

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»  
Институт естественных наук и математики,  
Кафедра аналитической химии и химии окружающей среды

На правах рукописи

**Штин Татьяна Николаевна**

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ВОДЕ МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ИСТОЧНИКОМ  
НЕПРЕРЫВНОГО СПЕКТРА**

1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель

кандидат химических наук, доцент  
Неудачина Людмила Константиновна

Екатеринбург – 2022

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	14
1.1 Поведение кремния и его соединений в природе.....	14
1.2 Методы определения кремния и его соединений в воде и водных растворах.....	23
1.2.1 Визуально-колориметрический метод.....	30
1.2.2 Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии.....	31
1.2.3 Метод люминесцентной спектроскопии.....	33
1.2.4 Метод вольтамперометрии.....	34
1.2.5 Метод атомно-абсорбционной спектрометрии в режиме электротермической атомизации.....	35
1.2.6 Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.....	37
1.2.7 Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.....	38
1.3 Аналитическая химия кремнийорганических соединений в воде и водных растворах.....	39
1.4 Постановка задачи исследования.....	41
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	45
2.1 Используемая аппаратура.....	45
2.2 Методики приготовления растворов и подготовки лабораторной посуды.....	46
2.3 Методика выбора стандартных образцов при определении кремния спектральными методами.....	48
2.4 Методика фотометрического определения кремния.....	61
2.5 Методика изучения защитного покрытия на поверхности графитовой печи.....	62
2.6 Методики определения матричных компонентов в реальных пробах воды.....	62

2.6.1	Методика ИК-спектроскопического определения органического углерода.....	62
2.6.2	Методика определения жесткости воды (по кальцию и магнию) методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенным атомизатором.....	63
2.6.3	Химические методы определения макрокомпонентов в воде.....	64
2.6.3.1	Осадительное титрование.....	64
2.6.3.2	Гравиметрический метод.....	65
ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТРИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВОДЫ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ НИ-ВР-ЭТААС.....		
3.1	Экспериментальное обоснование представительности пробы воды для выбора параметров атомизации кремния в метода НИ-ВР-ЭТААС.....	66
3.2	Механизмы химического превращения матричных элементов в электротермических атомизаторах.....	74
ГЛАВА 4 ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СО СЛОЖНОЙ МАТРИЦЕЙ.....		
4.1	Термическая стабилизация кремния в графитовой печи.....	79
4.2	Влияние химических модификаторов на кривые пиролиза.....	82
4.3	Перманентные химические модификаторы.....	89
4.4	Устранение влияния мешающих компонентов пробы.....	94
4.4.1	Удаление хлорид-ионов из аналитического пространства графитовой печи.....	94
4.4.2	Предварительное химическое разделение компонентов пробы..	100
4.5	Влияние общей жесткости воды на определение кремния.....	103
4.6	Условия выделения полиорганосилоксанов из воды.....	110
ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В ВОДЕ.....		
		115

5.1 Критерии разработки методик.....	115
5.2 Условия выполнения измерений.....	115
5.3 Методика определения кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде.....	116
5.3.1 Оптимизация температурно-временных параметров атомно-абсорбционных измерений.....	116
5.3.2 Анализ реальных объектов.....	121
5.4 Методика определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде.....	128
5.4.1 Идентификация полимерных органических веществ в воде.....	128
5.4.2 Оптимизация температурно-временных параметров атомно-абсорбционных измерений.....	131
5.4.3 Апробация разработанной методики в анализе реальных объектов.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	142
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	147
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	150
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	179
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	231

## ВВЕДЕНИЕ

### **Актуальность темы исследования**

Контроль содержания кремния в воде имеет особое значение для зарубежных стран таких, как Америка, Англия, для Республики Грузии, Республики Армении и Республики Южной Осетии, а также для ряда субъектов Российской Федерации, например Республики Карелия, Республики Чувашия, Республики Татарстан, Уральского федерального округа, где концентрации кремния в питьевых источниках очень сильно варьируются и наблюдается дисбаланс содержания кремния и микроэлементов. На территории РФ постановлением главного государственного санитарного врача РФ от 28 января 2021 года № 2 установлена предельно допустимая концентрация кремния в воде. По санитарно-токсикологическому показателю кремний относится к высокоопасному веществу. Установлено, что избыточное поступление кремния в организм сопряжено с неблагоприятным влиянием на здоровье – нарушениями функций сердечно-сосудистой системы, дисбалансом фосфорно-кальциевого и липидного обмена, образованием камней в мочевых путях. Нерастворимые и не разлагаемые в воде частицы кремнийорганических полимеров, попав в организм, склонны накапливаться в жировых тканях и часто оказывают канцерогенное и мутагенное воздействие. Актуальность контроля за содержанием различных соединений кремния в водных объектах не вызывает сомнений.

В настоящее время для определения кремния в воде в рамках государственного регулирования на территории РФ используют методы атомно-эмиссионной спектromетрии с индуктивно-связанной плазмой и спектрофотометрии. Селективных методик КХА полиорганосилоксанов в воде на сегодняшний день в мире нет.

Появившиеся в настоящее время новые направления атомно-абсорбционного анализа позволяют определять кремний и его соединения методом НИ-ВР-ЭТААС. Приборная база этого метода позволяет

одновременно регистрировать аналитический сигнал атомного поглощения и фона, регистрировать спектральный интервал вокруг аналитической линии определяемого элемента и определять причины появления фона и особенности его учета или устранения, расширить диапазон градуировочной зависимости и снизить предел обнаружения, определять кремний в сложных матрицах и повысить точность анализа.

Возможности широкого применения данного метода ограничиваются в первую очередь, недостаточной методической проработкой. Поэтому методическое развитие метода НИ-ВР-ЭТААС является важной задачей современной аналитической химии.

### **Степень научной разработанности темы**

Анализ литературных данных показывает, что в настоящее время существует ряд методов определения кремния в воде и водных растворах от классических физико-химических, например, определение кремния в виде молибдодокремниевой гетерополикислоты, до современных инструментальных, включая метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Однако сравнение стандартизованных методов определения кремния в воде и в водных растворах с методами, опубликованными в научных журналах, демонстрирует, что очень часто надежному и точному определению аналита мешают другие компоненты, присутствующие в анализируемом образце. Определение кремния в водных растворах во многих случаях предлагают проводить из относительно простых однокомпонентных растворов, что делает невозможным перенос этих методик на анализ реальных проб питьевой, сточной, природной соленой и несоленой воды.

В публикациях зачастую не хватает подробных экспериментальных исследований влияния растворимых солей, в том числе ионов Ca (II) и Mg (II), определяющих общую жесткость водных растворов, на определение кремния в воде. Очень мало опубликовано работ, затрагивающих общую минерализацию пробы воды, ее солевой состав, при анализе Si (IV).

Вопрос присутствия и анализа полиорганосилоксанов в воде до настоящего времени не поднимался в отечественных и зарубежных научных изданиях.

Экспериментальные исследования, описывающие термохимическое поведение кремния в электротермических атомизаторах на разных стадиях температурно-временной программы нагрева для различных матриц водных растворов и разных типов химических модификаторов, на сегодняшний день не проводились. Между тем оптимизация температурно-временной программы нагрева атомизатора и химическая модификация водных растворов со сложной матрицей являются необходимыми для разработки методик определения кремния, содержащегося в различных формах, в воде питьевой, природной и сточной. Метод ЭТААС ранее был предложен для определения кремния в воде, но действия химических модификаторов по отношению к матричным компонентам пробы исследованы не были. Не проводилось изучение температурно-временного разделения очередности перехода компонентов реальных проб воды в парообразное состояние на стадии пиролиза, позволяющей устранить матричные помехи в методе ЭТААС. Методики определения кремния и его соединений методом НИ-ВР-ЭТААС отсутствуют.

**Целью диссертационной работы** является изучение влияния матричных компонентов, содержащихся в водных растворах физико-химическими методами, при КХА кремния и создание новых методик определения содержания растворенных и коллоидных форм кремния (в виде полиорганосилоксанов) в воде методом НИ-ВР-ЭТААС.

Для осуществления поставленной цели необходимо решить ряд **задач**:

1. Изучить влияние матричных компонентов стандартных образцов на вид градуировочной зависимости при атомизации кремния по резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм в методе НИ-ВР-ЭТААС.
2. Исследовать термохимическое поведение кремния в сложных матрицах, на примере рассмотрения реальной пробы воды минеральной методом НИ-ВР-ЭТААС.

3. Обосновать применение химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах.

4. Оценить влияние общей жесткости водных растворов на определение растворенных форм кремния методом ЭТААС.

5. Изучить возможность предварительного химического разделения матричных компонентов пробы воды и аналита при определении растворенных форм кремния.

6. Оценить и применить метод экстракции для концентрирования кремнийорганических соединений (полиорганосилоксанов) из водных растворов.

7. Разработать методики определения содержания растворенных и коллоидных форм кремния (в виде полиорганосилоксанов) в воде методом НИ-ВР-ЭТААС.

8. Провести метрологическую экспертизу и аттестацию методик определения кремния, содержащегося в различных формах в воде методом НИ-ВР-ЭТААС в соответствии с требованиями, установленными в ГОСТ Р 8.563.

#### **Научная новизна результатов исследования**

1. Изучено влияние состава стандартных образцов на вид градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  по резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм при атомизации кремния в методе НИ-ВР-ЭТААС. Установлено, что при построении градуировочных зависимостей  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  с применением стандартных образцов, содержащих кремний в форме  $Na_2SiO_3$ , атомизацию следует проводить по линии атомного поглощения Si, а с применением стандартных образцов, содержащих кремний в форме  $Na_2[SiF_6]$ , – по молекулярной линии поглощения SiF.

2. Изучено окружение спектральной линии Si 251,611 нм при атомизации реальной пробы минеральной воды со сложным химическим составом. Установлено наличие тонко структурированных полос поглощения в многокомпонентном водном растворе на аналитической спектральной линии

кремния. Экспериментально доказано, что прямой анализ воды с высоким солевым составом в режиме электротермической атомизации невозможен.

3. Установлено влияние общей жесткости водных растворов на определение кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Обнаружено, что при общей жесткости водных растворов более 15 °Ж сигнал атомного поглощения определяемого элемента увеличивается при неизменной концентрации кремния. На основе анализа действия неорганических химических модификаторов для подавления неселективного поглощения даны рекомендации по разбавлению водного раствора пробы с общей жесткостью более 15 °Ж при анализе растворенных форм кремния.

4. Разработано определение полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Доказана возможность применения метода экстракции для концентрирования кремнийорганических веществ из водных растворов, в качестве экстрагента предложен бензол.

**Теоретическая значимость работы** заключалась в комплексном проведении процедур по разделению матричных компонентов пробы и аналита, основанных на подготовке объекта исследования к КХА, применении неорганических химических модификаторов и разработке температурно-временных программ нагрева графитовой печи, как способов улучшения чувствительности и селективности определения кремния и его соединений, в том числе полиорганосилоксанов, в воде и создании новых методик в аналитической химии кремния с использованием метода НИ-ВР-ЭТААС.

Рассмотрено совместное применение разных типов химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах. Наилучшие результаты получены в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов. Определены приемлемые

массы модификаторов: 48,0 мкг Mg/Pd (для всех форм кремния) и 19,5 мкг Fe (для растворенных форм кремния).

Улучшена эффективность действия химических модификаторов: железа, магния и палладия в пробах с реальными матрицами из-за отсутствия конкурирующих реакций с сульфатами путем предварительного осаждения сульфат-ионов с помощью введения в анализируемую пробу воды избытка нитрата бария.

На ранних стадиях температурно-временной программы электротермического атомизатора созданы условия для восстановления определяемого аналита до элементного состояния, а также сохранения химических форм кремния до момента взаимодействия с модификаторами, образующими термически стабильные конденсированные системы при температурах эффективного разрушения и отгонки матричных компонентов.

**Практическая значимость:** разработаны и запатентованы способы определения массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных и нерастворенных формах, в воде методом НИ-ВР-ЭТААС; все методики аттестованы и зарегистрированы в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений и рекомендованы к утверждению Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А.Ю. Поповой. Методики нашли применение в рамках реализации государственной программы, утвержденной Указом президента РФ от 11 марта 2019 г. № 97 «Об Основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу».

#### **Методология и методы исследования**

Исследование термохимического поведения кремния в различных матрицах водных растворов в присутствии разных типов химических модификаторов, а также определение кремния в воде проведены методом НИ-ВР-ЭТААС.

Определение массовой концентрации ионов Si (IV) в анализируемых образцах в условиях внутрилабораторной прецизионности по показателю воспроизводимости проводили фотометрическим методом.

Поверхность графитовой печи после нанесения перманентного модификатора изучали методом электронной микроскопии. Концентрацию органического углерода определяли после предварительной обработки пробы воды хлороводородной кислотой, удаления оксида углерода (IV), образующегося из его неорганических соединений, высокотемпературного окисления органических соединений, содержащихся в пробе, в присутствии катализатора и последующем определении общего углерода с использованием детектора инфракрасного излучения. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме пламени устанавливали концентрации ионов Ca (II) и Mg (II) в воде и рассчитывали общую жесткость воды. Методом осадительного титрования определяли массовые концентрации сульфат- и хлорид-ионов в воде. Массовую концентрацию сухого остатка в пробах воды определяли гравиметрическим методом.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты исследований по влиянию состава стандартных образцов на вид градуировочной зависимости при атомизации кремния по резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм.

2. Результаты исследований по термохимическому поведению кремния в сложных матрицах, на примере рассмотрения реальной пробы воды минеральной, методом НИ-ВР-ЭТААС.

3. Результаты исследований по практическому применению химических модификаторов и изучению процессов их воздействия на аналит и матрицу пробы.

4. Подход к определению растворенных форм кремния из водных растворов с разной общей жесткостью.

5. Механизмы разделения матричных компонентов пробы воды и определяемого элемента, а также его кремнийорганических соединений.

6. Методика измерения массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных формах, в питьевых, природных и сточных водах методом НИ-ВР-ЭТААС.

7. Методика измерения массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах (полиорганосилоксанов (по кремнию)), в питьевых, природных и сточных водах методом НИ-ВР-ЭТААС.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность представленных в настоящей работе результатов подтверждается применением современных методов исследования и использованием средств измерений утвержденного типа, таких как атомно-абсорбционный спектрометр высокого разрешения с источником непрерывного спектра ContrAA® 700 с номером в госреестре 44249–10; анализатор общего углерода модели ТОС-L CPN с номером в госреестре 48951–12; спектрофотометр СФ-2000-02 с номером в госреестре 18212–11 и др. Все средства измерений проходили периодическую поверку с привлечением организаций, аккредитованных на данный вид деятельности. Лабораторные исследования проведены на базе аккредитованного испытательного (лабораторного) центра ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора, уникальный номер записи об аккредитации в реестре аккредитованных лиц РОСС.RU.0001.510545. Массовая концентрация ионов Si (IV) в анализируемых образцах характеризуется хорошей воспроизводимостью в условиях внутрилабораторной прецизионности. Точность результатов определения кремния и кремнийорганических соединений в реальных образцах подтверждена путем поверки средств измерений, а также путем проведения оперативного контроля (ОК) процедуры измерений для контроля точности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры. ОК реализован с использованием государственных стандартных образцов утвержденного типа, например ГСО 8934–2008. При определении кремния и его соединений в воде погрешность измерений не превышает установленных в ГОСТ 27384 норм.

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на XXX Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию Уральского федерального университета «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2020 г.); International scientific conference «Promising areas of theoretical and applied research, 2020» (Болгария, 2020 г.); International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration» (Китай, 2020 г.); International Conference «Process Management and Scientific Developments» (Великобритания, 2021 г.); XVI Международном научно-практическом симпозиуме и выставке «Чистая вода России» (Екатеринбург, 2021 г.); XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2022 г.).

**Личный вклад автора** заключался в планировании и проведении экспериментальных исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, написании и подготовке публикаций вместе с соавторами.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 13 научных работ, из них 3 в рецензируемых научных журналах, входящих в международную базу цитирования Scopus, 2 патента РФ, 8 – в материалах и сборниках трудов всероссийских и международных конференций, симпозиуме.

### **Структура и объем кандидатской диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 222 библиографических ссылки. Текст работы изложен на 285 страницах, включает в себя 34 рисунка, 21 таблицу и 2 приложения.

## ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 Поведение кремния и его соединений в природе, его биологическая роль

Определяющей компонентой внешней среды, формирующей своеобразие регионального элементного фона, является питьевая вода. Химический состав природной воды является уникальным [1]. Неорганические соединения кремния содержатся в воде природной (подземной и поверхностной) [2].

В окружающей среде присутствуют соединения кремния (IV), в том числе в виде кристаллического диоксида кремния и поликремниевых кислот ( $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) [3]. Основные минералы и горные породы, образуемые диоксидом кремния – это кварц, кварциты, полевые шпаты [3]. Минералов, содержащих кремний, более четырех сотен [2, 4, 5]. В анионной форме кремний присутствует в силикатах – солях кремниевой кислоты.

В растительных и биологических материалах кремний находится в виде водорастворимых соединений таких, как метакремниевая ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ) и ортокремниевая ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) кислоты, продукты их диссоциации и ассоциации, а также кремнийорганические соединения [6]. Растительные опалы содержат нерастворимые поликремниевые кислоты и аморфный диоксид кремния [6]. В составе органического вещества растительных тканей кремний образует ортокремниевые эфиры оксиаминокислот, оксикарбоновых кислот, полифенолов, углеводов, стеридов, а также Si-N-производные аминокислот, аминокислот, аминокислот и пептидов [6].

Кремний, химически связанный с органическим веществом растительной ткани, можно отнести к органогенным элементам.

Кремний относится к биогенным элементам, он участвует в формировании экзоскелета простейших гидробионтов<sup>1</sup>. Диатомовые водоросли и другие группы морских организмов поглощают кремний из воды и преобразуют большую его часть в скелетные материалы. Диатомовые водоросли – главные потребители кремния в воде.

Наряду с этим следует отметить, что одним из источников соединений кремния в природных водах является процесс отмирания фитопланктона [7, 8].

Другим источником соединений кремния в природных водах является химическое выветривание горных пород путем растворения и изменения их химического состава. Наиболее активными химическими реагентами в этом процессе являются вода, кислород, углекислота и органические кислоты. В результате химического выветривания горных пород могут протекать следующие процессы: растворение, гидролиз, гидратация, окисление, восстановление. Процесс гидролиза полевого шпата, который входит в состав гранита, можно представить уравнением (1.1) [7, 8]:



Силикатные минералы так же разрушаются под воздействием бактерий. К этому способны, такие бактерии, как *Bacillus mucilaginosus*, называемые *sp. Siliceus*. Силикатные бактерии содержат ферменты – силиказы, которые способны разрушать, как связи Si-O в кристаллических решетках глинистых минералов, так и связи Si-C в растительных и животных тканях, высвобождая из них соединения калия [9].

Результаты изучения форм нахождения кремния в природных водах представлены в ряде работ [10, 11]. В водной среде присутствуют мономерно-димерные формы кремниевой кислоты [3, 12]. Константы диссоциации ортокремниевой кислоты имеют следующие значения:  $K_{a(1)} = 1 \cdot 10^{-10}$ ,  $K_{a(2)} = K_{a(3)} = 1 \cdot 10^{-12}$  [3]. Ортокремниевая кислота очень неустойчива и способна к

---

<sup>1</sup> Гидробионты — морские и пресноводные организмы, постоянно обитающие в водной среде.

полимеризации [3]. Увеличению степени полимеризации способствует увеличение концентрации, понижение pH и температуры [12].

Процесс поликонденсации с образованием димера описан уравнением (1.2) [12]:



Поликремниевые кислоты имеют переменный состав  $\{m[\text{SiO}_2] \cdot n\text{SiO}_3^{2-} \cdot 2(n-x)\text{H}^+\} 2x\text{H}^+$  [3, 12] и представляют коллоидный осадок [3, 13]. В результате дегидратации образуется аморфный диоксид кремния [3, 14].

В природной поверхностной воде соединения кремния находятся в растворённом, взвешенном и коллоидном состояниях [3]. Растворимость мономерно-димерной формы кремниевой кислоты в воде составляет примерно 0,1 ммоль/дм<sup>3</sup> [3, 12]. В таблице 1.1 приведены значения мольных долей недиссоциированной кислоты и силикат-ионов в зависимости от pH при температуре 25 °С, рассчитанные исходя из первой константы диссоциации кремниевой кислоты  $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$  [8].

Таблица 1.1 – Мольные доли ортокремниевой кислоты и силикат-иона в воде в зависимости от значения pH [8]

Мольная доля, %	pH					
	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	99,9	98,7	96,0	88,5	70,9	43,5
$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ ( $\text{HsiO}_3^-$ )	0,1	1,3	4,0	11,5	29,1	56,5

Процесс диссоциации кремниевой кислоты зависит от pH и общей минерализации воды и может быть выражен в следующем уравнении (1.3) [11]:



Основным источником кремниевых кислот в природных водных растворах является природный аморфный кремнезем, растворимость которого более чем на порядок выше растворимости кварца [15, 16].

В небольших количествах кремний присутствует в живых организмах и при этом играет огромную роль в протекании важных физиологических

процессов. Положение кремния в периодической системе Д. И. Менделеева определяет ряд его особенностей. Существенное отличие химии кремния от химии углерода обусловлено прежде всего относительно малой прочностью связей Si-Si, образующихся перекрыванием p-орбиталей [3]. Цепочки из атомов кремния, Si=Si и Si≡Si, менее устойчивы, чем углеродные, из-за малой прочности связей в sp и sp<sup>2</sup> гибридном состоянии [3]. В основном состоянии атом кремния имеет строение внешней электронной оболочки [Ne]3s<sup>2</sup>3p<sup>2</sup> и двухвалентен, вакантные d-орбитали кремния приводят к увеличению валентности и координационного числа до шести [3]. Последнее в свою очередь косвенно отражается на донорно-акцепторном взаимодействии [3]. Благодаря своему электронному строению кремний оказывает определенное влияние на химический состав живых организмов, протекание в них биологических реакций и является биогенным элементом [3].

Кремний поступает в организм с водой, пищей, лекарственными препаратами и частично с вдыхаемым воздухом.

