с массовой концентрацией кремния 1,00 мг/см<sup>3</sup>.

Отбирают 1,0 см<sup>3</sup> образца с помощью пипетки вместимостью 1 см<sup>3</sup> и переносят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>. Доводят объем в колбе до метки свежеприготовленной дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация кремния в градуировочном растворе составляет 10,0 мг/дм<sup>3</sup>. Раствор переносят в полиэтиленовую (полипропиленовую) посуду и хранят плотно закрытым не более 3 мес.

## **10 Установление градуировочных зависимостей**

10.1 Для приготовления образцов для градуировки используют «бескремниевую» морскую воду, полученную в соответствии с 9.2.1, с соленостью, отличающуюся от солености пробы не более чем на 2,5 ‰.

В мерные полипропиленовые колбы вместимостью 50 см<sup>3</sup> градуированными пипетками вместимостью 1, 5 и 10 см<sup>3</sup> вносят 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 см<sup>3</sup> градуировочного раствора с массовой концентрацией кремния 10,0 мг/дм<sup>3</sup>, доводят объём растворов до меток «бескремниевой» морской водой и тщательно перемешивают. Массовые концентрации кремния в полученных образцах равны соответственно 0; 100; 200; 400; 600; 800; 1200 мкг/дм<sup>3</sup>.

При отсутствии «бескремниевой» морской воды допустимо приготовление градуировочных растворов на свежеприготовленной дистиллированной воде. В этом случае при вычислении результатов измерений вводят солевую поправку в соответствии с 13.2.

Каждый образец для градуировки готовят в тройной повторности.

10.2 Для установления градуировочной характеристики содержимое каждой колбы переносят в полипропиленовые конические колбы или стаканы вместимостью 100 см<sup>3</sup> прибавляют 1,4 см<sup>3</sup> смешанного реактива, перемешивают и оставляют стоять 10 мин. По истечении этого времени к образцам добавляют 1,4 см<sup>3</sup> раствора щавелевой кислоты и сразу же 1,4 см<sup>3</sup> раствора аскорбиновой кислоты. Раствор хорошо перемешивают и оставляют на 30 мин для развития окраски.

Через 30 мин после добавления реактивов измеряют оптическую плотность растворов на спектрофотометре в кюветах 50 мм при длине волны 810 нм относительно «бескремниевой» морской или свежеприготовленной дистиллированной воды, на которой готовились образцы для градуировки.

Значение оптической плотности холостого опыта (раствора, не содержащего добавок кремния) вычитают из оптической плотности растворов, содержащих кремний.

## 11 Контроль стабильности градуировочной характеристики

11.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят каждый раз перед выполнением измерений массовой концентрации кремния в серии проб. Средствами контроля являются образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.1 (не менее трех образцов).

11.2 Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующего условия

$$|X - C| \leq \sigma_R, \quad (3)$$

где  $X$  – результат контрольного измерения массовой концентрации кремния в образце, мкг/дм<sup>3</sup>;

$C$  – расчетное значение массовой концентрации кремния в образце, полученное при приготовлении градуировочных растворов из ГСО, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\sigma_R$  – показатель воспроизводимости, значение которого приведено в таблице 1, мкг/дм<sup>3</sup>.

Если условие (3) не выполняется для одного образца для градуировки, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия (3) выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (3), устанавливают новую градуировочную зависимость.

11.3 Разность между результатом измерения  $X$  и расчетным значением массовой концентрации кремния в образце  $C$ , полученное при приготовлении градуировочных растворов из ГСО, должна иметь как положительное, так и отрицательное значение. Если все значения имеют один знак – это свидетельствует о наличии систематической ошибки. В этом случае также требуется установить новые градуировочные зависимости.

## 12 Порядок выполнения измерений

Мерным цилиндром вместимостью  $50 \text{ см}^3$  отмеривают две аликвоты тщательно перемешанной пробы морской воды объемом  $50 \text{ см}^3$  в полипропиленовые колбы или стаканы вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , затем к пробе прибавляют  $1,4 \text{ см}^3$  смешанного реактива, перемешивают и оставляют стоять 10 мин.