Концентрация кремния в питьевых источниках определяется особенностями водоносного горизонта [17–19]. В [19] приводятся данные, что среднее содержание кремния в речных водах составляет 13,1 мг/дм<sup>3</sup>; в речной воде, соприкасающейся с вулканическими туфами, концентрация SiO<sub>2</sub> достигает 50 мг/дм<sup>3</sup>. Очень сильно концентрация кремния варьирует в озерной воде и в большинстве случаев содержание SiO<sub>2</sub> укладывается в пределах от 1 до 15 мг/дм<sup>3</sup>, однако в озерах центральной Америки эта величина достигает 50 мг/дм<sup>3</sup>. Изменяется содержание кремния и в воде природной подземной (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Содержание кремния в воде природной подземной

Источник водоносного горизонта	C <sub>Si (IV)</sub> , мг/дм <sup>3</sup>	Литер. источник
Вода из скважины № 13-Э, с. Обуховское, Свердловская область	17,8	[20]

## Окончание таблицы 1.2

Источник водоносного горизонта	$C_{Si(IV)}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Литер. источник
Минеральная вода «Боржом» (край Самцхе-Джавахети в южной части центральной Грузии)	46,0	[19]
Минеральная вода Абхазии из подземных источников в северо-западной части южного склона Главного Кавказского хребта	58,0	[19]
Минеральная вода Южной Осетии	66,0	[19]
Минеральные воды кремниевых источников острова Фиджи, островное государство в Океании, Меланезия	86,0	[14]
Минеральная вода «Джермук» (Армения)	112,0	[17]
Природные термальные источники	200,0	[17]

С водой в организм человека ежедневно поступает (20–30) % суточного потребления кремния, а его биодоступность из воды составляет (50–80) %. Это связано с тем, что кремний содержится в природных водах в виде коллоидных частиц и растворённых соединений (рисунок 1.1) [3, 21].

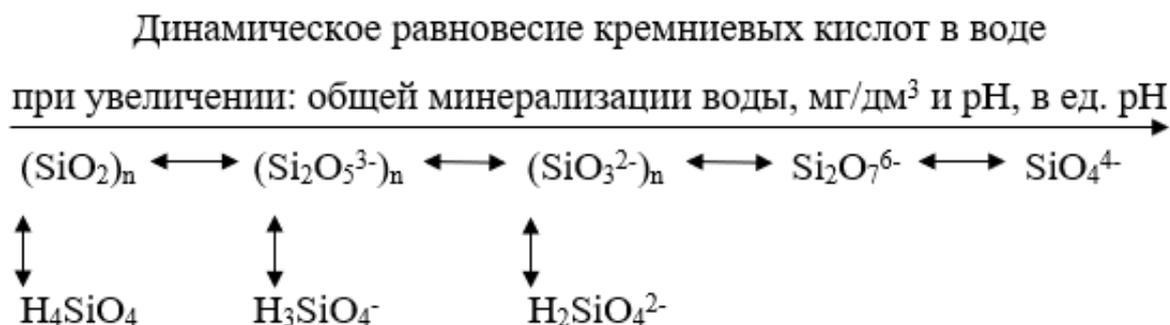


Рисунок 1.1 – Динамическое равновесие мономерно-димерных форм кремниевых кислот в воде, характеризующее полимеризацию растворенных соединений кремния [3, 21]

Наиболее хорошо через биологические мембраны проходит ортокремниевая кислота. Большой размер поликислот ограничивает их абсорбцию стенками кровеносных сосудов [22, 23].

С питьевой водой в организм могут поступать и диатомовые водоросли. Неблагоприятное влияние диатомей может вызвать избыточное поступления кремния в организм человека [24].

К продуктам питания с наибольшим содержанием кремния относятся крупы, зерновые продукты и бобовые, однолетние травянистые растения [25–27], мясные и молочные продукты, яйца [28], вино и пиво [29].

Присутствующий в пище кремний растворяется в кислой среде желудка, преобразуясь в ортокремниевую кислоту, оптимальную для последующего поглощения [30]. Ответы на вопросы по биодоступности кремния из растительной пищи приведены в [31]. Ортокремниевая кислота хорошо усваивается в тонком кишечнике и оттуда попадает в кровь, где свободно циркулирует и распределяется по всем органам и тканям [3]. По данным [32, 33] содержание кремния в сыворотке крови составляет (500–600) мкг/дм<sup>3</sup>. Концентрация кремния в крови непостоянна, она регулируется почками, поддерживающими ее на необходимом уровне [3, 34]. В работе [35] описан эксперимент с радиоактивными изотопами по изучению всасывания и выведения кремния с мочой. Информацию о содержании кремния в организме можно посмотреть в литературе [3, 14, 24, 27, 31, 36].

Биодоступность кремния из воды со сложным химическим составом рассмотрена в работе [37]. Авторы в своей работе [37] показали, что в воде с жесткостью не более 2 °Ж кремний присутствует в более доступной форме.

Стоит отметить также, что включение в рацион кремния приводит к снижению молибдена в крови [24].

Обращает на себя внимание антагонизм кремния-алюминия [3]. Токсические проявления действия алюминия и его взаимодействие с кремнием рассмотрены в обзоре [30, 38].

Кремний участвует в кальцификации костей, в биосинтезе костного коллагена, укрепляет иммунную систему [39], снижает холестерин [40, 41].

В работах [42, 43, 44] показано, что кремний увеличивает скорость минерализации костей.

Исследования ученых [45, 46] показали, что кремний в форме ортокремниевой кислоты стимулирует синтез коллагена первого типа, остеобластов и фибробластов кожи.

Данные о токсичности кремния при энтеральном поступлении в организм опубликованы в работе [47].

Поступление повышенного содержания кремния с питьевой водой в сочетании с резким дисбалансом в ней микро- и макроэлементов может инициировать артериальную гипертонию, ишемическую болезнь сердца, инфаркт миокарда, сахарный диабет, желчнокаменную болезнь, уролитиаз [48–51]. Дисбаланс микроэлементов в природной среде, в том числе кремния, является причиной развития эндемических заболеваний и микроэлементозов человека [52–56].

На основании оценки состояния здоровья и среды обитания населения была обозначена актуальность в нормировании кремния в воде на территории России.

Предельно допустимая концентрация (ПДК) кремния в воде составляет 25 мг/дм<sup>3</sup> в воде с общей жесткостью до 2,5 мг-экв/дм<sup>3</sup> и 20 мг/дм<sup>3</sup> в воде с общей жесткостью более 2,5 мг-экв/дм<sup>3</sup> [57]. По санитарно-токсикологическому показателю кремний относится к высокоопасному веществу [2, 57]. При этом обращает на себя внимание, что в указанном СанПиН установлен общий норматив на кремний, содержащийся в его растворенных формах в воде и в виде химических веществ, которые могут поступать в воду в результате водоподготовки и миграции из материалов и реагентов. Такая коррекция норматива в 2021 году была проведена с учетом особенностей действия на организм кремния природного происхождения и содержания вредных химических веществ, поступающих и образующихся в воде в процессе ее обработки в системе водоснабжения. Из анализа СанПиН также следует, что в нем присутствуют предельно-допустимые концентрации (ПДК) полимерных кремнийорганических соединений, которые относятся к техногенным соединениям.

Развитие химии органического синтеза привело к появлению новых синтетических полимеров, в частности, кремнийорганических материалов, органосилоксанов. Благодаря своим уникальным свойствам они нашли широкое применение в различных сферах промышленности и строительной индустрии [58–61]. Полиорганосилоксаны обладают высокой термостойкостью и хорошими теплопроводностью и диэлектрическими свойствами, они отличаются высокой гидролитической устойчивостью и стойкостью к действию кислот и щелочей [62–64].

Кремнийорганические полимеры обеспечивают защиту авиационной техники и строительных конструкций [65–68].

Кремнийорганические соединения широко применяются в качестве высокотемпературных электроизоляционных материалов [69, 70].

В последние годы значительно возросло число полимеров, используемых для производства медицинских изделий [71–76].

В пищевой промышленности используют кремнийорганическую стабилизирующую, противопенную добавку E900 [77].

Помимо несомненных полезных свойств этих соединений, облегчающих жизнь, возникли и проблемы, связанные с попаданием продуктов их деградации в процессе использования в окружающую среду.

Кремнийорганические соединения на основе силоксановых полимеров попадают в воду через ливневую канализацию или через канализацию от различных антропогенных источников, таких как транспорт (частишки шин), промышленность (заводы по переработке или созданию пластика и др.), использования косметических средств, стирки одежды и т. д. Эти частицы состоят из твердых материалов, они нерастворимы в воде и неразлагаемы, и имеют размер от 0,5 до 5 мкм [78–82]. В особую группу следует выделить частицы в наноразмерном диапазоне [83].

Наночастицы, в зависимости от плотности, могут занимать любую глубину в водоеме, образуя коллоидную взвесь, или оседать на дно водоема, в результате чего многие живые организмы воспринимают их как источник пищи

[79, 84, 85]. Поскольку частицы не разлагаются ферментативной системой живых организмов, само по себе проглатывание их представляет угрозу для живых организмов и может вызвать летальный исход [86, 87]. Загрязняющие вещества, продвигаясь вверх по пищевой цепи, могут концентрироваться, как в высших хищниках, так и в организме человека [88]. Попав в организм, эти весьма прочные соединения склонны накапливаться в жировых тканях и часто оказывают канцерогенное и мутагенное воздействие [89]. Проницаемость коллоидных веществ (в частности кремния) в клеточные мембраны происходит быстро и без препятствий. Механизмы взаимодействия некоторых медицинских коллоидных инфузионных растворов с клетками организма представлены в публикациях [90, 91].

В водной среде частицы полимерных материалов легко колонизируются бактериями и захватывают различные виды загрязнителей. При захвате планктонными рачками – фильтраторами необратимо связываются, не позволяя осуществлять дальнейшую фильтрацию пищи [92].

Ежегодное поступление полимерных частиц в Балтийское море оценивается в 130 тонн, а через установки для очистки сточных вод проходят до (10–30) % этих частиц, которые при этом смешиваются с различными химическими загрязнителями и микробами. Частицы неразлагаемых полимеров попадают в неочищенные сточные воды или в осадок сточных вод, используемый в качестве удобрений в сельском хозяйстве, превращаются в захороненные твердые отходы или попадают в воды Мирового океана [92].

Стоит отметить, что многие исследователи поднимают вопрос о разработке методик по очистке воды от неразлагаемых частиц [93, 94].

Однако одной из основных проблем при определении кремния и его соединений остаются надежные способы отбора и подготовки проб, а также аналитического обнаружения.

## 1.2 Методы определения кремния и его соединений в воде и водных растворах

В настоящее время существует ряд методов определения кремния в воде и водных растворах, от классических физико-химических, например, определение кремния в виде молибдодокремниевой гетерополикислоты [7, 8, 95-101], до современных инструментальных, включая метод ИСП-МС [102].

Выбор подходящего метода для решения аналитической задачи зависит от природы и состава анализируемого объекта, требуемого диапазона концентраций, точности, а также бюджетных возможностей лаборатории.

Настоящий обзор представляет целостность картины существующих лабораторных методов определения кремния, сравнительное рассмотрение их возможностей, ограничений и применимости для анализа воды различной природы.

В таблице 1.3 перечислены стандартизованные методы определения кремния в воде, разработанные центральным органом стандартизации и действующие во всех странах СНГ (ГОСТ) [103] и только на территории России (ГОСТ Р) [104, 105], а также их методологические аналоги в других стандартах, утвержденных на территории РФ [7, 8, 100, 101, 106]. Рассмотрены также методы утвержденные ЕРА (Американским агентством по охране окружающей среды – Environmental Protection Agency) [98, 99]. Здесь следует обратить внимание на отсутствие стандартов определения кремния в воде, разрабатываемых британским институтом стандартов BSI (British Standards Institution) и национальной организацией Германии DIN (Deutsches Institut für Normung).

Таблица 1.3 – Стандартизованные методы определения кремния в воде

Метод	ГОСТ	ГОСТ Р	ПНД Ф	РД	ЕРА
Атомно-эмиссионный	31870–2012	57165–2016	14.1:2:4.135–98	-	-

## Окончание таблицы 1.3

Метод	ГОСТ	ГОСТ Р	ПНД Ф	РД	ЕРА
Фотометрический	-	-	14.1:2:4.215– 06	52.10.744– 2010	Method 366.0
				52.24.432– 2018	Method 370.1
				52.24.433– 2018	

Рассматриваемые методы относятся к количественному определению кремния в воде питьевой, природной, сточной и атмосферных осадках.

Все эти методы можно условно разделить на две группы:

1. Методы атомной спектроскопии, основанные на определении элементного состава вещества по оптическим линейчатым спектрам излучения атомов и ионов анализируемой пробы, возбуждаемым в источниках света, например в пламени горелки.

2. Методы молекулярной абсорбционной спектрометрии в видимой области спектра (спектрофотометрические), основанные на измерении поглощения света, возникающего вследствие образования продуктов химических реакций.

В таблице 1.4 приведено сравнение стандартизованных методов определения кремния в воде и в водных растворах с методами, опубликованными в научных журналах и установленными изготовителями оборудования. Сравнение методов проведено в отношении диапазонов определяемых концентраций, точности определения и возможных ограничений.

Таблица 1.4 – Сравнительные характеристики методов определения кремния в воде и водных растворах

Метод	Область применения	Ограничения	Точность измерений	Литер.
<b>Колориметрия</b>				
Визуальное определение концентрации вещества по интенсивности окраски растворов	Вода морей и океанов	Сложность сопоставления цвета в соленых водах с колориметрической шкалой. Интенсивность шкалы не строго пропорциональная концентрации силикат-ионов в воде.	-	[95]
	Питьевые воды, природные воды, сточные воды. Диапазон определяемых содержаний: (2–25) мг/дм <sup>3</sup> .		-	[98]
	Вода для лабораторного анализа. Предел обнаружения: 0,005 мг/см <sup>3</sup> .		-	[105]
<b>Атомно-абсорбционная спектрометрия</b>				
Поглощение излучения оптического диапазона невозбужденными свободными атомами.	Природные воды. Диапазон определяемых содержаний: (0,10–100) мг/дм <sup>3</sup> .	Ручное введение пробы в графитовую кювету; применение кювет продольного нагрева; отсутствие модификаторов, позволяющих избежать влияние матричных компонентов пробы.	$\pm\delta = 22 \%$	[17]
	Питьевые воды и природные воды. Диапазон определяемых содержаний: (0,01–100) мг/дм <sup>3</sup> .		В интервале значений (1,5–0,5) мг/дм <sup>3</sup> : $\pm\delta = 14 \%$ . В интервале значений (0,5–100) мг/дм <sup>3</sup> : $\pm\delta = 10 \%$ .	[112]

Продолжение таблицы 1.4

Метод	Область применения	Ограничения	Точность измерений	Литер.
<b>Атомно-эмиссионная спектрометрия</b>				
Термическое возбуждение свободных атомов или одноатомных ионов с регистрацией оптического спектра испускания возбужденных атомов.	Питьевые воды и природные воды. Диапазон определяемых содержаний: (0,05–5,0) мг/дм <sup>3</sup> .	Частичная атомизация нерастворимых соединений кремния в воде, требовательность метода анализа к матричному фону и количеству растворенных солей в растворе, быстрый износ горелки при анализе проб с повышенным солевым фоном.	В интервале значений (0,05–1,0) мг/дм <sup>3</sup> : ±δ = 24 %. В интервале значений (1,5–5,0) мг/дм <sup>3</sup> : ±δ = 15 %.	[103]
	Питьевые воды; природные воды; сточные воды. Диапазон определяемых содержаний: (0,05–5,0) мг/дм <sup>3</sup> .		В интервале значений (0,05–1,0) мг/дм <sup>3</sup> : ±δ = 25 %. В интервале значений (1,5–5,0) мг/дм <sup>3</sup> : ±δ = 15 %.	[104]
	Питьевые воды; природные воды; сточные воды. Диапазон определяемых содержаний: (0,05–500,0) мг/дм <sup>3</sup> .		В интервале значений (0,05–1,0) мг/дм <sup>3</sup> : U = 24 %. В интервале значений (1,5–500,0) мг/дм <sup>3</sup> : U = 15 %.	[106]
	Вода морей и океанов. Предел обнаружения: 0,3 ммоль/дм <sup>3</sup> .		Для 4 ммоль/дм <sup>3</sup> : ±δ = 3,2 %. Для 15 ммоль/дм <sup>3</sup> : ±δ = 2,0 %. Для 94 ммоль/дм <sup>3</sup> : ±δ = 1,3 %.	[107]

Продолжение таблицы 1.4

Метод	Область применения	Ограничения	Точность измерений	Литер.
<b>Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой</b>				
Ионизация частиц исследуемого вещества с дальнейшим разделением ионов в электромагнитном поле.	Модельные водные растворы. Предел обнаружения: 1,5 мкг/дм <sup>3</sup> .	Высокая квалификация операторов. Использование дорогостоящего оборудования и материалов.	-	[102]
<b>Молекулярная абсорбционная спектроскопия (фотометрия)</b>				
Измерение поглощения света синей формой восстановленной молибдодокремниевой гетерополикислоты	Природные воды, очищенная сточная вода. Диапазон определяемых содержаний: (0,10–2,00) мг/дм <sup>3</sup> .	Влияние светорассеяния. Влияние посторонних компонентов анализируемого образца. Высокая минерализация анализируемой пробы.	$\pm\Delta = (0,05+0,045 \cdot X)$	[7]
	Вода морей и океанов		-	[96]
	Питьевые воды и природные воды. Диапазон определяемых содержаний: (0–2,0) мг/дм <sup>3</sup> .		$\pm\Delta = 0,10 \text{ мг/дм}^3$	[98]
	Природные воды. Диапазон определяемых содержаний: (0,0012–6,0) мг/дм <sup>3</sup> .		-	[99]
	Вода морей и океанов. Диапазон определяемых содержаний: (10–1200) мкг/дм <sup>3</sup>		$\pm\Delta = (0,04+1,65 \cdot X)$	[100]

Продолжение таблицы 1.4

Метод	Область применения	Ограничения	Точность измерений	Литер.
Измерение поглощения света желтой формой молибдодокремниевой гетерополикислоты	Природные воды, очищенная сточная вода. Диапазон определяемых содержаний: (0,5–15,0) мг/дм <sup>3</sup>	Влияние светорассеяния. Влияние посторонних компонентов анализируемого образца. Высокая минерализация анализируемой пробы.	$\pm\Delta = (0,08+0,085 \cdot X)$	[8]
	Питьевые воды; природные воды; сточные воды. Диапазон определяемых содержаний: (2,0–50,0) мг/дм <sup>3</sup>		$\pm\delta = 4 \%$	[98]
	Питьевые воды; природные поверхностные и сточные воды. Диапазон определяемых содержаний: (0,5–16,0) мг/дм <sup>3</sup>		В интервале значений (0,5–1,0) мг/дм <sup>3</sup> : U = 30 %. В интервале значений (1,5–5,0) мг/дм <sup>3</sup> : U = 24 %. В интервале значений (5,0–16,0) мг/дм <sup>3</sup> : U = 20 %.	[101]
	Воды с содержанием гуминовых веществ		Узкий интервал рН для максимального извлечения кремния, связанного с гуминовыми веществами.	-

Окончание таблицы 1.4

Метод	Область применения	Ограничения	Точность измерений	Литер.
<b>Вольтамперометрия</b>				
Изучение поляризационных кривых (вольтамперограмм) в электролитической ячейке с поляризующимся индикаторным электродом и неполяризующимся электродом сравнения.	Сточные воды. Диапазон определяемых содержаний: (1–10,0) мг/дм <sup>3</sup> .	Отсутствие регистрации в едином Государственном реестре СИ угольного пастового электрода.	-	[108]
	Питьевые воды; природные воды; сточные воды, вина. Диапазон определяемых содержаний: (5–200,0) мкг/дм <sup>3</sup> .		-	[109]
<b>Люминесцентная спектроскопия</b>				
Измерение свечения атомов, молекул, ионов и других более сложных комплексов, возникающих в результате электронного перехода в этих частицах при их возвращении из возбужденного состояния в нормальное.	Деионизированная вода. Предел обнаружения: 2,5 мкг/дм <sup>3</sup> .	На измеряемый сигнал сильно влияет размер частиц.	$\pm\delta = 13 \%$	[113]
$\pm \delta$ – показатель точности (границы относительной погрешности) при доверительной вероятности $P = 0,95, \%$ ; $\pm\Delta$ – показатель точности (границы абсолютной погрешности) при доверительной вероятности $P = 0,95, \%$ ; $U$ – расширенная относительная неопределенность при коэффициенте охвата $k = 2$ , соответствует характеристике погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95 \%$ .				

### 1.2.1 Визуально-колориметрический метод

Метод колориметрии позволяет работать с окрашенными растворами или растворами, которые можно сделать окрашенными в результате определенной химической реакции.

Известны способы визуального колориметрического определения растворенных форм кремния в воде [95, 98, 105]. Наибольшее число таких способов предусматривает сравнение эталонных растворов с интенсивностью окраски молибдодокремниевой гетерополиокислоты желтого цвета, которая окрашивает раствор в результате взаимодействия растворимой мономерной формы орто-кремниевой кислоты и силикатов с тетрагидратом парамолибдата аммония в кислой среде [95, 98]. В качестве эталонных растворов в работе [95] предложено использовать растворы пикриновой кислоты и растворы дихромата калия.

Прямой метод визуального определения [98] предусматривает сравнение степени окрашиваемости исследуемого раствора в определенном слое жидкости с искусственной шкалой стандартов. Для приготовления шкалы стандартов используют дихромат калия.

В работе [105] описан визуальный метод определения кремния в виде синей формы молибдодокремниевой гетерополиокислоты, образующейся при восстановлении молибдодокремниевой гетерополиокислоты желтого цвета метолом (4-метиламинофенол сульфатом) в присутствии дисульфита калия.

Недостатками известных способов [95, 98, 105] являются неопределенность результатов измерений, связанная с неселективным определением аналита и влиянием компонентов матрицы пробы.

Возможность применения визуально-колориметрического метода определения кремния в воде требует тщательной проверки и сравнения полученных результатов с использованием альтернативных методов.

### 1.2.2 Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии

Метод молекулярной абсорбционной спектроскопии основан на взаимодействии растворимой мономерной формы орто-кремниевой кислоты и силикатов с тетрагидратом парамолибдата аммония в кислой среде с образованием молибдохремниевой гетерополикислоты желтого цвета, либо в присутствии восстановителя с образованием молибдохремниевой гетерополикислоты синего цвета, измерении поглощения света окрашенных форм определяемого элемента, регистрации аналитического сигнала при определенной длине волны и определении массовой концентрации аналита по установленной градуировочной зависимости  $A=f(C_{Si(IV)})$ . Существующие фотометрические методы определения кремния в воде отличаются друг от друга способами предварительно подготовки пробы воды к анализу и восстановления образующегося желтого кремнемолибденового комплекса [7, 8, 96–101].

Определение растворенных форм кремния в анализируемой пробе проводят, как правило в растворе фильтрата [7, 8, 98, 99, 101].

Нерастворенные формы кремния в анализируемой пробе определяют по разности концентраций между валовым содержанием кремния, полученным в сухом остатке анализируемой пробы воды и его сплавлением со щелочным плавнем при температуре 900 °С до получения однородной расплавленной массы, по сравнению с концентрацией растворенных форм кремния [7, 8]. В качестве щелочного плавня используют смесь безводного карбоната натрия и тетрабората натрия, взятых в массовом соотношении 2:1 [7, 8].

При определении кремния в виде молибдохремниевой гетерополикислоты синего цвета в качестве восстановителя используют: метол-сульфитную смесь [7, 96]; аминафтол-сульфоновую кислоту [98]; аскорбиновую кислоту [99, 100].

Мешающее влияние на выполнение измерений массовой концентрации кремния могут оказать цветность, мутность, фториды, фосфаты, таннин, а также высокие концентрации сульфидов и железа.

Для удаления фторидов используют борную кислоту [99, 101].

Влияние фосфат-ионов устраняют в процессе анализа добавлением раствора винной кислоты [7, 8, 101] или добавлением раствора щавелевой кислоты [98–101]. Мешающее влияние таннинов так же устраняют добавлением растворов винной и щавелевой кислот [7, 8, 98].

Сероводород и сульфиды удаляют подкислением [99, 101] и продуванием пробы воды азотом [99] или воздухом [101].

Мешающее влияние железа (II) устраняют добавлением нескольких кристалликов персульфат аммония [101].

Мутность устраняют фильтрованием пробы [7, 8, 98, 99, 101].

Влияние цветности пробы, за счет возможного присутствия гуминовых веществ, устраняют компенсацией окраски во время фотометрирования [7, 8, 98, 101].

В работе [97] предложен способ определения содержания кремния в составе гуминовых веществ. Кремнийорганические соединения определяют по разности концентраций между общим содержанием кремния в его растворенных формах по сравнению с концентрацией растворенных неорганических форм кремния, полученных после экстракции хлороформом [97].

На определение кремния в воде так же влияет общая минерализация. Для устранения этого влияния устанавливают градуировочную зависимость, используя растворы с такой же минерализацией. [7, 8].

К недостаткам метода молекулярной абсорбционной спектроскопии можно отнести неопределенность результатов измерений, связанную с неселективным определением аналита и влиянием компонентов матрицы пробы, устранения которых требует предварительного анализа матричных компонентов пробы. Время проведения одного анализа регламентируется не

только комплексобразованием кремния, но получением результатов по определению матричных компонентов в анализируемой пробе воды. Наблюдается значительный риск загрязнения реагентами, которые используют для устранения влияния мешающих компонентов пробы.

### **1.2.3 Метод люминесцентной спектроскопии**

Метод определения кремния в воде основан на образовании в кислой среде молибдкремниевой гетерополикислоты желтого цвета; окислении люминола молибдкремниевой гетерополикислотой в щелочной среде с последующей количественной регистрацией измерения интенсивности хемилюминесценции [113]. Источником возбуждения в методе хемилюминесценции является энергия химических реакций.

Недостатками метода являются неопределенность результатов измерений, связанная с отсутствием селективности определения аналита. Влияние собственной окраски анализируемой пробы на определение массовой концентрации кремния в воде приводит к перекрыванию спектра люминесценции спектром поглощения. Возникновение частичного поглощения излучения люминесценции самим образцом (реабсорбция) приводит к искажению экспериментально наблюдаемых спектров излучения в результате смещения максимума спектра люминесценции. В случае сильного перекрытия спектров люминесценции и поглощения влияние реабсорбции на спектр хемилюминесценции может быть очень велико. Определение кремния методом хемилюминесценции не нашло широкого применения. Результаты исследований не регламентированы и не имеют метрологическую прослеживаемость.

#### 1.2.4 Метод вольтамперометрии

Предлагаемый метод позволяет проводить прямое определение кремния в технологических растворах в присутствии Zr (IV). Способ определения заключается в добавлении к анализируемой пробе (10–15) %-ного раствора сульфата натрия; связывании Zr (IV) в сульфатный комплекс; образовании молибдокремниевой гетерополикислоты в солянокислой среде; вольтамперометрическом детектировании молибдокремниевой гетерополикислоты на угольном пастовом электроде [108, 109].

Предел обнаружения кремния в растворе составляет 1 мг/дм<sup>3</sup> в присутствии ZrO<sub>2</sub> в диапазоне концентраций от 50 до 150 г/дм<sup>3</sup> [108].

В работе [110] приведен способ изготовления графитового пастового электрода для определения кремния. Состав пасты для графитового пастового электрода содержит: графитовый порошок (70–80) %; бутанол (12–18) %; вазелиновое масло [110].

Приготовление пасты для графитового пастового электрода проводят следующим образом: в агатовой ступке растирают массу, содержащую графитовый порошок, вазелиновое масло, бутанол [110]. Полученную массу помещают в тефлоновую трубку с медным контактом, уплотняют. Пасту с поверхности корпуса электрода удаляют, протирая электрод фильтровальной бумагой [110].

Вольтамперометрический метод определения кремния основан на погружении электрода в электролизер с анализируемым раствором; подключении электродной системы к измерительному прибору; измерении сигнала, который проходит от поверхности пасты через медный контакт на прибор, где происходит его регистрация. Содержание кремния в пробе находят по предварительно построенному градуировочному графику [110, 111].

Определение кремния в анализируемом растворе проводят после образования молибдокремниевой гетерополикислоты в кислой среде при

взаимодействии растворенных форм кремния с тетрагидратом парамолибдата аммония [109, 110, 111].

С целью увеличения селективности определения кремния по отношению к фосфору в пасту для графитового пастового электрода добавляют бутанол [110].

Определение кремния возможно в присутствии 300-кратных количеств фосфора. Предел обнаружения кремния составляет  $4 \cdot 10^{-10}$  М [110].

Электрохимический способ может быть использован для определения кремния в природных объектах и сплавах [110].

Недостатками способов является отсутствие утвержденного типа средства измерений на угольный пастовый электрод. В работе [108] не регламентирована процедура подготовки проб к анализу. Не раскрыт вид природных объектов [108]. Отсутствие стандартизованных методик определения кремния методом вольтамперометрии затрудняет его определение.

### **1.2.5 Метод атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации**

Метод ЭТААС основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в графитовой печи продольного нагрева, с последующим определением массовой концентраций кремния по установленной градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  [17, 21, 112].

Измерение массовой концентрации кремния методом ЭТААС не предусматривает предварительного озоления проб питьевых, природных и сточных вод. Анализируемые пробы напрямую вводятся в графитовую печь и затем там атомизируются [17, 21, 112].

Перед началом измерения проводят «холостую» атомизацию без ввода пробы, чтобы убедиться в отсутствии загрязнения кюветы определяемым элементом. Для устранения имеющихся загрязнений кюветы делают неоднократный отжиг печи [17, 21, 112].

Микродозатором вводят точную аликвоту анализируемой пробы объемом от 10 до 40 мкл (в зависимости от предполагаемого содержания аналита в пробе) в кювету прибора и запускают при помощи программного обеспечения процесс измерения, который повторяют не менее трех раз. Количественное содержание кремния определяют с использованием градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  [17, 21, 112].

Недостатком метода ЭТААС являются ручное введение проб в графитовую кювету микродозатором; применение кювет продольного нагрева, которые значительно уменьшают точность определения кремния из-за неравномерного нагрева в различных их участках; прямое определение содержания кремния в природных водах с различными компонентами матрицы пробы без использования модификаторов, не позволяющие избежать нежелательных влияний состава пробы на правильность результатов определения кремния.

При анализе проб со сложными матрицами наблюдаются спектральные помехи. Спектральные помехи проявляются в том, что в результирующий сигнал поглощения на резонансной линии кремния при  $\lambda = 251,611$  нм могут вносить свой вклад абсорбция или эмиссия молекул, радикалов или атомов других, неопределяемых, элементов: Os ( $\lambda = 251,504$  нм); Ho ( $\lambda = 251,510$  нм); V ( $\lambda = 251,515$  нм); Pt ( $\lambda = 251,558$  нм); Rh ( $\lambda = 251,575$  нм); Nh ( $\lambda = 251,611$  нм); Er ( $\lambda = 251,618$  нм); Fe ( $\lambda = 251,625$  нм); Fe ( $\lambda = 251,657$  нм); Cr ( $\lambda = 251,692$  нм); Fe ( $\lambda = 251,712$  нм); V ( $\lambda = 251,714$  нм); V ( $\lambda = 251,750$  нм); Cr ( $\lambda = 251,758$  нм) [21].

Концепция устранения мешающего влияния матричных компонентов пробы в работах [17, 21, 112] отсутствует.

### **1.2.6 Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой**

Метод ИСП-АЭ основан на распылении пробы и переносе аэрозоля в плазменную горелку, в которой происходит возбуждение атомов элементов в аргонной плазме, индуктивно возбуждаемой радиочастотным полем, приводящее к характеристическому эмиссионному спектру. Интенсивность спектральных линий в получаемом эмиссионном спектре регистрируется детектором, сигналы которого обрабатываются при помощи программного обеспечения, установленного на компьютере [104].

Коррекцию фона при возникновении матричных эффектов и учет взаимного влияния измеряемых элементов за счет спектральных наложений (эффект интерференции) проводят при помощи программного обеспечения спектрометра в соответствии с Руководством по эксплуатации спектрометра [103, 106].

Спектральных наложений избегают выбором альтернативной длины волны излучения определяемого элемента [103, 106].

Исследование эффекта интерференции и расчет необходимых поправок, учитывающих возможное влияние интерферирующих элементов, проводят на стандартных образцах состава водных однокомпонентных растворов с номинальным значением массовых концентраций элементов не менее  $100 \text{ мг/дм}^3$  [103, 106].

Выбор точек коррекции фона проводят на наиболее типичных рабочих пробах воды и (или) градуировочных растворах путем измерения интенсивности фонового сигнала с одной или с двух сторон измеряемого спектрального пика элемента. При выборе точек коррекции фона для определяемого элемента следует избегать область, в которой возможно появление спектральных линий других интерферирующих элементов [103, 106].

В работе [107] экспериментально подобраны инструментальные параметры определения кремния с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Jarrell-Ash ICAP-575 MARK II: частота – 27,12 МГц; выходная мощность (макс.) – 2,5 кВт; тип распылителя – поперечно-проточный; тип монохроматора – Черни-Тернера; ширина входной щели – 25 мкм; ширина выходной щели – 25 мкм; длина волны – 251,61 нм; горелка – кварцевая.

Недостатками способа являются частичная атомизация нерастворимых соединений кремния в морской воде, требовательность метода анализа к матричному фону и количеству растворенных солей в растворе, быстрый износ горелки при анализе проб с повышенным солевым фоном.

### 1.2.7 Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой

Метод ИСП-МС основан на введении исследуемого раствора с помощью перистальтического насоса в распылитель; превращении его в аэрозоль под воздействием потока аргона; перемещении аэрозоля в плазму через центральный канал плазменной горелки, где под воздействием высокой температуры (7000–8000) °К вещества, содержащиеся в пробе, диссоциируют на атомы и ионизируются; образовании положительно заряженных ионов, которые проходят через систему ионной оптики в анализатор; фильтрации ионов по отношению массы к заряду ( $m/z$ ); детектировании интенсивности ионного потока; регистрации сигнала с последующим определением массовой концентраций элементов по установленной градуировочной характеристике  $I = f(C)$ .

При измерении аналитических сигналов на массах основных изотопов кремния,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ , и  $^{30}\text{Si}$ , возможны интерференционные наложения.

Для  $^{28}\text{Si}$ :  $^{14}\text{N}_2^+$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{12}\text{C}_2^{14}\text{H}_4^+$ ,  $^{12}\text{C}_2\text{H}_2^{14}\text{N}^+$  [102].

Для  $^{29}\text{Si}$ :  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{1}\text{H}^+$ ,  $^{14}\text{N}_2^{1}\text{H}^+$ ,  $^{28}\text{Si}^{1}\text{H}^+$ ,  $^{12}\text{CH}_3^{14}\text{N}^+$ ,  $^{12}\text{C}_2\text{H}_5^+$  [102].

Для  $^{30}\text{Si}$ :  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{29}\text{Si}^{1}\text{H}^+$ ,  $^{15}\text{N}_2^+$ ,  $^{14}\text{N}^{1}\text{H}_2^+$ ,  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{1}\text{H}_2^+$ ,  $^{12}\text{CH}_4^{14}\text{N}^+$ ,  $^{12}\text{C}_2\text{H}_6^+$  [102].

Способы устранения интерференционных наложений предложены в работе [102]. Предложено использовать масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой с динамической реакционной ячейкой. Экспериментально установлен реакционный газ – аммиак. Подобраны инструментальные параметры масс-спектрометра ELAN DRC II: мощность РЧ генератора – 1400 Вт; расход газа в поперечно-поточном распылителе – 0,85 дм<sup>3</sup>/мин; расход охлаждающего газа Plasma Gas – 15 дм<sup>3</sup>/мин; расход вспомогательного газа – 1,4 дм<sup>3</sup>/мин; напряжение на линзах – 6 В; ускоряющее напряжение в ячейке Cell Path Voltage – минус 17 В; напряжение на стержнях квадрупольной ячейки DRC rod offset – минус 16 В (стандартный режим) и минус 1 В (в режиме DRC; напряжение на стержнях квадрупольного масс-анализатора Quadrupole rod offset – 0 В (стандартный режим) и минус 5 В (в режиме DRC; двойной режим работы детектора; режим сканирования – прыжки по пикам Peak hopping; число измерений пика – 20; число параллельных измерений – 3; время пребывания на массе – 50 мс; время интегрирования – 2000 мс; время промывки системы отбора пробы – не менее 60 с; скорость подачи раствора перистальтическим насосом – 24 об·мин<sup>-1</sup>.

Недостатками способа являются требования к высокой квалификации операторов и использование дорогостоящего оборудования и материалов.

### **1.3 Аналитическая химия кремнийорганических соединений в воде и водных растворах**

Следует обратить внимание на то, что многие исследователи поднимают вопрос о разработке методик определения органических частиц в воде и прибрежной зоне водоемов [114], однако, проблема определения полиорганосилоксанов остается на сегодняшний день нерешенной. Вопрос присутствия и анализа полиорганосилоксанов в воде до настоящего времени не поднимался в отечественных и зарубежных научных изданиях.

В настоящее время очень многие работы [115, 116] посвящены изучению микропластикового загрязнения водного бассейна. В отечественной литературе [117] приведен обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды на содержание микропластика. Мировая практика показывает, что широкое распространение при определении пластиков в воде получили физические методы исследований: гранулометрия, микроскопия и визуальный метод исследований [117–119].

Недостатками методов являются использование пластиковых планктонных сетей для отбора анализируемых образцов, которые в свою очередь вносят неопределенность в конечный результат анализа. Методы анализа имеют очень узкое назначение и область применения. Эти методы не позволяют проводить контроль качества питьевых, природных и сточных вод. Единицы, в которых измеряется количество определяемых показателей, напрямую связаны с инструментами, используемыми для отбора проб и проведения исследований. Концентрацию ананта, органического полимерного материала, пересчитывают на вес пробы, который может составлять от нескольких сотен граммов до килограммов.

Данный подход затрудняет интерпретацию результатов при реализации мониторинговых программ, т.к. сегодня на территории РФ установленной единицей применительно к оценке содержания примесей в воде (например, значения ПДК) является мг/дм<sup>3</sup>. При микроскопических исследованиях частицы белой, прозрачной и черной окраски могут быть не учтены, поскольку они схожи с биологическим материалом. Следовательно, возможно занижение конечного результата. Эти методы не подходят для селективного определения полиорганосилоксанов.

Значительно больший интерес представляют методики, позволяющие определять органические загрязнители с высокой селективностью. В работе [120] показано использование липофильного красителя 9-диэтиламино-5Н-бензо[α]феноксазин-5-она (Nile Red) для определения микропластика в окружающей среде. Данный метод позволяет отличать частицы

микропластика от других неорганических (например, осадка) или органических (например, растительного материала) веществ. Сущность метода заключается в экстракции пластмассовых полимеров (полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида) из анализируемой пробы с последующим их окрашиванием липофильным красителем (0,1 %-ый раствор Nile Red в ацетоне).

В качестве экстрагента используют хлороформ. Полученный экстракт фильтруют через фильтр – насадку диаметром 55 мм с мембраной 934-АН 1,5 мм<sup>3</sup>. Фильтр с осадком анализируют под оптическим микроскопом Leica EZ4HD, Германия [121]. Метод избирателен к анализу узкого круга полимеров и не достигает надежности таких методов анализа, как ИК-Фурье спектроскопия [119, 122–124], Рамановская спектроскопия [125, 126] и пиролизическая газовая хроматомасс-спектрометрия [127–129]. Тем не менее, перечисленные методы не получили широкого распространения для анализа микропластика, т.к. требуют дорогостоящего оборудования, высокой квалификации операторов и считаются очень трудоемкими [122].

Появившиеся в настоящее время новые направления атомно-абсорбционного анализа позволяют определять кремнийорганические полимеры (по кремнию) методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником непрерывного спектра [130]. Однако основным сдерживающим фактором развития метода ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра является недостаточное количество методик.

#### **1.4 Постановка задачи исследования**

Соединения кремния присутствуют в питьевых, природных и сточных водах [1, 2, 78–82]. В литературном обзоре приведены данные по содержанию кремния в природных объектах [10, 13, 15, 17–19] и формам кремния в водных растворах [10, 11, 21, 37]. Проанализированы основные источники

поступления кремния и его соединений, в т.ч. техногенного происхождения, в организм человека [22–29, 88, 92]. Обобщены материалы по содержанию, формам, механизмам поступления и распределения кремния в организме человека [15, 24, 27, 30–33, 39–43, 45–55]. Показано, что знание природы соединений кремния в воде является важным с точки зрения обеспечения населения безопасной и химически безвредной водой [2, 37, 57]. Детально рассмотрены методы количественного определения кремния и его соединений в воде, опубликованные как в отечественной, так и зарубежной печати [7, 8, 17, 95–113]. Проведено их сравнение по метрологическим характеристикам и установлены ограничения при анализе воды различной природы.

В рассмотренных публикациях [7, 8, 17, 95–113] не хватает подробных экспериментальных исследований влияния растворимых солей, в том числе ионов Ca (II) и Mg (II), определяющих общую жесткость водных растворов, и ионов щелочных металлов K (I) и Na (I) на определение кремния в воде, принятых авторами, по-видимому, как мало значимые. Очень мало опубликовано работ, затрагивающих влияние общей минерализации пробы воды, ее солевого состава, на определение Si (IV) [7, 8, 103, 104, 106, 109]. Диапазон общей минерализации воды при определении Si (IV) установлен в методе ЭТААС [112] и составляет от 0,01 до 100,0 г/дм<sup>3</sup>. В работе [107] подобраны условия определения кремния в морской воде методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), позволяющие устранить спектральные помехи от основных элементов (Na, K, Mg и Ca) в образце.

Сегодня все чаще используются современные методы контроля качества воды, в том числе новые методики измерения кремния [130]. Приборная база метода НИ-ВР-ЭТААС позволяет одновременно регистрировать аналитический сигнал атомного поглощения и фона, регистрировать спектральный интервал вокруг аналитической линии определяемого элемента и определять причины фона и особенности его учета или устранения, расширить диапазон градуировочной зависимости и снизить

предел обнаружения, определять кремний в сложных матрицах и повысить надежность анализа.

Здесь стоит также отметить, что информация о публикации статей по определению кремния и его соединений, в т.ч. полиорганосилоксанов в воде в профильных спектроскопических журналах *Spectrochimica Acta* и *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* в последние годы отсутствует.

Поэтому разработка методик определения кремния в растворах со сложными матрицами, в том числе в объектах окружающей среды, методом НИ-ВР-ЭТААС открывает совершенно новые возможности в современной аналитической химии для проведения исследовательских работ, а актуальность контроля за содержанием кремния в воде и водных объектах не вызывает сомнений.

**Целью диссертационной работы** является изучение влияния матричных компонентов, содержащихся в водных объектах физико-химическими методами, при КХА кремния и создание новых методик определения растворенных и коллоидных форм кремния (в виде полиорганосилоксанов) в различных типах вод методом НИ-ВР-ЭТААС.

Для осуществления поставленной цели необходимо решить ряд **задач**:

1. Изучить влияние матричных компонентов стандартных образцов на вид градуировочной зависимости при атомизации кремния по резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм в методе НИ-ВР-ЭТААС.

3. Исследовать термохимическое поведение кремния в сложных матрицах, на примере рассмотрения реальной пробы воды минеральной методом НИ-ВР-ЭТААС.

4. Обосновать применение химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах.

5. Оценить влияние общей жесткости водных растворов на определение растворенных форм кремния методом НИ-ВР-ЭТААС.

6. Изучить возможность предварительного химического разделения матричных компонентов пробы воды и анализа при определении растворенных форм кремния.

7. Оценить и применить метод экстракции для концентрирования кремнийорганических соединений (полиорганосилоксанов) из водных растворов.

8. Разработать методики определения содержания растворенных и коллоидных форм кремния (в виде полиорганосилоксанов) в воде методом НИ-ВР-ЭТААС.

9. Провести метрологическую экспертизу и аттестацию методик определения кремния, содержащегося в различных формах в воде методом НИ-ВР-ЭТААС в соответствии с требованиями, установленными в ГОСТ Р 8.563.

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 9.1 Используемая аппаратура

В работе проводили исследования на атомно-абсорбционном спектрометре компании Analytik Jena (Германия) серии ContrAA® 700 с электротермическим атомизатором поперечного нагрева; автодозатором для автоматического дозирования жидких проб; дуговой ксеноновой лампой высокого давления с непрерывным оптическим спектром излучения в диапазоне (190–900) нм; двойным эшелле-монокроматором высокого разрешения, состоящим из входной щели через которую поступает свет, поворотной призмы, зеркальной поверхности для отражения света и возвращении его обратно в виде разложенного спектра; с прибором с зарядовой связью (ПЗС или в английской аббревиатуре – CCD (charge coupled devices)), основанным на математической обработке совокупности спектров, снимаемых в диапазоне (0,2–0,3) нм вокруг аналитической линии и двумястами линейно расположенными пикселями твердотельного оптического детектора [131, 132].

Измерение спектральных коэффициентов направленного пропускания в жидких прозрачных образцах при определении кремния в виде молибдкремниевой гетерополикислоты выполняли на однолучевом спектрофотометре Российского производителя спектральных приборов ЗАО «ОКБ СПЕКТР» модели СФ-2000-02.

Проведение измерений линейных размеров элементов структуры водных объектов в нанометровом диапазоне осуществляли на сканирующем электронном микроскопе Regulus SU8220 японской фирмы HITACHI.

Взвешивание точных навесок проводили на весах электронных лабораторных AUW120D специального класса точности (I), производства фирмы «Shimadzu Corporation», Япония.