По истечении этого времени к пробе добавляют  $1,4 \text{ см}^3$  раствора щавелевой кислоты и сразу же  $1,4 \text{ см}^3$  раствора аскорбиновой кислоты. Раствор хорошо перемешивают и оставляют на 30 мин для развития окраски.

Через 30 мин после добавления реактивов измеряют оптическую плотность пробы морской воды на спектрофотометре в кюветах 50 мм при длине волны 810 нм относительно исследуемой морской воды без реактивов.

Одновременно выполняют два параллельных измерения оптической плотности холостых проб, в качестве которых используют  $50 \text{ см}^3$  воды, которая применялась для приготовления образцов для градуировки.

### 13 Оформление и обработка результатов измерений

13.1 Вычисляют значение оптической плотности  $A_x$ , соответствующее концентрации кремния в пробе по формуле

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

где  $A$  – значение оптической плотности анализируемой пробы воды, полученное в ходе определения;

$A_1$  – среднее значение оптической плотности холостой пробы.

13.2 Если для приготовления образцов для градуировки применяли свежеприготовленную дистиллированную воду, то результат измерений оптической плотности  $A_x$  умножают на солевую поправку  $K_s$

$$K_s = 1 + 0,0028 \cdot S, \quad (5)$$

где  $S$  – соленость пробы, ‰.

По соответствующей градуировочной зависимости находят массовую концентрацию кремния в анализируемой пробе воды  $X$ , мкг/дм<sup>3</sup>, согласно полученному значению оптической плотности  $A_x$ .

13.3 За результат измерений массовой концентрации кремния в морской воде принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, если выполняется условие приемлемости:

$$|X_1 - X_2| \leq r, \quad (6)$$

где  $X_1$ ,  $X_2$  – значения двух параллельных определений массовой концентрации кремния, мкг/дм<sup>3</sup>;

$r$  – предел повторяемости, значение которого приведено в таблице 1, мкг/дм<sup>3</sup>.

Если условие (6) не выполняется, то проводят повторные измерения и проверку приемлемости результатов измерений в

условиях повторяемости согласно ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 (пункт 5.2.2).

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

$$\bar{X} \pm \Delta, \text{ мкг/дм}^3 (P = 0,95), \quad (7)$$

где  $\bar{X}$  – среднее арифметическое значение двух результатов измерений массовой концентрации кремния, для которых выполняется условие повторяемости в соответствии с 13.3, мкг/дм<sup>3</sup>;

$\pm \Delta$  – значение границ абсолютной погрешности измерений массовой концентрации кремния (см. таблицу 1), мкг/дм<sup>3</sup>.

Если пробы перед определением были разбавлены, результат измерения умножают на величину разбавления.

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения границ, в которых находится абсолютная погрешность измерений.

## **14 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории**

14.1 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях повторяемости, согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 (пункт 3.14), при  $P=0,95$  не должно превышать значения предела повторяемости  $r$ , приведенного в таблице 1.

Если абсолютная величина разности превышает значение предела повторяемости  $r$ , то выясняют причины превышения

предела повторяемости, устраняют их и повторяют выполнение измерений в соответствии с требованиями методики.

14.2 Расхождение между результатами двух единичных измерений, выполненных в условиях воспроизводимости, согласно ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 (пункт 3.18), при  $P=0,95$  не должно превышать значения предела воспроизводимости  $R$ , приведенного в таблице 1.

При превышении предела воспроизводимости, необходимо выяснить, обусловлено ли расхождение в результатах различием в испытуемых пробах: пробы должны быть идентичными при их рассылке в лаборатории (или анализе в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности) оставаться идентичными во время транспортирования и на протяжении любых интервалов времени, которые могут предшествовать периоду фактического выполнения измерений. Для проверки приемлемости в условиях воспроизводимости каждая из лабораторий должна следовать процедурам, изложенным в ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002, (пункт 5.3.2).

14.3 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории осуществляют по ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (пункт 6.2.2), используя метод контроля стабильности стандартного (среднеквадратичного) отклонения повторяемости.

Периодичность контроля стабильности результатов измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

При неудовлетворительных результатах контроля, превышение предела действия или регулярное превышение предела предупреждения, выясняют причины этих отклонений, в том числе проводят смену реактивов, проверяют работу оператора.