Для определения органического углерода в воде использовали анализатор общего углерода модели TOC-L CPN, производства фирмы «Shimadzu Corporation», Япония.

Диспергирование коллоидного раствора полиорганосилоксанов проводили с использованием ультразвуковой ванны УЗВ-Х/У-МП-РЭЛТЕК, производства ООО «ТД РЭЛТЕК», Россия.

В качестве испытательного оборудования для гравиметрических исследований использовали сушильный шкаф ШСУ-М производства ОАО «Электроприбор», Россия.

Высокочистую воду типа II, подтипа В (ASTM D 1193–06 (2011)) получали с использованием системы очистки и водоподготовки воды «Акварос» производства Россия.

Экспериментальную часть с использованием данного оборудования проводили на базе испытательной лаборатории (центра) ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора (г. Екатеринбург, Россия).

Для исследований была выбрана вода природная (подземная и поверхностная).

## **9.2 Методики приготовления растворов и подготовки лабораторной посуды**

Для приготовления всех водных растворов использовали высокочистую воду типа II, подтипа В по стандарту ASTM D 1193–06 (2011) и в соответствии с рекомендациями [133].

При проведении аналитических исследований в настоящей работе были использованы химические реактивы с содержанием основного компонента более 98 % и наименьшим содержанием примесей следующих выпускаемых марок: «особо чистые», «чистые» и «чистые для анализа».

Основной градуировочный раствор с концентрацией кремния ( $C_{Si(IV)}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>) 3,56 (или  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup> – 100) готовили из ГСО № 8934–2008

разбавлением его аликвотной части в определенном количестве воды (раствор А).

Рабочие градуировочные растворы с концентрацией кремния ( $C_{Si(IV)}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>): 1,78 (или  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 50,00) (раствор Б1) и  $3,56 \cdot 10^{-2}$  (или  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1,00) (раствор Б2) готовили разбавлением аликвотных частей раствора А. Шкалу градуировочных растворов с концентрациями кремния ( $C_{Si(IV)}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>): 0;  $3,56 \cdot 10^{-3}$ ;  $8,90 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,78 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,67 \cdot 10^{-2}$ ;  $3,56 \cdot 10^{-2}$  (или  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup>): 0; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75; 1,00) готовили из рабочего градуировочного раствора кремния Б2.

В качестве образца для оценивания кремнийорганических полимерных соединений использовали 1,1,3,3-тетрагидрокси-1,3-диметилдисилоксан полигидрат, регистрационный номер Р № 003719/02 производства ООО «ТНК Силма», Россия.

Вспомогательные растворы кислот, щелочей и солей готовили из химических реактивов по методикам, изложенным в сборниках [134, 135] и нормативно-методическим документам, используемым при КХА определяемых показателей в воде.

Смесь макроэлементов Са, Mg, Na, К, при их кратном соотношении 10:2:2:1 в растворе, готовили путем растворения необходимых количеств 6-водного нитрата магния (ГОСТ 11088), 4-водного нитрата кальция (ГОСТ 4142), хлорида натрия (ГОСТ 4233) и хлорида калия (ГОСТ 4568) в воде.

Раствор нитрата бария (ГОСТ 3777) с концентрацией 10 % и растворы модификаторов – нитрата магния (ГОСТ 11088) с концентрацией ( $C$ , моль/дм<sup>3</sup>): 0,21 (или  $C$ , г/дм<sup>3</sup>: 5,00) (по магнию); нитрата никеля (ГОСТ 4055) с концентрацией ( $C$ , моль/дм<sup>3</sup>): 0,032 (или  $C$ , г/дм<sup>3</sup>: 1,90) (по никелю); нитрата кальция (ГОСТ 4142) с концентрацией ( $C$ , моль/дм<sup>3</sup>): 0,025 (или  $C$ , г/дм<sup>3</sup>: 1,00) (по кальцию); парамолибдата аммония (ГОСТ 3765) с концентрацией ( $C$ , моль/дм<sup>3</sup>): 0,057 (или  $C$ , г/дм<sup>3</sup>: 5,40 г) (по молибдену); вольфрамат натрия (ГОСТ 18289) с концентрацией ( $C$ , моль/дм<sup>3</sup>): 0,60 (или

C, г/дм<sup>3</sup>: 111,00) (по вольфраму) готовили путем растворения необходимых количеств реагентов.

Смешанный магний-палладиевый химический модификатор готовили из раствора нитрата магния с концентрацией (C, моль/дм<sup>3</sup>): 0,21 (по магнию) и палладиевого матричного модификатора для графитовой печи ААС (каталожный номер 1.07289.0050, Merck) путем их смешивания в соотношении 1:1.

Модификатор матрицы – нитрат железа (III) с концентрацией (C, моль/дм<sup>3</sup>): 0,07 (или C, г/дм<sup>3</sup>: 3,90) (по железу) готовили растворением железа (каталожный номер 1.03819.0100, Merck) в азотной кислоте (с массовой концентрацией не менее 66,97 %) при нагревании на электрической плитке.

Подготовку лабораторной посуды к проведению исследований проводили в соответствии с рекомендациями, описанными в литературе [134, 136]. В лабораторной посуде из стекла готовили растворы веществ. Изделия из стекла не оставляли на длительное время в контакте с растворами. В качестве емкостей для хранения растворов использовали пластиковые бутылки. Для устранения влияния выщелачиваемых компонентов из стекла, в т.ч. диоксида кремния, новую стеклянную посуду, перед проведением аналитических работ, замачивали на 1 сутки в дистиллированной воде. Для предотвращения образования пленки SiO<sub>2</sub> на поверхности стекла лабораторную посуду сушили при температуре окружающего воздуха в помещении лаборатории.

### **9.3 Методика выбора стандартных образцов при определении кремния спектральными методами**

В основе принципа физико-химических методов анализа лежит оценка отношения между составом системы и ее физическими параметрами. Функциональная зависимость между численным значением данного физического или физико-химического свойства и содержанием

анализируемого вещества может быть выражена графиком или формулой [137].

Основой для построения шкалы градуировочных растворов является использование химических соединений или стандартных образцов (СО) с известным содержанием аналита (ГОСТ 8.315).

В таблице 2.1 приведены СО утвержденного типа, предназначенные для оценки пригодности методик измерений (МИ) и построения градуировочных зависимостей  $A=f(C_{Si(IV)})$  при определении кремния в воде по установленным на территории РФ методам (п. 1.4, таблица 1.3).

Анализ СО разного состава проводили по процедуре построения градуировочных зависимостей  $A=f(C_{Si(IV)})$  в условиях внутрилабораторной прецизионности по утвержденному на территории РФ методу молекулярной абсорбционной спектрометрии [8].

В качестве образцов для сравнения использовали аттестованные смеси, приготовленные из: силиката натрия квалификации GR for analysis (производства фирмы Sigma-Aldrich, США) и оксида кремния (IV) квалификации «ч.д.а» (ГОСТ 9428).

Процедура приготовления аттестованных смесей с использованием СО включала приготовление основного градуировочного раствора с массовой концентрацией кремния ( $C_{Si(IV)}$ , г/дм<sup>3</sup>): 50,00 (раствор А1).

Расчет погрешности установления массовой концентрации кремния в аттестованном растворе А1 ( $\Delta_{A1}$ , мг/дм<sup>3</sup>) проводили по [138].

Границы абсолютной погрешности ( $\pm\Delta_{Si(IV)}$  при  $P = 0,95$ , мг/дм<sup>3</sup>) аттестованного значения ионов кремния (IV) в растворе А1 составили – 1,05.

Таблица 2.1 – Стандартные образцы утвержденного типа массовой концентрации кремния в растворе

СО	Производитель	Аттестованное значение СО, в уст. ед.	Границы относительной погрешности аттестованного значения при $P=0,95$ , %	Описание СО
СО состава раствора кремния ГСО 8212–2002	Эколого-аналитическая ассоциация «Эко-аналитика», Россия, г. Москва.	1,0 мг/см <sup>3</sup>	±2	Материал стандартного образца представляет собой раствор гексафторсиликата натрия ( $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ ) в дистиллированной воде
СО массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия (НК–ЭК) ГСО 8934–2008	ООО «ЭКРОСХИМ», Россия, г. Санкт-Петербург.	1,0 г/дм <sup>3</sup>	±2	СО представляет собой водный раствор силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) в 0,1 М растворе гидроксида натрия
СО состава раствора ионов кремния МСО 0130:2000 (ГСОРМ–5 2298–89П)	Специальное конструкторско-технологическое бюро с опытным производством Физико-химического института им. А.В.Богатского, Украина, г. Одесса	1,0 мг/см <sup>3</sup>	±2	СО представляет собой раствор силиката натрия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) в растворе гидроксида натрия

Приготовление аттестованных смесей с использованием образцов для сравнения проводили по следующим методикам:

1. Методика приготовления градуировочного раствора кремния из силиката натрия (раствор А2 с  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup> – 50,00).

На весах специального класса точности (I) в чашке из платины со сферическим дном № 115–4 брали навеску 0,2174 г силиката натрия, растворяли примерно в 25 см<sup>3</sup> высокочистой воды при нагревании на электрической плитке.

Раствор охлаждали до комнатной температуры и количественно переносили в мерную колбу вместимостью 1000,00 см<sup>3</sup>, предварительно заполненную на ¼ высокочистой водой. Объем жидкости в колбе доливали до метки высокочистой водой и хорошо перемешивали.

При взятии навески силиката натрия, отличной от значения 0,2174 г, концентрацию кремния ( $C_{Si(IV)}$ , мкг/см<sup>3</sup>) в основном градуировочном растворе А2 рассчитывали по формуле (2.1):

$$C_{Si(IV)} = \frac{m \cdot 28,086 \cdot 10^6}{1000 \cdot M_{\text{вещества}}}, \quad (2.1)$$

где  $m$  – масса навески силиката натрия, г;

28,086 – молярная масса кремния, г/моль;

$M_{\text{вещества}}$  – молярная масса силиката натрия, г/моль;

1000 – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

$10^6$  – коэффициент пересчета кремния в рабочем градуировочном растворе А2 на мкг.

Границы абсолютной погрешности ( $\pm \Delta_{Si(IV)}$  при  $P = 0,95$ , мг/дм<sup>3</sup>) аттестованного значения ионов кремния (IV) в растворе А2 составили – 1,03 [138].

2. Методика приготовления градуировочного раствора кремния из диоксида кремния (раствор А3 с  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup> – 50,00).

На весах специального класса точности (I) в чашке из платины со сферическим дном № 115–4 брали навеску 0,1070 г предварительно прокаленного в

муфельной печи до постоянного веса (1,5 часа при 1000 °С) и растертого в агатовой ступке оксида кремния (IV). В платиновую чашку с содержимым добавляли 2,00 г смеси для сплавления, которая состояла из равных весовых частей карбоната калия и карбоната натрия. Чашку помещали в муфельную печь и сплавливали смесь, постепенно повышая температуру до 900 °С, выдерживая при этой температуре не менее 15 мин до получения однородной расплавленной массы. По окончании сплавления чашку охлаждали, плав заливали горячей высокочистой водой и оставляли до следующего рабочего дня. Раствор количественно переносили в мерную колбу вместимостью 1000,00 см<sup>3</sup>, предварительно заполненную на ¼ высокочистой водой. Объем жидкости в колбе доливали до метки высокочистой водой и хорошо перемешивали.

При взятии навески кремния диоксида, отличной от значения 0,1070 г, концентрацию кремния АЗ ( $C_{Si(IV)}$ , мкг/см<sup>3</sup>) в основном градуировочном растворе рассчитывали по формуле (2.1)<sup>2</sup>.

Границы абсолютной погрешности ( $\pm\Delta_{Si(IV)}$  при  $P = 0,95$ , мг/дм<sup>3</sup>) аттестованного значения ионов кремния (IV) в растворе АЗ составили – 1,10 [138].

Шкалу градуировочных растворов кремния готовили по правилам, установленным в [8].

Рабочие градуировочные растворы кремния, приготовленные из аттестованных смесей: А1, А2, А3 использовали в качестве образцов для оценивания (ОО) [139].

Построение градуировочных зависимостей проводили на спектрофотометре СФ-2000-02 (ЗАО «ОКБ СПЕКТР», Россия) при максимуме поглощения  $\lambda_{max} = 396,8$  нм и толщине поглощающего слоя  $l = 1$  см.

На рисунке 2.1 показаны градуировочные зависимости  $A=f(C_{Si(IV)})$  определения ионов Si (IV) фотометрическим методом в виде желтой формы молибдодокремниевой кислоты.

---

<sup>2</sup> Молярная масса оксида кремния (IV),  $M(SiO_2) = 60.085$  г/моль.

Значения молярных коэффициентов при максимуме поглощения  $\lambda_{max} = 396,8$  нм в рассмотренных ОО представлены в таблице 2.2.

Интерпретация полученных результатов (рисунок 2.1, таблица 2.2) указывает на различие в наклоне градуировочных зависимостей, полученных фотометрическим методом с использованием ОО разного состава. Зафиксировано изменение крутизны градуировочной зависимости (таблица 2.2), установленной с использованием ГСО 8212–2002.

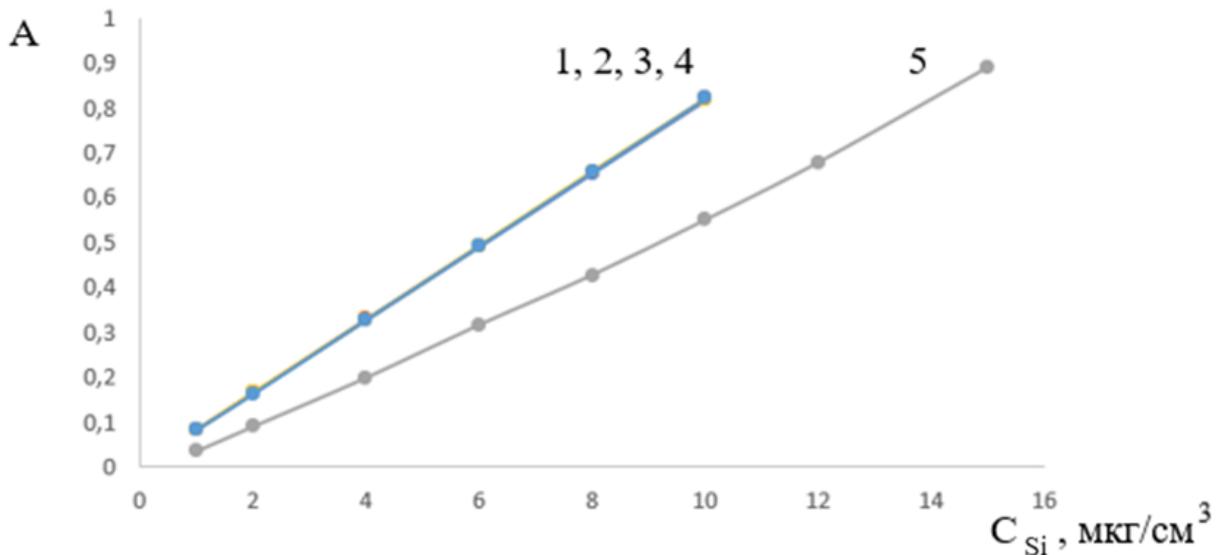


Рисунок 2.1 – Градуировочные зависимости определения ионов Si (IV) фотометрическим методом в виде желтой формы молибдосилициевой кислоты с использованием СО и химических соединений с содержанием кремния: 1) ГСО 8934–2008; 2) МСО 0130:2000; 3)  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  квалификации GR for analysis; 4)  $\text{SiO}_2$ , квалификации «ч.д.а.»; 5) ГСО 8212–2002

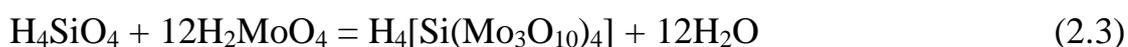
Таблица 2.2 – Значения молярных коэффициентов при максимуме поглощения  $\lambda_{max} = 396,8$  нм

ОО	Матрица	$\epsilon$ , $\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
ГСО 82122002	$\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$	1525
ГСО 8934–2008	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	2339
МСО 0130:2000	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	2350
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (GR for analysis)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	2346
$\text{SiO}_2$ («ч.д.а.»)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	2350

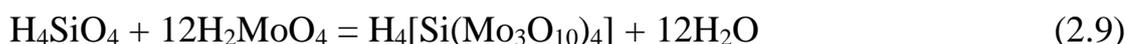
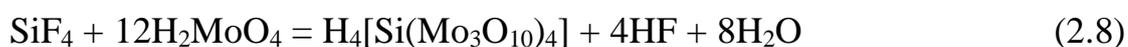
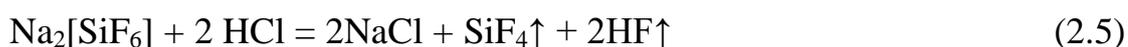
На основании проведенных исследований были определены мероприятия [139] по проверке соблюдения процедуры анализа, установленной в [8].

Фотометрический метод [8] основан на взаимодействии растворимой мономерной формы орто-кремниевой кислоты и силикатов с тетрагидратом парамолибдата аммония в кислой среде с образованием молибдкремниевой гетерополикислоты желтого цвета, измерении поглощения света окрашенных форм определяемого элемента, регистрации аналитического сигнала при максимуме поглощения и определении массовой концентрации аналита по установленной градуировочной зависимости  $A=f(C_{Si(IV)})$ .

Процесс образования молибдкремниевой гетерополикислоты желтого цвета описан уравнениями (2.1 – 2.3):



Тогда как взаимодействие гексафторсиликата натрия (ГСО 8212–2002) с тетрагидратом парамолибдата аммония в кислой среде можно описать следующими уравнениями (2.4 – 2.9):



Из уравнений реакций следует, что взаимодействие  $Na_2[SiF_6]$  с  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$  в солянокислой среде происходит с возможным образованием конкурирующих химических соединений: газообразного тетрафторида кремния, нерастворимого осадка диоксида кремния, кремнефтористоводородной кислоты. В результате несоответствия матричных компонентов в анализируемом растворе процессу образования

молибдодокремниевой гетерополикислоты желтого цвета по [8], наблюдается занижение аналитического сигнала, оптической плотности, которое приводит к завышению массовой концентрации кремния при его количественном химическом анализе (КХА) (рисунок 2.1).

Одновременно, для полноты оценки полученной информации, в этой работе мы рассмотрели экспериментальные данные по построению градуировочных зависимостей  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации проб. Измерения проводили на атомно-абсорбционном спектрометре высокого разрешения с источником непрерывного спектра ContrAA® 700 (Analytik Jena AG, Германия) с автодозатором жидких проб. Для установления функциональной зависимости между аналитическим сигналом и концентрацией элемента в градуировочном растворе использовали водные растворы, приготовленные из СО с концентрациями ( $C_{Si(IV)}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>):  $3,56 \cdot 10^{-2}$  (или  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 1,00) кремния (ГСО 8212–2002 и ГСО 8934–2008) путем разбавления высокочистой водой в мерных колбах вместимостью 10,00 см<sup>3</sup>. При построении градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  руководствовались инструментальными параметрами и температурно-временной программой атомизатора, разработанной изготовителем спектрометра ContrAA® 700.

Градуировочные зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  определения кремния методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации проб представлены на рисунке 2.2. Кривые 1 и 2 (рисунок 2.2) не совпадают друг с другом. Различие сигнала атомного поглощения кремния для рассмотренных индивидуальных кремнийсодержащих веществ составляет 31,9 %. Относительное СКО случайной составляющей погрешности спектрометра при измерении массовой концентрации элементов с электротермическим атомизатором не более 3,0 %. Результат не приемлем и находится за пределами установленного норматива [140, 141].

По-видимому, это связано с разложением  $Na_2[SiF_6]$  (ГСО 8212–2002) в графитовом термическом атомизаторе и образованием летучего соединения

аналита [142], приводящего к его частичной потере еще на стадии пиролиза, уравнение (2.10):

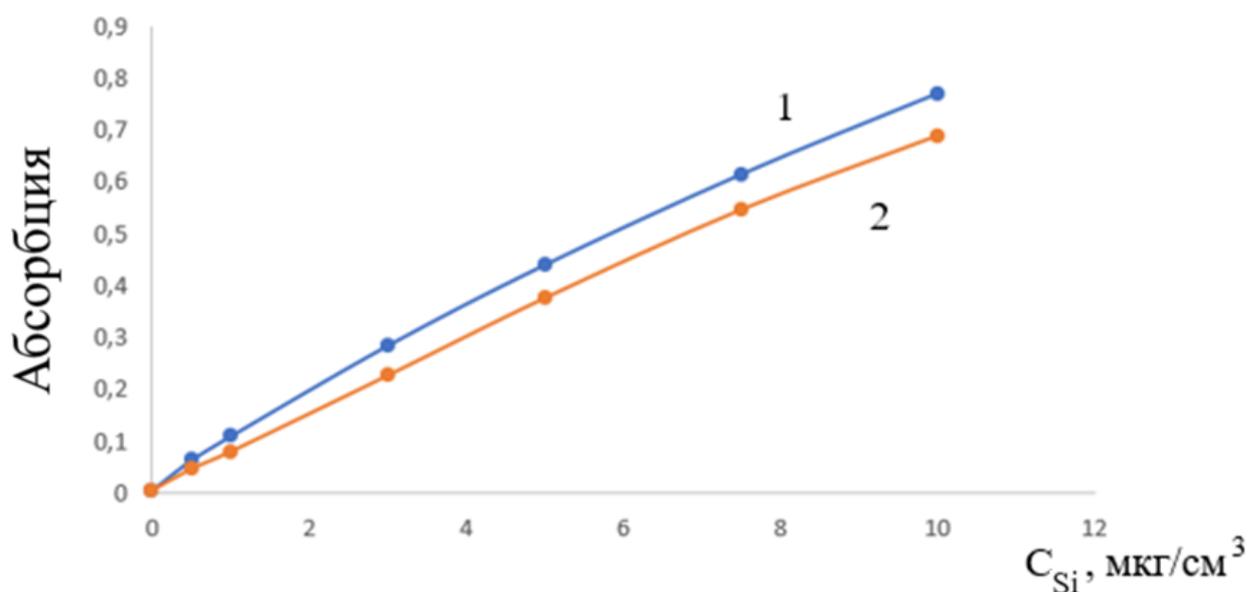


Рисунок 2.2 – Градуировочные зависимости определения Si (IV) методом атомно-абсорбционной спектроскопии в режиме электротермической атомизации проб с использованием СО:  
1) ГОСТ 8934–2008; 2) ГОСТ 8212–2002

Для обоснования и предложения определенных критериев оценки достоверности полученных результатов и правомерности их применения к КХА кремния особое внимание было уделено стадии пиролиза. Это было связано с тем, что на данной стадии даже при очень больших молярных соотношениях холостой пробы к аналиту можно рассмотреть процесс разделения матрицы раствора и аналита, а также сделать заключение о потерях последнего до стадии атомизации.

На рисунках 2.3 – 2.4 показаны кривые пиролиза для водного раствора кремния, с содержанием аналита в различных формах, в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ .

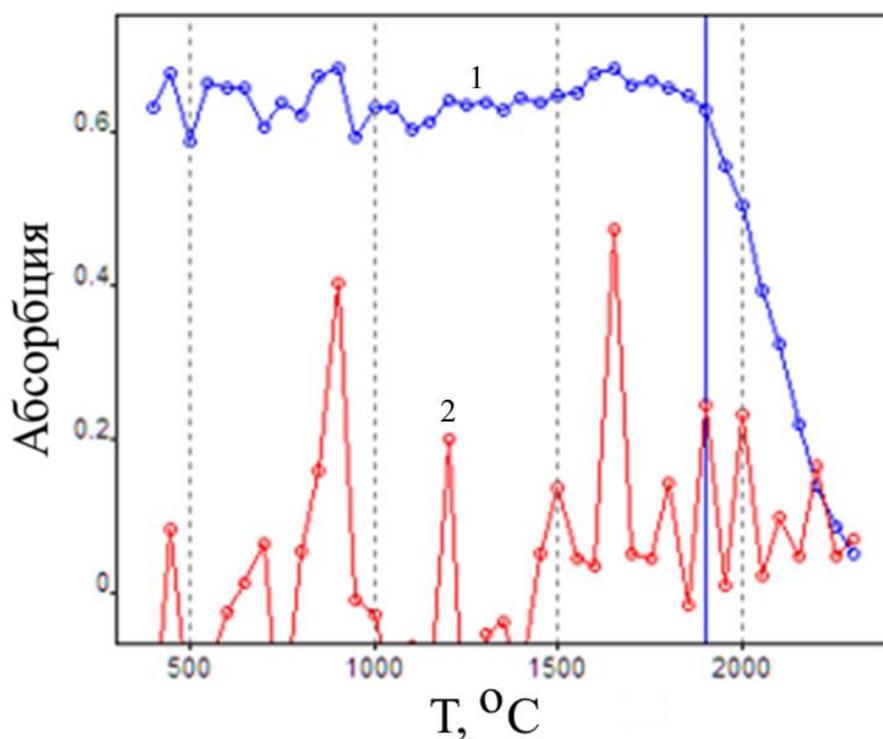


Рисунок 2.3 – Кривая пиролиза водного раствора  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  с содержанием 10 нг Si в присутствии палладия и магния – в качестве модификаторов:  
1 – атомное поглощения кремния; 2 – фон

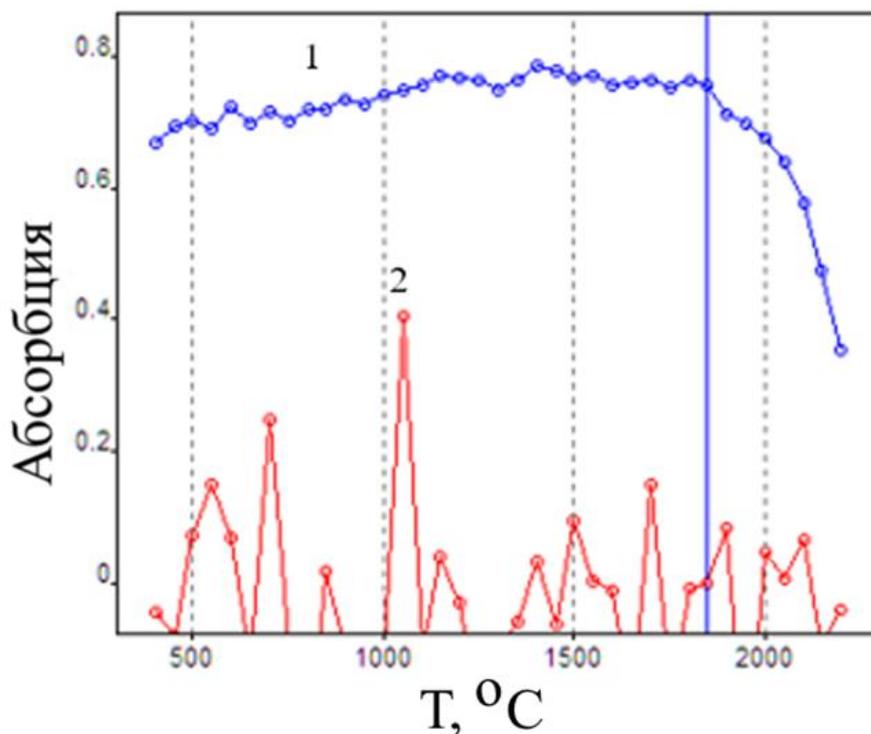
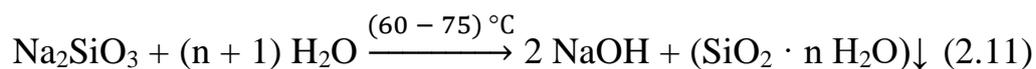


Рисунок 2.4 – Кривая пиролиза водного раствора  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  с содержанием 10 нг Si в присутствии палладия и магния – в качестве модификаторов:  
1 – атомное поглощения кремния; 2 – фон

Из представленных экспериментальных данных следует, что при использовании растворов  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  наблюдаются частичные низкотемпературные потери кремния. В диапазоне температур от 400 до 1150 °C сигнал атомного поглощения кремния не постоянен. Стабилизация сигнала прослеживается в диапазоне температур от 1200 до 1900 °C (рисунок 2.3). В растворе с содержанием кремния в виде  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  аналит находится в более устойчивой форме, уравнение (2.11):



В диапазоне температур от 400 до 1850 °C сигнал атомного поглощения кремния постоянен (рисунок 2.4).

При электротермической атомизации кремния из растворов  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA® 700 вокруг аналитической линии кремния, приходящейся на пиксель № 100 из двухсот задействованных, хорошо видны спектральные помехи (рис. 2.5). Их появление обусловлено молекулярным поглощением сплошного спектра газообразных двухатомных молекул NaF, образующихся при разложении  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  (ГСО 8212–2002) в графитовом термическом атомизаторе.

Молекулярное поглощение наблюдается в результате испарения матричных компонентов с веществом аналита и поглощения части аналитической атомной резонансной линии, эмитированной из селективного источника света. Молекулярная абсорбция превалирует над рассеянием света и вслед за неселективным сигналом молекулярного поглощения следуют менее выраженные сигналы, обусловленные рассеянием света. Задержка во времени обусловлена перемещением пара от центра печи вдоль ее оси и образованием большинства рассеивающих конденсированных частиц в более холодных зонах печи. Это создает дополнительные благоприятные условия для образования поглощающих молекул и многократно увеличивает неселективное поглощение [143].

Для более эффективного удаления матрицы на стадии пиролиза и образования молекулярных линий поглощения MeF в методе ЭТААС используют  $\text{NH}_4\text{F}$  [144, 145].

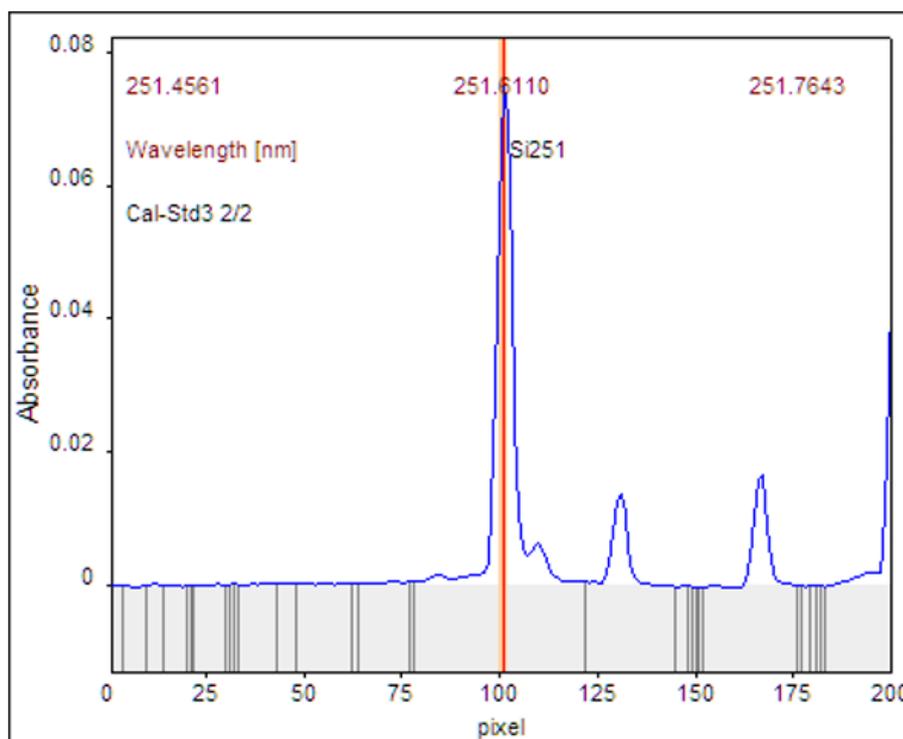


Рисунок 2.5 – Спектры молекулярного поглощения NaF, образующегося при разложении  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  (ГСО 8212–2002) в графитовом термическом атомизаторе при вводе  $20 \text{ мм}^3$  градуировочного раствора, содержащего  $1,78 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$  кремния

Присутствие структурированного фона, представленного в виде узких молекулярных полос около спектральной линии аналита, может привести к достаточно серьезным проблемам при построении зависимости  $A_{\text{int}}=f(C_{\text{Si(IV)}})$  с использованием градуировочных растворов с содержанием кремния в форме  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ .

Наиболее радикально проблема учета подобной спектральной помехи может быть решена с помощью коррекции фона с использованием атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра, оптимизацией температурно-временной программы, введением химических модификаторов и проведением атомизации в

изотермических условиях. Для обеспечения снижения фонового поглощения света следует использовать прием повышения скорости температуры на стадии атомизации [143].

Таким образом, анализ экспериментальных и литературных данных показывает, что при использовании водного раствора кремния с содержанием аналита в форме  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  представляется перспективным подход к определению кремния по молекулярной линии поглощения  $\text{SiF}$  с оптимизацией параметров температурно-временной программы нагрева печи. Однако стоит задуматься о возможном определении кремния по молекулярному поглощению только в отсутствие химических модификаторов, т.к. использование модификаторов скорее всего приведет к регистрации атомного поглощения кремния [146–148].

Данные факты должны быть обязательно приняты во внимание при разработке методики КХА кремния. При сравнении опубликованных ранее методик анализа кремния в воде и водных растворах следует, что в большинстве публикаций [17, 95–97, 101, 103, 105, 106, 108–112] отсутствует информация о составе градуировочных растворов. В работах [100, 102] авторы используют МСО 0130:2000 (Украина). При этом следует отметить, что поставки этого стандартного образца на территорию России прекращены (Приложение № 1 от 28.06.2021 г. № 1035 к постановлению Правительства РФ от 29.12.2018 г. № 1716–83). Особое внимание необходимо уделить стандартизованным методикам [7, 8, 99], в которых в качестве градуировочных растворов авторы предлагают использовать растворы с содержанием кремния в виде  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$ .

Таким образом, после проведения критической оценки влияния состава СО на построение градуировочных зависимостей  $A=f(C_{\text{Si(IV)}})$  при определении кремния методом молекулярной спектрометрии оптимальным решением является применение ГСО 8934–2008. При отсутствии СО допускается в качестве основного градуировочного раствора использовать растворы, приготовленные из химических соединений, содержащих кремний в форме

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  или  $\text{SiO}_2$ . При построении градуировочных зависимостей  $A_{int}=f(C_{\text{Si(IV)}})$  методом ЭТААС с применением ГСО 8934–2008 атомизацию кремния следует проводить по линии атомного поглощения Si, а с ГСО 8212–2002 – по молекулярной линии поглощения SiF. Определение кремния методом ЭТААС по установленной градуировочной зависимости с использованием ГСО 8212–2002 целесообразно проводить в водных растворах с содержанием фторид-ионов, составляющих матрицу анализируемого образца.

При проведении дальнейших исследований методом ЭТААС было принято решение в качестве СО использовать ГСО 8934–2008 и атомизацию аналита проводить по более интенсивной резонансной линии атомного поглощения Si 251,611 нм с использованием различных типов химических модификаторов для устранения неселективного поглощения, возникающего в результате возможной атомизации незначительно различающихся по летучести матричных компонентов реальных проб и аналита.

## 2.4 Методика фотометрического определения кремния

Определение массовой концентрации кремния в анализируемых образцах в условиях внутрилабораторной прецизионности по показателю воспроизводимости проводили на однолучевом спектрофотометре модификации СФ-2000-02. Для определения концентрации предварительно строили градуировочную зависимость  $A=f(C_{\text{Si(IV)}})$ . Шкалу градуировочных растворов кремния готовили из рабочего градуировочного раствора кремния Б1 с концентрациями ( $C_{\text{Si(IV)}}$ , ммоль/дм<sup>3</sup>): 0,00;  $3,56 \cdot 10^{-2}$ ;  $7,12 \cdot 10^{-2}$ ; 0,14; 0,21; 0,29 (или  $C_{\text{Si(IV)}}$ , мг/дм<sup>3</sup>: 0,00; 1,00; 2,00; 4,00; 6,00; 8,00).

Настройки работы спектрофотометра: максимум поглощения  $\lambda_{max} = 396,8$  нм; толщина поглощающего слоя  $l = 1$  см; режим измерения – концентрация; смена образцов – автоматическая.

## **2.5 Методика изучения защитного покрытия на поверхности графитовой печи**

Изучение поверхности графитовой печи после нанесения перманентного модификатора проводили на сканирующем электронном микроскопе HITACHI Regulus SU8220. Для создания защитного покрытия из тугоплавкого карбида вольфрама в точке дозирования пробы предварительно на платформу печи при помощи автодозатора атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA® 700 вносили 20 мм<sup>3</sup> раствора вольфрамата натрия с массовой концентрацией (С, моль/дм<sup>3</sup>): 0,60 (по вольфраму) с последующим её прокаливанием и образованием карбидного покрытия при пятикратной обработке.

Настройки работы электронного микроскопа: разрешение (вторичные электроны): 0,8 нм при 15 кВ, WD 4 мм 1,1 нм при 1 кВ в режиме торможения электронов; увеличение: низкое x20 – x2000, высокое x100 – x1 000 000; ускоряющее напряжение от 0,5 до 30 кВ (0,1 кВ за шаг); электронная пушка — холодный катод с полевой эмиссией.

## **2.6 Методики определения матричных компонентов в реальных пробах воды**

### **2.6.1 Методика ИК-спектроскопического определения органического углерода**

Определение концентрации органического углерода в воде проводили на анализаторе общего углерода модели ТОС-L CPN по ГОСТ 31958. Для определения концентрации предварительно строили градуировочную зависимость  $A_{int}=f(C_{\text{Собщ.}})$ . Шкалу градуировочных растворов общего углерода готовили из основного градуировочного раствора фталата калия с концентрацией (С, моль/дм<sup>3</sup>): 0,083 общего углерода (или С, мг/дм<sup>3</sup>: 1000,00). Для приготовления основного градуировочного раствора использовали ГСО

№ 2216–81 с массовой долей фталата калия ( $99,989 \pm 0,014$ ) % при  $P=0,95$ . Концентрация общего углерода ( $C$ , ммоль/дм<sup>3</sup>) в растворах для градуировки соответствовала: 0,00; 0,83; 1,67; 3,33; 4,17; 8,33; 16,70; 20,80 (или  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>: 0,00; 10,00; 20,00; 40,00; 50,00; 100,00; 200,00; 250,00).

Настройки работы спектрометра: метод измерения – бездисперсионное ИК детектирование / каталитическое окисление при 680 ° С; автоматическое разбавление с кратностью от 2 до 50; метод ввода пробы – автоматический; время анализа – 3 мин; предел детектирования – 50 мкг/дм<sup>3</sup>; газ носитель – очищенный атмосферный воздух.

## **2.6.2 Методика определения жесткости воды (по кальцию и магнию) методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенным атомизатором**

Определение жесткости воды (по кальцию и магнию) проводили по стандартизованной на территории РФ методике с использованием атомно-абсорбционного спектрометра серии ContrAA® 700 с пламенным атомизатором.

Для определения концентраций предварительно строили градуировочные зависимости  $A_{int}=f(C_{Me(II)})$ . Для приготовления основного градуировочного раствора использовали ГСО 7682–99 с массовой концентрацией ионов кальция ( $1,00 \pm 0,01$ ) г/дм<sup>3</sup> при  $P=0,95$  и ГСО 7681–99 с массовой концентрацией ионов магния ( $1,00 \pm 0,01$ ) г/дм<sup>3</sup> при  $P=0,95$ . Концентрация ионов кальция в растворах для градуировки соответствовала ( $C$ , ммоль/дм<sup>3</sup>): 0;  $2,50 \cdot 10^{-2}$ ;  $5,00 \cdot 10^{-2}$ ;  $7,50 \cdot 10^{-2}$ ; 0,13; 0,25; 0,38 (или  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>: 0,00; 1,00; 2,00; 3,00; 5,00; 10,00; 15,00). Концентрация ионов магния ( $C$ , ммоль/дм<sup>3</sup>): 0;  $8,23 \cdot 10^{-3}$ ;  $1,65 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,47 \cdot 10^{-2}$ ;  $4,12 \cdot 10^{-2}$ ;  $8,23 \cdot 10^{-2}$ ; 0,12 (или  $C$ , мг/дм<sup>3</sup>: 0,00; 0,20; 0,40; 0,60; 1,00; 2,00; 3,00).

Настройки работы спектрометра: линия атомного поглощения для кальция – 422,6728 нм, для магния – 285,2125 нм; источник света – ксеноновая

короткодуговая лампа с УФ-дугой с режимом «hot spot»; спектроскопический буферный раствор – хлорид лантана; измерения резонансного поглощения света при его прохождении через атомный пар исследуемого образца для атомов кальция – без поворота горелки, для атомов магния – с поворотом горелки на  $90^\circ$ ; пламя – воздух/ацетилен; расход газа –  $80 \text{ дм}^3/\text{ч}$  для кальция,  $70 \text{ дм}^3/\text{ч}$  для магния; горелка – 100 мм; высота горелки – (5–8) мм; дозировочный стаканчик вместимостью  $50 \text{ см}^3$  из полипропилена; ввод пробы в атомизатор – при помощи автодозатора AS-52s; число параллельных измерений – три; одновременная регистрация аналитического сигнала атомного поглощения и фона; режим считывания – площадь пика с трехпиксельной регистрацией ПЗС.

### 2.6.3 Химические методы определения макрокомпонентов в воде

#### 2.6.3.1 Осадительное титрование

Определение макрокомпонентов в воде таких, как ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и ионы  $\text{Cl}^-$  проводили для установления типа водного объекта. Для этого использовали химические методы анализа, основанные на реакциях взаимодействия между анализируемыми ионами и титрантом с образованием малорастворимых соединений, выпадающих в виде осадка ( $\text{BaSO}_4\downarrow$  - при определении ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{AgCl}\downarrow$  - при определении ионов  $\text{Cl}^-$ ).

Конечную точку титрования при определении ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  устанавливали с использованием индикатора – нитхромазо. В точке эквивалентности избыток ионов бария реагировал с индикатором с образованием комплексного соединения и изменением фиолетовой окраски на голубую.

Концентрацию хлорид-ионов определяли методом Мора. Индикатором служит хромат-ион, который образует красно-кирпичный осадок  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ , более растворимый, чем галогениды серебра ( $S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $S(\text{AgCl}) = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ). Избыток ионов серебра реагировал с индикатором

только после полного осаждения хлорид-ионов. Титрование проводили при рН (7–10).

### 2.6.3.2 Гравиметрический метод

Массовую концентрацию сухого остатка определяли гравиметрическим методом по разности масс между остатком, полученным при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды в предварительно взвешенной фарфоровой чашке и высушивании его при температуре  $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$  до достижения постоянной массы, по сравнению с первоначальной массой пустой чашки.

Таким образом, установлено влияние состава СО утвержденного типа на вид градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{\text{Si(IV)}})$  при определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Различие сигнала атомного поглощения кремния для СО с содержанием кремния в форме  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$  (ГСО 8212–2002) и с содержанием кремния в форме  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (ГСО 8934–2008) составляет 31,9 %, что находится за пределами воспроизводимости электротермической атомизации. Наибольшая термическая устойчивость кремния зарегистрирована при его нахождении в форме  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . В диапазоне температур от 400 до 1850 °С сигнал атомного поглощения Si 251,611 нм постоянен. Принято в дальнейшем исследования проводить с использованием ГСО 8934–2008.

Предложенные подходы позволяют достичь выполнения поставленной цели.

### **ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТРИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВОДЫ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ НИ-ВР-ЭТААС**

#### **3.1 Экспериментальное обоснование представительности пробы воды для выбора параметров атомизации кремния в методе НИ-ВР-ЭТААС**

Вода является сложным раствором различных веществ, т.к. в процессе естественного круговорота соприкасается с большим количеством разнообразных минералов и органических соединений [149, 150].

В практике химического анализа часто встречаются ситуации, когда надежному и точному определению аналита мешают другие компоненты, присутствующие в анализируемом образце [151]. К мешающим могут относиться компоненты, составляющие матрицу образца, которые представлены в воде в виде совокупности хлоридов, сульфатов, карбонатов и гидрокарбонатов щелочных и щелочноземельных металлов [20, 152].

Матричные компоненты пробы оказывают большое влияние на чувствительность определения, точность, предел обнаружения и предел количественного определения, линейный диапазон градуировочного графика [151, 153, 154]. Число публикаций по данному вопросу на сегодняшний день неуклонно растет, т.к. метод ЭТААС, как и любой другой инструментальный метод, имеет свои недостатки, важнейшими из которых являются так называемые матричные помехи – спектральные и неспектральные [151, 155].

Если летучие органические компоненты матрицы можно удалить из раствора пробы сравнительно легко, то сложные неорганические пробы воды для разделения компонентов представляют собой трудную задачу. В методе ЭТААС при отделении от пробы матричных компонентов могут происходить значительные потери определяемого элемента, если аналит и мешающие соединения незначительно различаются по летучести. Сложность состоит

также в том, что летучесть аналита зависит не только от его свойств, но и от состава матрицы [143].

Поэтому для сложных матриц необходимо тщательное изучение влияния зависимости определяемого элемента от матричных компонентов в анализируемой пробе. Изучение зависимости лучше всего проводить на реальном объекте, для которого разрабатывается методика анализа [143, 156, 157]. Оценка химического состава и количества, концентрации, матрицы позволит грамотно подобрать параметры температурно-временной программы нагрева печи в методе НИ-ВР-ЭТААС и выбрать модификатор.