В случае возникновения спорной ситуации следует руководствоваться положениями ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002 (пункты 5.3.3, 5.3.4).

## Библиография

- [1] Технические условия                      Лабораторная посуда                      из  
ТУ 229–018–23050963–99                      полимерных материалов
- [2] ТУ                      9452-007-33142130-                      Аквадистиллятор ДЭ-4-02  
2000
- [3] Технические условия                      Алюминий                      окись                      для  
ТУ 6–09–3916-75                      хроматографии                      квалификации  
чистый. Технические условия
- [4] Технические условия                      Фильтры обеззоленные (белая,  
ТУ 6–09–1678–86                      красная, синяя ленты)
- [5] Chemical methods for the use in marine environmental  
monitoring/IOC, Manuals and guides, N 12. – UNESCO, 1983
- [6] Правила по технике безопасности при производстве  
наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. – Л.:  
Гидрометеиздат, 1983

---

Ключевые слова: вода морская, массовая концентрация, кремний, методика измерений, фотометрический метод

---

**Лист регистрации изменений**

Порядковый номер изменения	Номер страницы				Номер регистрации изменения в ГОС, дата	Подпись	Дата	
	измененной	замененной	новой	аннулированной			внесения изменения	введения изменения

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ



## ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

119361, Москва, ул. Озерная, 46 Факс: 8 (495) 437 56 66 E-mail: office@vniimc.ru

ФГУП «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ  
МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ СЛУЖБЫ»

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 103-203/RA.RU311787-2016/2019

Методика измерений массовой концентрации кремния в морской воде  
наименование измеряемой величины  
фотометрическим методом в виде синей формы молибдодокремневой кислоты,  
объект, метод  
разработанная Федеральным государственным бюджетным учреждением  
«Государственный океанографический институт имени Н.Н. Зубова» (ФГБУ «ГОИН»)  
(119034, г. Москва, Кропоткинский пер., д. 6)  
и регламентированная в документе: «Массовая концентрация кремния в морской воде.  
Методика измерений фотометрическим методом в виде синей  
молибдодокремневой кислоты»,  
утвержденном в 2019 г. и содержащем 19 стр.,  
обозначение и наименование документа

аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 «Об  
 утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений,  
 референтных методик (методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения»,  
 ГОСТ Р 8.563-2009 «ГСИ. Методики (методы) измерений»

Аттестация осуществлена по результатам теоретических и экспериментальных  
вид работ: метрологическая экспертиза материалов по разработке методики измерений,  
исследований методики измерений  
теоретическое или экспериментальное исследование методики измерений, др. виды работ

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует  
 предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает основными  
 метрологическими характеристиками, приведенными на оборотной стороне настоящего  
 свидетельства.

Первый заместитель директора по науке

Ф.В. Бульгин

Начальник отдела 103  
«17» декабря 2019 г.

Б.М. Пашаев

МС16/12601

### Результаты метрологической аттестации

#### 1. Значения приписанных характеристик погрешности

Диапазон измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, пределов повторяемости и воспроизводимости и точности методики измерений представлены в таблице.

Таблица – Метрологические характеристики методики измерений

Диапазон измерений массовой концентрации кремния, X, мкг/дм <sup>3</sup>	Среднее квадратическое отклонение повторяемости $\sigma_r$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Предел повторяемости P=0,95, r, мкг/дм <sup>3</sup>	Среднее квадратическое отклонение воспроизводимости $\sigma_R$ , мкг/дм <sup>3</sup>	Предел воспроизводимости P=0,95, R, мкг/дм <sup>3</sup>	Границы абсолютной погрешности P=0,95, $\pm \Delta$ , мкг/дм <sup>3</sup>
От 10,00 до 1200,00 включ.	$0,01X + 0,32$	$0,03X + 0,90$	$0,02X + 0,84$	$0,06X + 2,33$	$0,04X + 1,65$

#### 2. Контроль точности результатов измерений

Контроль точности результатов измерений осуществляется в соответствии с разделом 15 методики измерений «Массовая концентрация кремния в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом в виде синей формы молибдокремневой кислоты».

Начальник отдела 103

Б.М. Пашаев

Главный научный сотрудник

Ю.Е. Лукашов

Научный сотрудник

А.С. Кузнецова