При выборе объекта для оптимизации температурно-временной программы нами был проведен анализ восьми проб воды природной (подземной) минеральной и определены: концентрации сульфат- и хлорид-ионов, концентрации ионов Ca (II) и Mg (II), определяющих общую жесткость водных растворов, сухой остаток (общая минерализация). Результаты представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Химический состав воды природной (подземной) минеральной

Проба воды	Концентрации ионов, мг/дм <sup>3</sup>				Общая жесткость, °Ж	Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		
Вода из скважины № 13-Э, с. Обуховское, Свердловская область	49,8±1,5	630±31	17,0±2,6	9,0±1,3	1,6±0,2	1476±133
Вода из скважины № 3, пос. Липовка, Свердловская область	177±16	4108±370	94,0±14,1	22,0±3,1	6,5±1,0	6458±323

Окончание таблицы 3.1

Проба воды	Концентрации ионов, мг/дм <sup>3</sup>				Общая жесткость, °Ж	Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>		
Вода радоновая из скважины № 45028, пос. Изумруд, Свердловская область	96,0±9,4	35,5±3,8	46,0±6,9	16,0±2,2	3,6±0,5	292±26
Вода из скважины № 4641, с. Хомутино, Челябинская область	115±11	1205±59	28,0±4,2	45,0±6,3	5,1±0,8	3968±357
Вода из скважины № 315, с. Верхняя Полевая, Курганская область	Менее 2,0	1595±78	300±30	171±24	29,0±4,4	6528±326
Вода из скважины № 13-Б, 19-ый км Червишевского тракта, Тюменская область	Менее 2,0	Более 5000	141±14	57,0±8,0	11,7±1,8	10320±516
Вода из скважины № 1/85, г. Уфа, Республика Башкортостан	Более 2500	Более 5000	5940±594	1729±173	439±66	102190±5110
Вода из скважины № 12249, с. Бухарай, Республика Татарстан	1824±182	Более 5000	7315±732	2736±274	590±89	187404±9370

На основании полученных результатов было принято решение для оптимизации температурно-временной программы в методе НИ-ВР-ЭТААС использовать природную воду из скважины № 12249, с. Бухарай, Заинский район, Республика Татарстан (далее по тексту – вода минеральная из скважины № 12249). Данный объект характеризуется наиболее высоким содержанием матричных компонентов.

К настоящему времени опубликованы данные [17, 21, 112] по определению кремния в воде на спектрометре МГА-915МД («Люмэкс», Санкт-Петербург) с корректором фона на основе эффекта Зеемана в постоянном магнитном поле, с обычным для ЭТААС линейчатым источником излучения, графитовыми кюветами продольного нагрева и невысоким спектральным разрешением [157]. Однако, можно предположить, что при атомизации воды минеральной из скважины № 12249 будут наблюдаться молекулярные полосы макрокомпонентов, причем в различные моменты времени. При применении спектрометров с коррекцией на основе эффекта Зеемана в переменном магнитном поле тонко структурированный молекулярный спектр может смещаться под действием магнитного поля и попадать на место атомной линии определяемого элемента [131]. Поэтому, применение спектрометров такого типа для прямого анализа вод со сложной матрицей является проблематичным. Однако, учитывая высокий минеральный состав анализируемой воды, перед нами стоит необходимость исследования возможных матричных помех.

В настоящей работе удалось это сделать с помощью атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с источником непрерывного спектра ContrAA® 700. Экспериментальные исследования по решению похожей аналитической задачи при определении золота в сложных матрицах с использованием этого спектрометра обобщены в публикации [157].

Основным достоинством атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA® 700 является использование дуговой ксеноновой лампы высокого

давления с источником непрерывного спектра [143]. Принципиальным является конструкция двойного эшелле-монохроматора (Double Echelle Monochromator – DEMON) высокого разрешения. Он кардинально отличается от тех, которые применяются в классических атомно-абсорбционных спектрометрах. Свет поступает через входную щель, проходит через поворотную призму, отражается от зеркальной поверхности и выходит обратно, уже будучи разложенным на спектр. Только небольшая часть этого спектра отражается и через систему зеркал и объективов и направляется на дифракционную решётку, после чего свет дополнительно разлагается на составляющие, затем область спектра шириной чуть более одного нанометра поступает на диодно-матричный детектор. Таким образом достигается разрешение в 2 пм в диапазоне измерений от 190 до 900 нм [143]. В качестве детектора используется система миниатюрных полупроводниковых детекторов излучения CCD. В ЭТААС с селективным источником света проводятся двумерные измерения: регистрируется изменение сигналов поглощения (полного и фонового) во времени [143]. В атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с непрерывным источником спектра возможно проведение одно- (1D-абсорбция), двух (2D-абсорбция) и трёхмерных (3D-абсорбция) измерений. В последнем случае производится регистрация изменения сигнала поглощения во времени и по длинам волн. Это позволяет выяснять причину спектральных фоновых помех [143]. Согласно банку спектральных данных прибора спектр сравнения принадлежит молекулам SiO, который устраняется при обработке данных с помощью уравнения математической коррекции [158]. В работе [159] показана возможность корректного определения кремния в водных суспензиях нанокристаллов SiC методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Спектрометр серии ContrAA® 700 с электротермическим атомизатором может быть рекомендован для определения некоторых неметаллов методом молекулярной абсорбции [160]. Определение серы в пробах различного

состава проводят по линии CS 258,056 нм [161, 162], а в качестве альтернативы исследуют Si [163]. Таким образом, варьирование температурных программ нагрева печи и применение модификаторов позволяет определять кремний в различных объектах контроля методом НИ-ВР-ЭТААС.

При анализе воды минеральной из скважины № 12249 диагностика условий атомизации матричных элементов по пику атомного поглощения показывает низкую степень атомизации кремния и мощный сигнал фонового поглощения (рисунок 3.1). Виден высокий неселективный сигнал абсорбции (кривая 2), который плохо компенсируется. Наблюдается эффект перекоррекции – сигнал атомной абсорбции Si 251,611 нм уходит в область отрицательных значений. Несмотря на высокую изотермичность печи поперечного нагрева наблюдаются сильные матричные помехи.

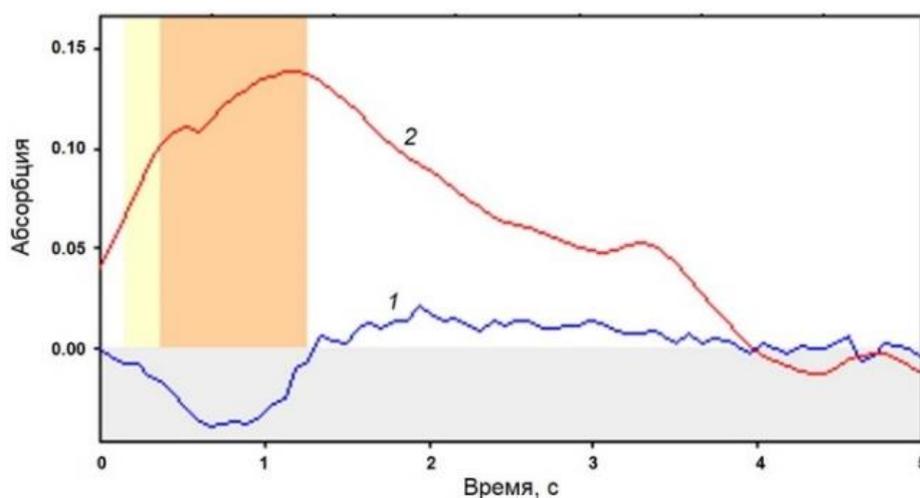


Рисунок 3.1 – Сигнал 20 мм<sup>3</sup> воды минеральной из скважины № 12249 при атомизации в виде разделенных импульсов атомной (1) и неселективной (2) абсорбции на линии Si 251,611 нм. Кратность разбавления пробы – 1.

На рисунке 3.1 представлен аналитический сигнал, полученный при атомизации 20 мм<sup>3</sup> анализируемой воды в традиционном для ЭТААС виде с разделенными импульсами атомной (1) и неселективной (2) абсорбции.

Оценка поглощения образца воды минеральной из скважины № 12249 позволяет сделать заключение о том, что в анализируемой пробе при данных условиях происходит не только спектральное наложение матричных

компонентов, но и существенное химическое подавление сигнала атомной абсорбции [156]. Высокая минерализация образца не позволяет определять кремний методом НИ-ВР-ЭТААС.

Для снижения уровня фонового поглощения при электротермической атомизации воды минеральной был применен способ разбавления раствора пробы [143]. На рисунке 3.2 представлены соответствующие рисунку 3.1 сигналы, полученные после разбавления анализируемой пробы в 10 раз высокочистой водой.

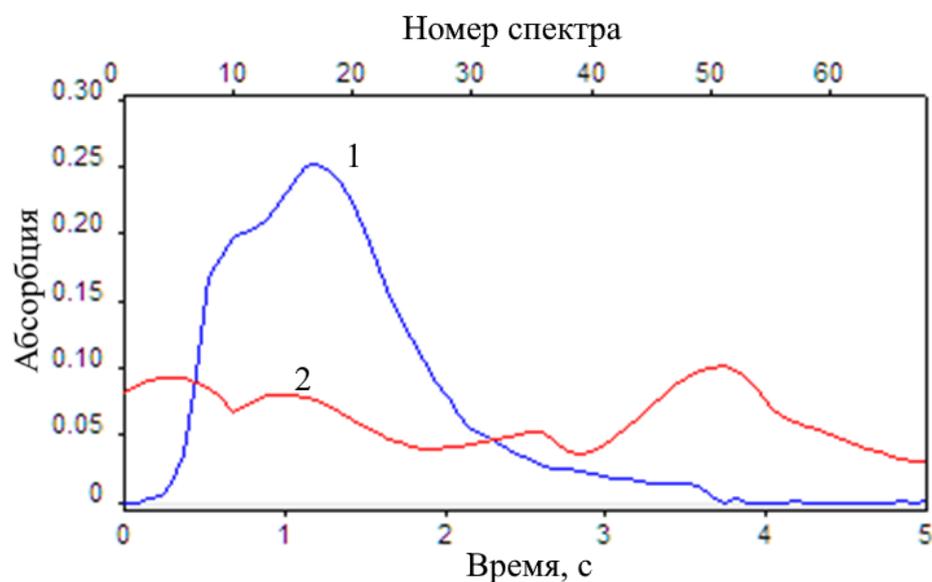


Рисунок 3.2 – Сигнал 20 мм<sup>3</sup> воды минеральной из скважины № 12249 при атомизации в виде разделенных импульсов атомной (1) и неселективной (2) абсорбции на линии Si 251,611 нм. Кратность разбавления пробы – 10.

Изучение зависимости сигнала атомного поглощения от времени при атомизации 20 мм<sup>3</sup> пробы воды показывает, что амплитуда неселективного поглощения уменьшилась почти в два раза, и эффект перекомпенсации исчез. Поэтому импульс атомной абсорбции по площади увеличился до 0,34185. Изменение концентрации мешающих паров матрицы произошло за счет разбавления пробы высокочистой водой. При рассмотрении поглощения вокруг аналитической линии кремния, приходящейся на пиксель № 100 из двухсот задействованных, наблюдаются хорошо заметные тонко структурированные молекулярные спектры (рисунок 3.3).

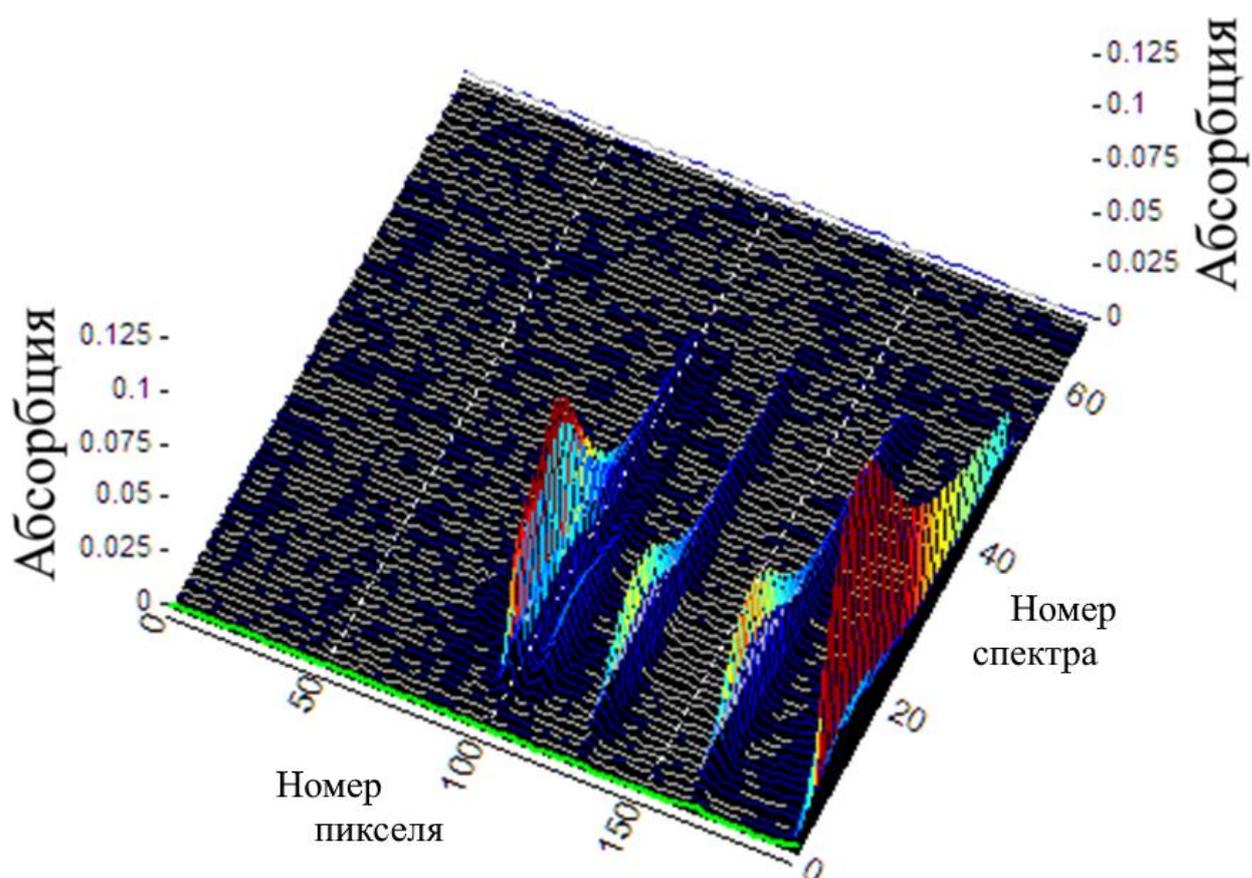


Рисунок 3.3 – Сигнал атомного поглощения при атомизации 20 мм<sup>3</sup> воды минеральной из скважины № 12249 в виде абсорбционного спектра.

Кратность разбавления пробы – 10.

На рисунках 3.2 – 3.3 видно, что неселективное поглощение обусловлено неустановленными химическими соединениями весьма сложной матрицы воды минеральной из скважины № 12249. Это негативно сказывается на селективности определения аналита.

Установлено увеличение сигнала атомного поглощения кремния по мере эксплуатации графитовой печи и естественного разрушения ее первоначально плотного пирографического покрытия. Вероятно, что стенки печи начинают более активно взаимодействовать с молекулярным паром матрицы и карботермически восстанавливать присутствующие в нем оксиды, создающие неселективную абсорбцию. Наблюдается проявление «эффекта памяти», которое выражается затянутостью пика поглощения (рисунок 3.2). Широкий затянутый пик абсорбции тянется на несколько секунд от

максимума и вызван неподходящим материалом поверхности атомизатора [143]. Затянутость пика поглощения указывает на уменьшение времени жизни графитовой кюветы [158].

К настоящему времени мы не встречали публикаций с экспериментальными данными по термохимическому поведению кремния, в том числе в сложных матрицах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра.

Результаты анализа экспериментальных данных, представленных в этом разделе рассматриваемой работы, по нашему мнению, должны быть использованы в дальнейшей практической деятельности, например, при разработке методик анализа.

При разработке методик определения элементов методом НИ-ВР-ЭТААС необходимо оптимизировать условия выполнения измерений. Необходимо проводить подбор температурно-временной программы и химической модификации. Применять градуировочные растворы, близкие по составу к анализируемым пробам; проводить предварительное химическое разделение компонентов пробы (при необходимости); разбавлять растворы пробы (если позволяет предел обнаружения элементов) [143].

Анализ химического состава воды минеральной из скважины № 12249 и изучение окружения спектральной линии кремния дает возможность предположить наличие термохимических процессов, происходящих на поверхности атомизатора, в которых участвуют все компоненты сложной термодинамической системы, перечисленные в таблице 3.1.

### **3.2 Механизмы химического превращения матричных элементов в электротермических атомизаторах**

В электротермических атомизаторах при нагревании пробы происходит испарение растворителя, сублимация, диссоциация

конденсированных солей и других возможных соединений, диссоциация газообразных соединений и атомизация элементов. При этом на всех стадиях температурно-временной программы нагрева возможно также термохимическое взаимодействие различных компонентов пробы между собой, а также с материалом атомизатора и химически активной газовой фазы [143, 151].

Зачастую при испарении воды протекают химические процессы гидролиза: обменные реакции веществ с водой, когда один или оба ее иона ( $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ ) связываются с ионами растворенного вещества с образованием слабодиссоциирующего или малорастворимого продукта. Степень гидролиза зависит от химической природы составляющих данную соль ионов и сильно увеличивается при разбавлении раствора и его нагревании (термогидролиз) [143].

Наиболее типичным случаем для возможности протекания гидролиза является наличие соли многовалентного катиона, образующего слабое основание, и одновалентного аниона сильной кислоты. При гидролизе такого вещества образуются основные соли, уравнения (3.1 – 3.2):



Эти соли в дальнейшем при температурной обработке в методе ЭТААС разлагаются до оксидов, уравнение (3.3):



Наличие галогенидов в конденсированном остатке пробы после пиролиза обычно приводит к раннему, низкотемпературному, поступлению определяемого аналита в газовую фазу в начале стадии атомизации и его потере из графитовой печи до достижения температуры диссоциации и атомизации [143, 151, 164].

После окончания стадии высушивания сухой остаток дозированной пробы на поверхности печи находится в виде отдельных микроскоплений: кристалликов или кластеров в виде каплевидных образований [143, 158].

Сухой остаток не образует компактного слоя [143, 165]. В зависимости от места расположения микропримесей, непосредственно на поверхности печи или в порах графита, соли могут по-разному вести себя при дальнейшем нагреве печи [143]. Остатки матричных компонентов в печи могут создавать «эффект памяти» и ухудшать прецизионность и правильность анализа [143]. Большая масса остатка может в некоторой степени перекрывать пучок света и, главное, препятствовать контакту дозируемых образцов с поверхностью атомизатора, что может изменить механизм пиролиза и атомизации определяемого элемента [143].

Присутствие труднолетучей матрицы пробы, сульфатов, в структуру которой может внедриться определяемый элемент, как правило, задерживает появление аналита в газовой фазе атомизатора. Некоторые матричные элементы пробы в присутствии углерода при высоких температурах связываются в стабильные карбиды [143, 151]. Согласно [143], элементы, имеющие сравнительно низкие температуры атомизации (K, Na и Mg), не реагируют с углеродом атомизатора. Вероятность образования карбидов наблюдается у Ca и Si. При разрушении пиропокрытия у графитовой печи количество углерода на поверхности увеличивается, что обеспечивает протекание реакций, уравнения (3.4 – 3.5):



т. е. кальций, с одной стороны, образует карбидное покрытие на поверхности печи, с другой – способствует восстановлению оксида кремния [164].

В соответствии с рекомендуемыми фирмой – изготовителем прибора ContrAA® 700 температурами стадии атомизации, K, Na и Mg атомизируются при одинаковой температуре ( $T_{at} = 1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и раньше отгоняются из анализируемой пробы, аналогично ведут себя Ca и Si, но уже при более высокой температуре атомизации ( $T_{at} = 2400 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Щелочноземельные элементы во время стадии пиролиза обычно претерпевают следующие преобразования в конденсированной фазе в слое,

контактирующим с поверхностью графитового атомизатора, уравнение (3.6) [143]:



Матричные помехи создают наибольшие проблемы для аналитиков. Это происходит за счет изменения операционных условий внесения растворов в графитовую печь и их термической обработки до момента атомизации элемента. Возможное образование летучих соединений аналита приводит к его потере при сравнительно низких температурах на стадии пиролиза. Затрудняется атомизация аналита и накопление его на поверхности атомизатора в результате появления термически устойчивых соединений аналита с компонентами матрицы или материалом атомизатора. Одновременное поступление компонентов матрицы и аналита в газовую фазу графитовой печи на стадии атомизации создает сильные помехи от неселективного и, в некоторых случаях селективного поглощения света. Изменение концентрации электронов в газовой фазе влияет на эффективность атомизации элементов с низкими значениями первых потенциалов ионизации атомов [151].

Правильность результата определения кремния в пробах воды с сильными матричными эффектами зависит от последовательности и содержания операций по устранению влияний и помех. Данные о взаимодействиях в системе атомизатора являются основой для оптимизации температурно-временной программы нагрева печи и химического модифицирования.

Усовершенствование приемов устранения влияний и помех в методе НИ-ВР-ЭТААС проводится экспериментально.

Таким образом, проведено изучение окружения спектральной линии Si 251,611 нм при атомизации реальной пробы воды со сложным химическим составом. Установлена низкая степень атомизации кремния и мощный сигнал фонового поглощения. Доказано, что прямой анализ воды с высоким солевым

составом в режиме электротермической атомизации невозможен. Сделано предположение о термохимических процессах, происходящих на поверхности атомизатора, в которых участвуют все компоненты сложной термодинамической системы. Принято решение для минимизации различного рода помех использовать химическую модификацию поверхности электротермического атомизатора и самой пробы минеральной воды.

## ГЛАВА 4 ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СО СЛОЖНОЙ МАТРИЦЕЙ

### 4.1 Термическая стабилизация кремния в графитовой печи

Современная атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией для анализа многих исследуемых материалов предусматривает широкое применение химических модификаторов. Только с 2000 г. в журналах *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* и *Spectrometry Acta* опубликованы на эту тему свыше 300 оригинальных статей [166].

Некоторые примеры неорганических химических модификаторов для определения кремния в конкретных объектах приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Химические модификаторы для определения кремния методом ЭТААС

Анализируемый объект	Рекомендуемый химический модификатор	Литер. источник
Природные и питьевые воды	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	[112]
Монокристаллы на основе галогенидов щелочных металлов	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; соли Zr, W	[164]
Сыворотка крови	Pd + Rh	[167]
Молоко	Pd	[168]
Биологические ткани	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	[169]
Изделия из титана	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ; $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ; соли W	[170]

Корректное использование химических модификаторов предполагает устранение в первую очередь мешающих матричных компонентов и эффектов проявления помех при исследовании конкретной пробы. С учетом этой информации проводится оптимизация выбора комплекса мероприятий, связанных с применением модификаторов для достижения требуемых метрологических параметров результатов аналитических определений.

Вместе с тем использование такого подхода невозможно без знания механизма действия конкретного химического модификатора во всех известных вариантах его применения [166]. Поэтому на основе исходных данных необходимо установить конкретные требования к процессу изучения взаимодействия определяемого элемента в анализируемом образце с матричными компонентами в графитовой печи и рассмотреть возможные изменения этих взаимодействий в присутствии химических модификаторов [151].

Природные и питьевые воды представляют значительный интерес с точки зрения систематизации экспериментальных результатов с учетом условий проведения экспериментов (формирование модификатора, измерение аналитических сигналов). Вода питьевая, природная пресная, соленая – это образцы, основной матричный компонент в которых сама вода. Условия атомизации элементов из матрицы соленых и пресных вод сильно отличаются и сопоставлять их следует отдельно [166].

Для полноты оценки информации в этой работе мы рассматривали экспериментальные данные не только для чистых водных растворов кремния (пробы без матрицы), но и для растворов с содержанием компонентов, составляющих матрицу реальных проб, которые были представлены в виде хлорида натрия. Из обширного круга химических модификаторов рассмотрению подвергались только наиболее часто используемые модификаторы металлического и оксидного типа в виде различных катионов солей модификатора (Ca, Fe, Ni, Pd, Pd/Mg) в нитратной форме; неорганической соли ионов  $\text{NH}_4^+$ ; в виде анионов –  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; в виде органических и неорганических кислот [140, 143, 164].

Стадия пиролиза проб, применяемая в методе ЭТААС, позволяет успешно устранять или снижать матричные помехи (спектральные, физические и химические) за счет температурно-временного разделения очередности перехода компонентов пробы в парообразное состояние. Режим стадии пиролиза предполагает максимальное удаление из ЭТА различных

мешающих матричных компонентов пробы без потери определяемого элемента. Значения предельных температур стадии пиролиза экспериментально определяют в методе ЭТААС по зависимости сигнала абсорбции определяемого элемента от температуры стадии пиролиза. При этом температурно-временные условия стадии атомизации сохраняются постоянными. Температура, соответствующая на данной зависимости экспериментально обнаруживаемому уровню снижения аналитического сигнала (обусловлено потерями определяемого элемента), принимается за предельную температуру стадии пиролиза (или несколько меньшая температура – до 100 °С) [155, 170].

При изучении кривых пиролиза для водных растворов кремния мы обязательно обращали внимание на дозируемый объем аналита, т.к. иногда наблюдается изменение температуры стадии пиролиза в зависимости от этого показателя [172]. Эффективность модификации достигали при высоком молярном соотношении модификатор/аналит (молярное соотношение химического модификатора к определяемому элементу составляло:  $(1 \cdot 10^2 - 1 \cdot 10^6)/1$ ) [143, 151, 173]. Кремний в водных растворах находился в форме  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Алгоритм изучения экспериментальных данных заключался в построении кривых пиролиза кремния в присутствии различных химических модификаторов и их сравнении между собой. Кривые пиролиза обладают хорошей наглядностью, однако при обработке результатов измерений фактические значения интегральной абсорбции не всегда позволяли корректно оценить взаимодействия в рассматриваемых системах: аналит – модификатор. Поэтому кривые пиролиза целесообразно было представить в нормированных сигналах. Для этого максимальное значение аналитического сигнала при построении кривой брали за единицу [143, 151]. Такой вид построения кривой пиролиза чрезвычайно облегчал интерпретацию результатов. Для обозначения количественных соотношений модификатор/аналит использовали следующую форму записи: например,  $(\text{Mg}+\text{Pd})/\text{Si}$  [143, 151].

## 4.2 Влияние химических модификаторов на кривые пиролиза

В рассматриваемой работе проведен анализ практического применения химических модификаторов и изучению процессов их воздействия на аналит и матрицу пробы в методе НИ-ВР-ЭТААС.

Изучение действия химических модификаторов в приложении к определению кремния в воде проводили, ориентируясь на основной матричный компонент – воду. При необходимости к рассмотрению привлекали также отдельные данные по химической модификации и для других элементов.

При определении кремния методом ЭТААС наиболее часто используются неорганические химические модификаторы металлического и оксидного типа [112, 143, 164, 168–170]. К модификаторам металлического типа относят палладий, железо и никель, а к модификаторам оксидного типа – магний и кальций [143, 151].

Обработка экспериментальных данных (рисунок 4.1) позволила сделать ряд выводов. При вводе кремния в атомизатор без химических модификаторов наблюдаются низкотемпературные потери аналита (кривая 1). Экспериментальные данные, полученные измерением атомного поглощения Si в присутствии модификаторов металлического типа, достаточно хорошо согласуются друг с другом (кривые 2 – 3). Температуры стадии пиролиза при этом совпадают и составляют 1750 °С.

Это связано с каталитическим механизмом действия этих металлов. В работе [174] авторы отмечают, что соли никеля и палладия участвуют в процессе восстановления соединений определяемых элементов до карбидов. Скорее всего кремний в анализируемом образце взаимодействует с материалом печи и это приводит к уменьшению его потерь при высокотемпературных процессах, происходящих в атомизаторе.

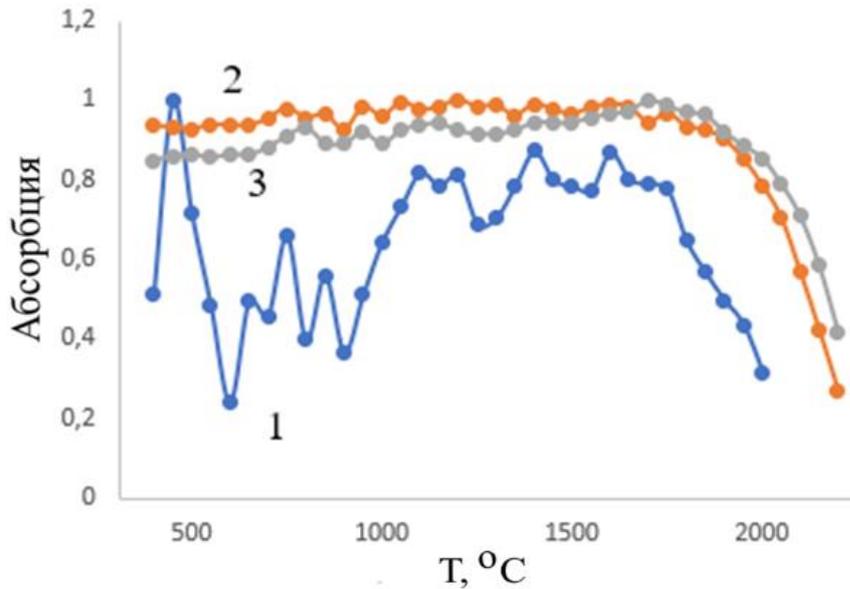


Рисунок 4.1 – Нормированные кривые пиролиза водного раствора, содержащего 10 нг кремния: 1 – без химических модификаторов и в присутствии: 2 – никеля; 3 – палладия в качестве химических модификаторов. Молярное отношение Ni/Si:  $2 \cdot 10^2$ . Молярное отношение Pd/Si:  $5 \cdot 10^3$

Применение смешанного магний-палладиевого химического модификатора обеспечивает большую термическую стабильность кремния в графитовой печи (рисунок 4.2, кривая 1), чем индивидуальный палладиевый модификатор (рисунок 4.1, кривая 3). Магний-палладиевый химический модификатор стабилизирует кремний в графитовой печи до 1800 °C.

Смешанный магний-палладиевый химический модификатор позволяет связать кремний в широком диапазоне температур в виде разбавленных конденсированных растворов оксидного и металлического типа и является лучшим способом термостабилизации кремния, чем применение индивидуального палладиевого модификатора. Это происходит за счет того, что кремний, палладий и магний наиболее вероятно могут присутствовать при электротермической атомизации на ранней фазе стадии пиролиза в виде конденсированных оксидов. Оценка термохимического поведения палладия показывает, что нитрат палладия при нагревании разрушается до PdO при

158 °С [175], а затем при 870 °С – до металла, имеющего температуру плавления 1552 °С [176, 177]. По данным термогравиметрии, при разложении нитрата магния после 400 °С образуется тугоплавкий MgO ( $T_{пл.} = 2800$  °С) [178, 179]. Углеродное восстановление MgO экспериментально до 1200 °С не зарегистрировано [178]. В работе [180] показано, что при более высоких температурах возможна стабилизация MgO графитом с образованием  $MgC_2^c$  и  $Mg_2C_3^c$ .

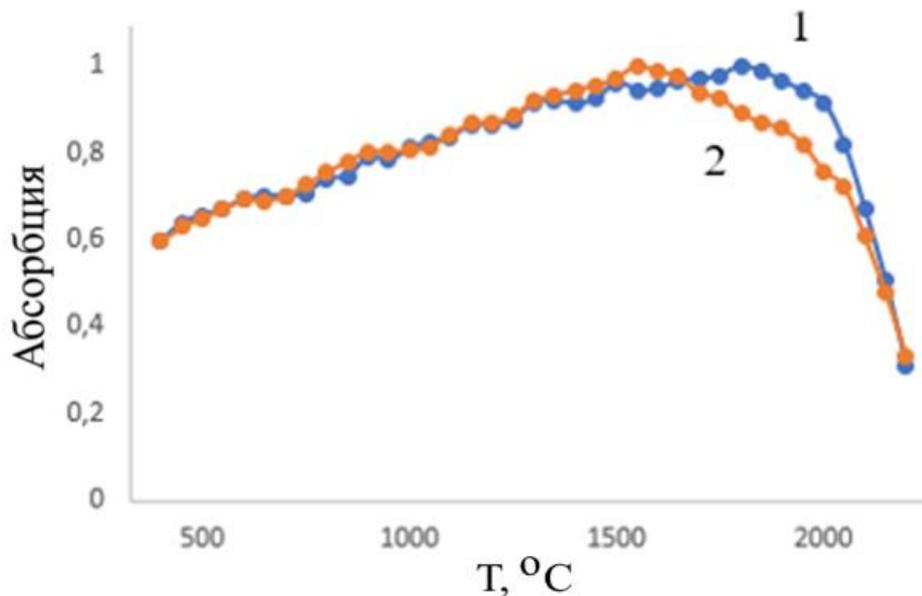


Рисунок 4.2 – Нормированные кривые пиролиза водного раствора, содержащего 10 нг кремния, в присутствии: 1 – магния и палладия; 2 – кальция в качестве химических модификаторов. Молярное отношение  $(Mg+Pd)/Si: 4 \cdot 10^3$ . Молярное отношение  $Ca/Si: 5 \cdot 10^2$

Анализируемый раствор кремния с магний-палладиевым химическим модификатором в графитовой печи образует две зоны «толстого» слоя пробы: зону химического взаимодействия с поверхностью атомизатора (нижняя зона) и зону, не контактирующую с ней (верхняя зона). Для термостабилизации кремния в верхней зоне слоя пробы необходим химический модификатор в виде нитрата магния, который образует индивидуальное соединение с оксидной формой определяемого элемента и сам присутствует в форме оксида магния. В результате взаимодействия оксидов образуется конденсированный

раствор оксидного типа. В нижней зоне слоя пробы протекает процесс восстановления аналита до элементарного кремния. Для термостабилизации кремния в данной зоне необходим химический модификатор в виде нитрата палладия, который образует индивидуальное соединение с элементарной формой аналита и сам находится в элементарной форме для более эффективного образования конденсированного раствора металлического типа [143, 171, 181].

Кальций, используемый в качестве химического модификатора для кремния в форме нитрата, обеспечивает термическую стабилизацию аналита до температуры 1550 °С (кривая 2, рисунок 4.2). В работе [164] показано термостабилизирующее действие кальциевого химического модификатора в нитратной форме. Авторы в этой работе показывают, что кремний и кальций могут присутствовать при электротермической атомизации на стадии пиролиза, как в виде оксидов, так и в виде карбидов.

Присутствие на стадии пиролиза конденсированных оксидов в электротермическом атомизаторе изменяет ход кривых пиролиза по сравнению с кривыми пиролиза, которые построены в присутствии модификаторов металлического типа (рисунок 4.1 и рисунок 4.2).

Наибольшая термическая устойчивость аналита зарегистрирована на рисунке 4.3, полученном при атомизации кремния в графитовой печи в присутствии молибдена,  $T_{\text{пир}} = 1850$  °С.

Возможность сильного связывания кремния этим химическим модификатором может возникать из-за вероятного улавливания аналита внутри тетрагональных полостей, существующих в сферической структуре гетерополикислоты в присутствии модификатора молибдена [182]. При разрушении поверхности графитовой печи возможна адсорбция молибдена из водных растворов [174].

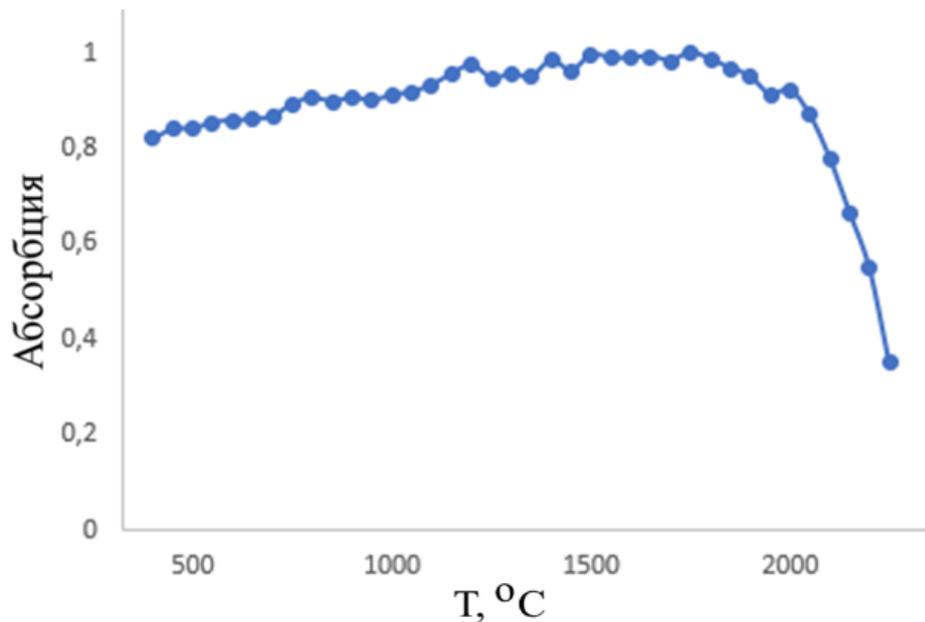


Рисунок 4.3 – Нормированная кривая пиролиза водного раствора, содержащего 10 нг кремния, в присутствии молибдена в качестве химического модификатора. Молярное отношение Mo/Si:  $3 \cdot 10^4$

Высокотемпературная стабилизация кремния железом в графитовой печи практически не изучена [164]. Представленная на рисунке 4.4 кривая пиролиза кремния устанавливает  $T_{\text{пир}} = 1750 \text{ }^\circ\text{C}$  при использовании нитратной формы железа.

Принципиальных отличий в кривых пиролиза кремния при использовании железа (рисунок 4.4) и применении чистых водных растворов с использованием солей никеля и палладия в качестве химических модификаторов не прослеживается (рисунок 4.1). В присутствии железа температура стадии пиролиза не смещается, по-видимому, это можно объяснить восстановлением соединений кремния и железа до карбидов. Электронная конфигурация железа  $[\text{Ar}]3d^64s^2$  схожа с электронной конфигурацией элементов платиновой группы, например у осмия  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^66s^2$  [183]. Поэтому в работах [183, 184] сделан вывод о том, что химические модификаторы, в составе которых присутствует переходный металл, участвуют в процессе восстановления соединений в графитовой печи с образованием карбидов (рисунок 4.1, кривая 3).

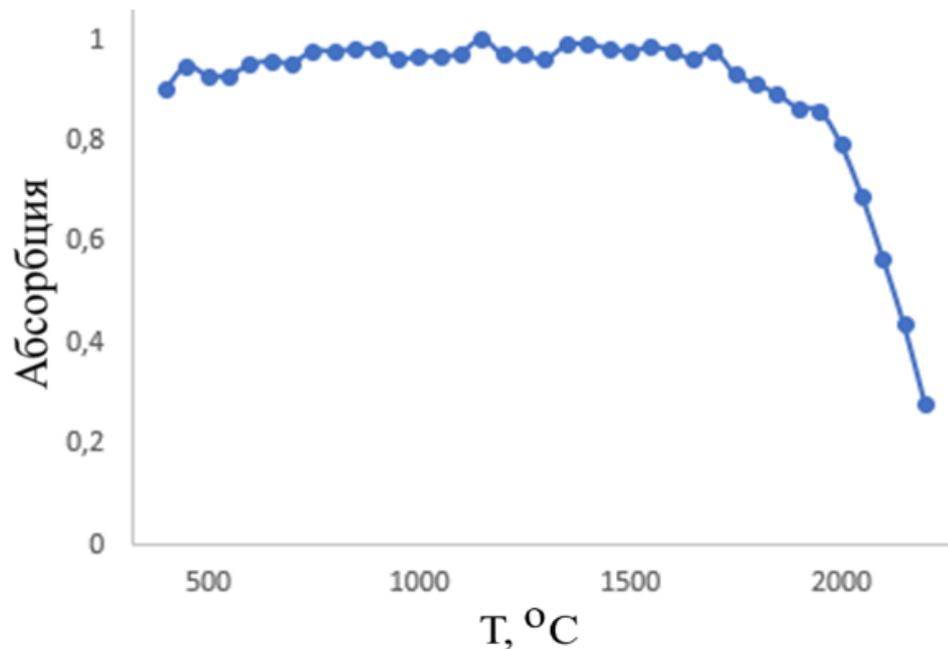


Рисунок 4.4 – Нормированная кривая пиролиза водного раствора, содержащего 10 нг кремния, в присутствии железа в качестве химического модификатора. Молярное отношение Fe/Si:  $2 \cdot 10^2$

При рассмотрении многочисленных экспериментальных результатов использования неорганических химических модификаторов отчетливо видны общие закономерности их действия (таблица 4.2).

Исходя из экспериментальных данных, можно сформулировать некоторые требования к неорганическим химическим модификаторам при анализе кремния.

На стадии пиролиза для водных растворов кремния в присутствии химических модификаторов необходимо оперировать с индивидуальными соединениями аналита в виде оксидной и элементарной форм, образующих в графитовой печи при атомизации две зоны «толстого» слоя пробы. На основании вышеизложенного можно заключить, что оптимальным вариантом является смешанный магний-палладиевый химический модификатор, у которого четко проявляется синергетический эффект или образования в верхней зоне графитовой печи конденсированного раствора  $MgO^c$ , а в нижней зоне – конденсированного раствора  $Pd^c$  [143, 151].

Таблица 4.2 – Диапазоны температур стадии пиролиза для кремния с использованием различных химических модификаторов

Химический модификатор	Температурные точки «модифицирующей» формы, °С [185–187]			Синергетический эффект	Температуры стадии пиролиза, °С	
	Плавление	Кипения	Разложения		Рекомендуемая производителем спектрометра ContrAA® 700	Экспериментально установленная
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	350,0	-	1200	1750
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	56,7	136,7	-	-		1750
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	40,0	-	-	+		1550
(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O	-	-	110,0*	-		1850
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	50,0	-	более 50,0	-		1750
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	95,0	-	-	-		-
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O + Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	+		1800

\* (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O при нагревании разлагается в несколько стадий [185–187]:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O \xrightarrow[-H_2O]{110\text{ }^\circ C} (NH_4)_6Mo_7O_{24} \xrightarrow[-NH_3, -H_2O]{200\text{ }^\circ C} (NH_4)_2Mo_4O_{23} \xrightarrow[-NH_3, -H_2O]{(280-500)\text{ }^\circ C} MoO_3$$

Процессов карбидообразования кремния с материалом графитовой печи следует избегать из-за возможного неселективного поглощения при последующих циклах атомизации.

Снижение неселективного поглощения при определении кремния в работе [164] объяснено предварительной обработкой печи раствором модификатора с тугоплавким карбидом металла, так называемым перманентным модификатором.

Действие перманентных модификаторов матрицы, по нашему мнению, следует рассмотреть отдельно.

### **4.3 Перманентные химические модификаторы**

Использование перманентных модификаторов позволяет реализовать процедуру аналитических измерений с их постоянным действием на всех стадиях атомизации в графитовой печи. Типичные представители этой группы химических модификаторов – тугоплавкие карбиды (Zr, W, Ta, Nb и т. д.). Группа перманентных модификаторов на основе тугоплавких карбидов выделена благодаря их исключительной термостойкости, что позволяет при их использовании проводить атомизацию при высоких температурах (2500 °C и выше). Кроме того, они, как правило, подавляют способность нежелательного взаимодействия аналитов с материалом графитовой печи и увеличивают срок ее службы [143, 166].

Физико-химические свойства перманентных модификаторов очень хорошо изучены [166, 188–191]. В опубликованных за последние десятилетия работах в области ЭТААС можно выделить в отдельную группу природные и питьевые воды, анализируемые с применением перманентных модификаторов [192–195]. Обзор перманентных модификаторов, применяемых при анализе кремния, приведен в работе [164].

При определении кремния методом ЭТААС имеют место химические помехи, так как материал атомизатора оказывает воздействие на степень

атомизации аналита. Поверхность графитовой трубки сама по себе уже ведет к возникновению неспектральных помех, поскольку кремний взаимодействует с углеродом с образованием карбидов [143, 164]. Образование карбида кремния приводит к существенному снижению аналитической чувствительности, появлению значительного «эффекта памяти», отчетливо наблюдаемого при последующем цикле атомизации без добавления образца и возникновению сильного фонового поглощения света (рисунок 4.5).

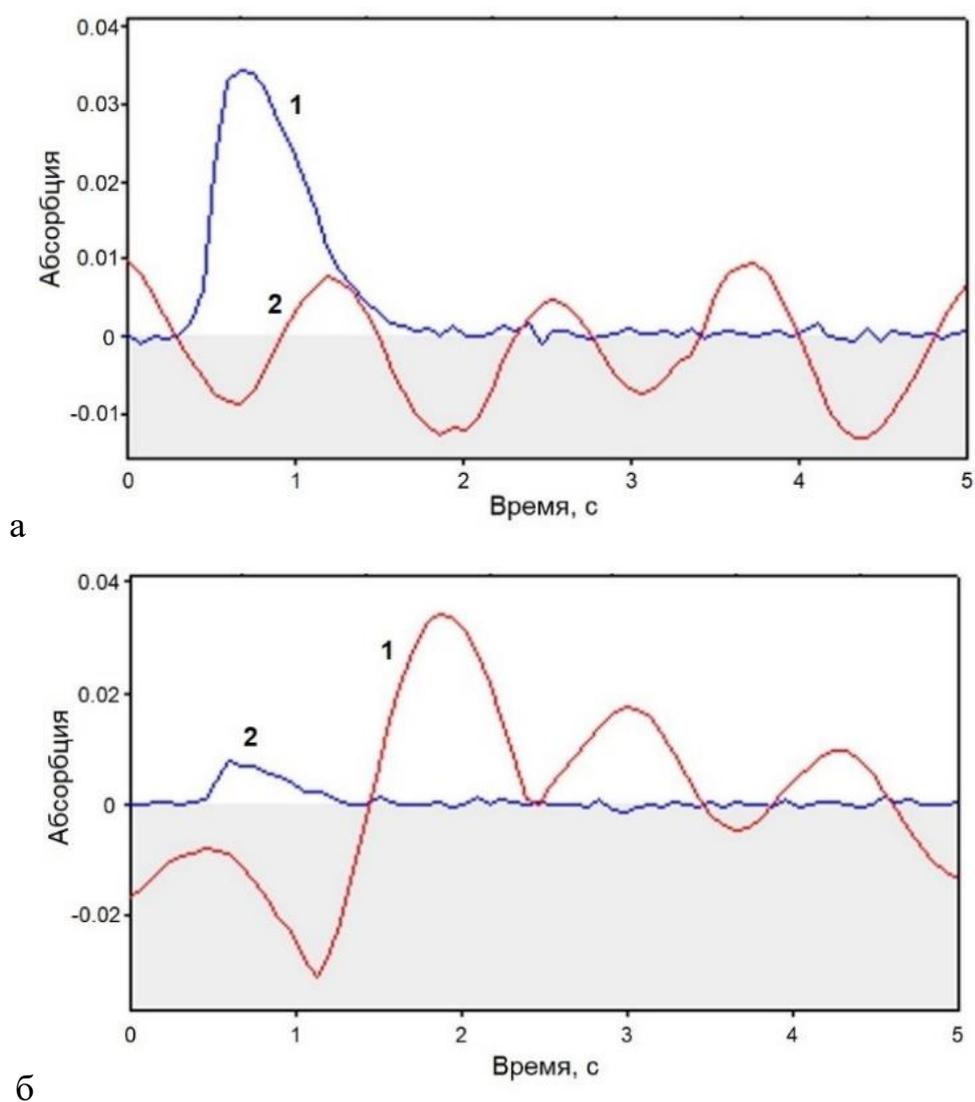


Рисунок 4.5 – Зависимость сигнала атомного поглощения от времени при последовательных циклах атомизации  $20 \text{ мм}^3$  раствора с концентрацией Si  $1,78 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (а) и при холостом прожиге печи (б): 1 – аналитический сигнал; 2 – фон

В настоящей работе в качестве перманентного модификатора использовали вольфрамат натрия,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (п. 2.2 настоящей работы).

Многократные циклы атомизации увеличивают число активных центров на графитовой поверхности [196]. В процессе отжига  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  взаимодействует с углеродом печи, восстанавливается до карбида вольфрама  $\text{WC}$ , который препятствует диффузии аналита в глубь графита [197]. Термическая стабилизация кремния при модификации поверхности платформы вольфрамом может происходить через взаимодействие с различными соединениями W, образующимися в графитовом атомизаторе. Например, изоморфно замещая один атом W в решетке  $\text{WO}_x$  одним атомом аналита, через образование кристаллической структуры кислого гидратированного комплекса додекавольфрамосиликата,  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , или внедрением кремния в тугоплавкие соединения W [198].

На рисунке 4.6 показан снимок со сканирующего электронного микроскопа HITACHI Regulus SU8220, на котором видно покрытие поверхности графитовой печи частицами карбида вольфрама.

Покрытие из карбида вольфрама создает благоприятные условия для испарения анализируемой пробы воды. Сухой остаток формируется по температурно-временной программе нагрева печи в пошаговом режиме без закипания жидкости с равномерным ее испарением и стягиванием вещества в центральную часть графитовой печи. В ходе термической обработки вольфраматом натрия в графитовой печи формировалась «островная» структура частиц на графитовой поверхности [166].

Режимы приготовления перманентного модификатора в графитовой печи представлены в таблице 4.3.

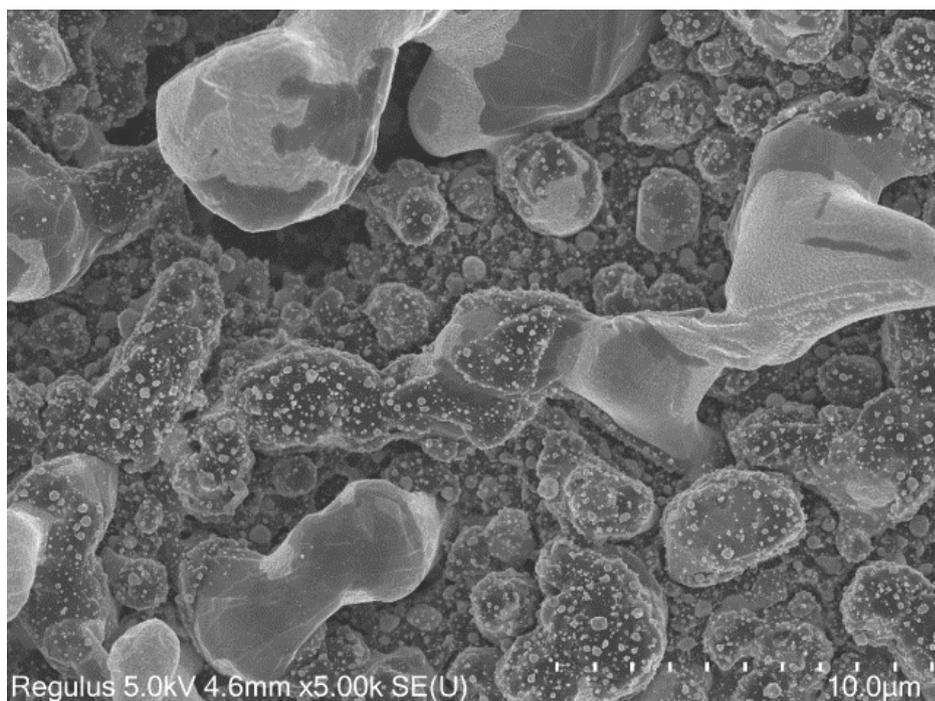


Рисунок 4.6 – Изображение частиц карбида вольфрама с разрешением 10 мкм на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфраматом натрия, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа

Таблица 4.3 – Режимы приготовления перманентного модификатора в графитовой печи

Процесс	Температура, °С	Скорость подъема температуры, °С/с	Длительность, с	Защита аргоном
Сушка 1	90	5	40	+
Сушка 2	110	1	40	+
Сушка 3	130	1	40	+
Пиролиз 1	350	50	20	+
Пиролиз 2	1900	300	10	+
Пиролиз 3	1900	0	5	-
Атомизация	2700	1500	3	-
Отжиг	2800	500	4	+

Графитовый атомизатор был покрыт WC по факту завершения пяти циклов его прокаливания с  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

При использовании перманентного химического модификатора наблюдается повышение температуры термостабилизации кремния в графитовой печи до 1850 °С (рисунок 4.7).

Применение перманентного модификатора при анализе водных растворов кремния дополняет общую картину протекающих термохимических процессов в системе аналит – матрица (п. 4.1.2 настоящей работы). Использование перманентного модификатора играет вспомогательную роль в термохимических процессах, имеющих место в графитовой печи при внесении химических модификаторов общего назначения.

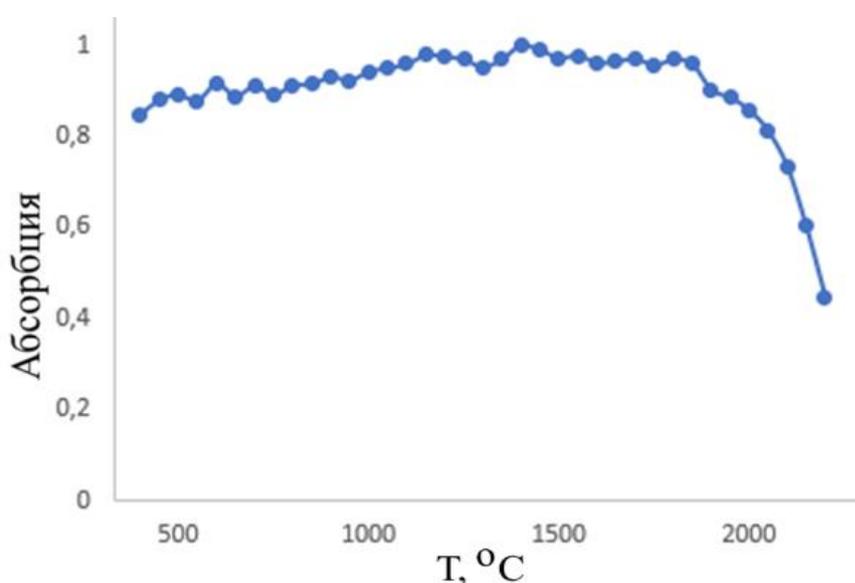


Рисунок 4.7 – Нормированная кривая пиролиза водного раствора, содержащего 10 нг кремния, в присутствии вольфрама в качестве перманентного химического модификатора

Таким образом, в качестве основных методических рекомендаций мы предлагаем сформировать на самых ранних стадиях температурно-временной программы электротермического атомизатора условия для восстановления определяемого аналита до элементного состояния, а также сохранить сформированные химические формы кремния до момента взаимодействия с модификаторами, образующими термически стабильные конденсированные системы при температурах эффективного разрушения и отгонки матричных компонентов пробы.

#### **4.4 Устранение влияния мешающих компонентов пробы**

##### **4.4.1 Удаление хлорид-ионов из аналитического пространства графитовой печи**

Неорганические соли, составляющие основу матрицы воды природной солёной (п. 3.1 настоящей работы, таблица 3.1), имеют высокие температуры кипения [185], и их невозможно удалить на стадии пиролиза. Появляются спектральные наложения и структурированный молекулярный фон на стадии атомизации [199], так как температуры атомизации некоторых элементов сравнимы с температурами атомизации кремния (п. 3.1 настоящей работы, рисунки 3.1 – 3.3).

Подготовка пробы является обязательной стадией в анализе воды. Лишь в исключительных случаях удается избежать этого и использовать прямой ввод пробы [112]. Для устранения матричных компонентов в пробе сложного состава авторы работы [112] предлагают использовать палладиевый модификатор, который добавляют совместно с анализируемой пробой в атомизатор.

Экспериментальные исследования механизма действия палладиевого модификатора применительно к устранению мешающих компонентов пробы вызывают сомнения. Возможности этого химического модификатора лимитируются главным образом термической стабилизацией аналита в графитовой печи (п. 4.1.2 настоящей работы, рисунок 4.1). Экспериментально доказанный механизм действия палладиевого модификатора хорошо согласуется с заключениями, полученными в работах [188, 200–203].

По данным работы [156] установлено, что мешающее влияние матрицы морской воды обусловлено наличием в ней хлоридов и сульфатов натрия.

Наблюдается наиболее эффективное термическое разложение многих органических и неорганических соединений на стадии пиролиза при использовании химических модификаторов, которые взаимодействуют с

матричными компонентами анализируемого образца. Для удаления хлорид ионов из пространства графитовой печи используют:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  и органические кислоты [143, 151, 154, 164, 166]. Температурные точки «модифицирующей» формы приведенных выше солей и кислот представлены в таблице 4.4.

Ранее (п. 2.1 настоящей работы) установлено, что использование фторсодержащих соединений при определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС недопустимо из-за возможных низкотемпературных потерь  $\text{SiF}_4$ . Применение азотной кислоты могло привести к пассивации аналита [186] еще при дозировании пробы в атоизатор. Опубликованные примеры использования водного раствора аммиака, нитрата аммония и органических кислот при анализе хлоридных систем показали неудовлетворительные результаты по кремнию [164]. Поэтому с целью снижения влияния хлорид-ионов было изучено химическое взаимодействие кремния с  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в качестве модификатора матрицы.

Таблица 4.4 – Температурные точки «модифицирующей» формы

Химический модификатор	Температурные точки «модифицирующей» формы, °С [185–187]	
	Плавление	Разложение
$\text{HNO}_3$	минус 41,6	82,6
$\text{NH}_4\text{OH}$	минус 77,7	минус 33,3
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	169,6	210,0
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	50,0	более 50
$\text{HF}$	минус 75,0	85,8
Аскорбиновая кислота	192,0	192,0
Щавелевая кислота	125,0	130,0

Раствор модификатора – нитрата железа (III), дозировали в печь с карбидным покрытием непосредственно перед введением пробы. Кроме того, применили дополнительное введение раствора магний-палладиевого модификатора в пробу. В качестве анализируемых проб были взяты

модельные растворы, содержащие 10 и 20 нг Si в присутствии 0,34 моль/дм<sup>3</sup> хлорид-ионов.

Кривые пиролиза кремния в нормированных сигналах в присутствии хлорид-ионов построены на рисунке 4.8.

Наиболее важным достоинством применения такого способа модификации является перевод компонентов матрицы в летучие соединения, что позволяет разделить моменты их появления в аналитическом пространстве графитовой печи.

Хлориды щелочных и щелочно-земельных элементов, присутствующие в реальных пробах воды имеют высокие температуры кипения [143, 185–187]:  $T_{\text{кип.}}(\text{BaCl}_2) = 1560\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}}(\text{CaCl}_2) = 1600\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}}(\text{LiCl}) = 1380\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}}(\text{MgCl}_2) = 1412\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}}(\text{NaCl}) = 1465\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $T_{\text{кип.}}(\text{SrCl}_2) = 2030\text{ }^\circ\text{C}$ .

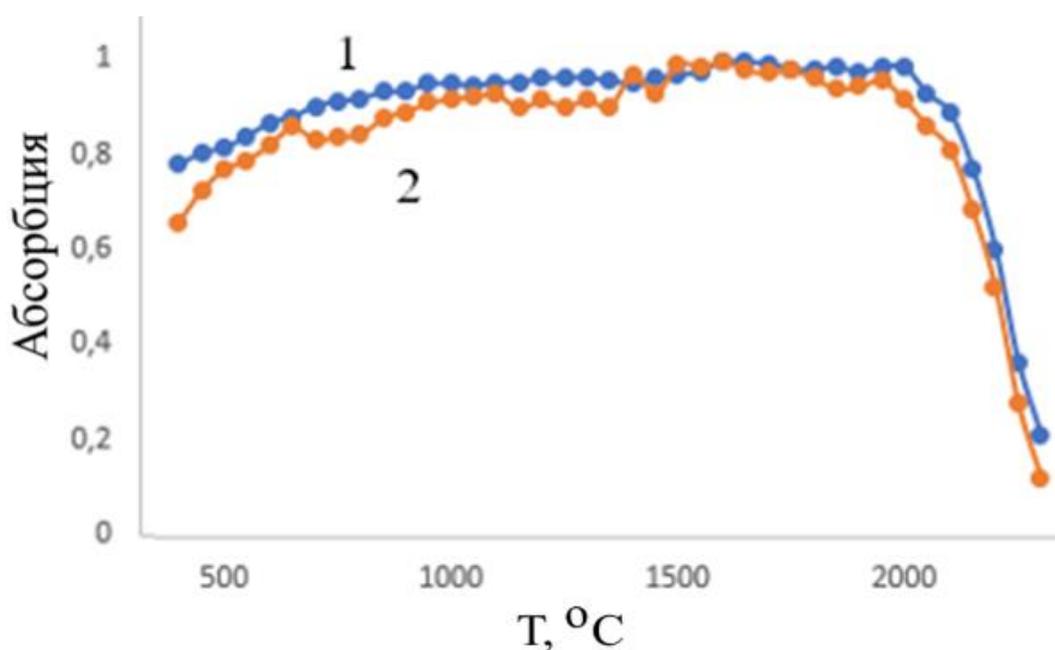


Рисунок 4.8 – Нормированные кривые пиролиза водного раствора, содержащего: 1–10 нг кремния; 2–20 нг кремния в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов и 0,34 моль/дм<sup>3</sup> хлорид-ионов.

Наблюдается низкотемпературное удаление ионов  $\text{Cl}^-$  из пространства печи в виде  $\text{FeCl}_3$  (или  $\text{HCl}$ ) на стадии пиролиза, так как избыток  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  взаимодействует с ионами  $\text{Cl}^-$  еще на стадии высушивания раствора пробы и образует ионы  $\text{NO}_3^-$ .

При таком способе химической модификации происходит изменение летучести матрицы, поскольку температура разложения  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  составляет  $50^\circ\text{C}$ , температура кипения  $\text{FeCl}_3$  –  $316^\circ\text{C}$ , а температуры разложения нитратов вышеуказанных элементов – от  $380$  до  $600^\circ\text{C}$  [143, 185–187]. При реализации такого способа модификации наблюдалось значительное снижение фонового поглощения, обусловленное матричными хлоридами, уменьшение потерь кремния в виде хлоридов  $T_{\text{кип.}}(\text{SiCl}_4) = 57,7^\circ\text{C}$ , увеличение аналитического сигнала.

Здесь следует добавить, что  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  также позволяет термически разрушать органометаллические соединения, в том числе образованные с гуминовыми и фульвовыми кислотами [184].

При анализе кремния в воде совместное применение перманентного вольфрамового модификатора, смешанного химического магний-палладиевого модификатора и нитрата железа (III) позволило повысить температуру стадии пиролиза на  $700^\circ\text{C}$  в сравнении с рекомендуемой производителем спектрометра модели ContrAA® 700, при атомизации в печи поперечного нагрева.

Свойства перманентного модификатора сохранялись свыше 300 циклов измерений при температуре ожига печи  $2800^\circ\text{C}$ .

В таблице 4.5 рассмотрены химические процессы, протекающие в пространстве графитового атомизатора в присутствии разных типов химических модификаторов.

Таблица 4.5 – Химические процессы кремния в графитовой печи в присутствии разных типов химических модификаторов [143, 151, 166, 171, 174, 178, 180, 181, 183, 184]

Химический модификатор		Химические процессы	$T_{\text{пир}}, ^\circ\text{C}$
Название	Условный тип		
Без модификатора	-	$\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{<80^\circ\text{C}} \text{SiOHCl}_3 + \text{HCl}\uparrow$ $\text{SiOHCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{<80^\circ\text{C}} \text{Si(OH)}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}\uparrow$ $\text{Si(OH)}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{<80^\circ\text{C}} \text{Si(OH)}_3\text{Cl} + \text{HCl}\uparrow$ $\text{Si(OH)}_3\text{Cl} \xrightarrow{100^\circ\text{C}} \text{SiO}_2\downarrow + \text{HCl}\uparrow + \text{H}_2\text{O}$	-
Магний-палладиевый	Смешанный	$\text{Pd(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{158^\circ\text{C}} \text{PdO} + 2 \text{HNO}_3$ $\text{Mg(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{400^\circ\text{C}} \text{MgO} + 2 \text{HNO}_3$ $\text{SiO}_2 + \text{MgO (изб)} \xrightarrow{>400^\circ\text{C}} \text{SiO}_2 \text{ (адс)} \cdot \text{MgO (изб)}$ $\text{PdO} + \text{C} \xrightarrow{870^\circ\text{C}} \text{Pd} + \text{CO}$ $\text{SiCl}_4 + \text{Pd (изб)} \xrightarrow{>870^\circ\text{C}} \text{SiCl}_4 \text{ (адс)} \cdot \text{Pd (изб)}$ $\text{SiCl}_4 \text{ (адс)} \cdot \text{Pd (изб)} \xrightarrow{>870^\circ\text{C}} \text{Si (адс)} \cdot \text{Pd (изб)} + 2 \text{Cl}_2\uparrow$ $\text{SiO}_2 \text{ (адс)} \cdot \text{MgO (изб)} + \text{Pd (изб)} \xrightarrow{(870 - 1200)^\circ\text{C}} \text{SiO}_2 \text{ (адс)} \cdot \text{MgO (изб)} \cdot \text{Pd (изб)}$ $\text{SiO}_2 \text{ (адс)} \cdot \text{MgO (изб)} \cdot \text{Pd (изб)} + 5 \text{C} \xrightarrow{1200^\circ\text{C}} \text{Si (адс)} \cdot \text{Pd (изб)} + \text{MgC}_2 \text{ (адс)} + 3 \text{CO}\uparrow$ $\text{Si (адс)} \cdot \text{Pd (изб)} + \text{C} \xrightarrow{1600^\circ\text{C}} \text{SiC (адс)} + \text{Pd (изб)}$ $\text{Si (адс)} \cdot \text{Pd (изб)} \xrightarrow{1800^\circ\text{C}} \text{Si}_x\text{Pd}_y + \text{Pd (изб)}$ $\text{Si}_x\text{Pd}_y \xrightarrow{2400^\circ\text{C}} x\text{Si (газ)} + y\text{Pd (газ)}$	1800
Кальциевый	Оксидный	$\text{Ca(NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{CaO} + 2 \text{HNO}_3$ $\text{CaO} + \text{C} \xrightarrow{>1100^\circ\text{C}} \text{Ca} + \text{CO}\uparrow$ $\text{SiO}_2 + \text{Ca (изб)} \xrightarrow{(1100 - 1550)^\circ\text{C}} \text{SiO}_2 \text{ (адс)} \cdot \text{Ca (изб)}$ $\text{SiO}_2 \text{ (адс)} \cdot \text{Ca (изб)} \xrightarrow{1550^\circ\text{C}} \text{Si}_x\text{Ca}_y + 2 \text{CaO (изб)}$ $\text{CaO (изб)} + 3 \text{C} \xrightarrow{1900^\circ\text{C}} \text{CaC}_2 \text{ (адс)} + \text{CO}$ $\text{Si}_x\text{Ca}_y \xrightarrow{2400^\circ\text{C}} x\text{Si (газ)} + y\text{Ca (газ)}$	1550
Тугоплавкий карбид	Перманентный (покрытие печи)	$\text{WO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{WO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ $\text{WO}_3 + 3 \text{H}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} \text{W} + 3 \text{H}_2\text{O}$ $\text{W} + \text{C} \xrightarrow{1850^\circ\text{C}} \text{WC}$	1850
Железный	Металлический	$\text{MeCl}_n + \text{Fe(NO}_3)_3 \xrightarrow{1750^\circ\text{C}} \text{FeCl}_3\uparrow + \text{Me(NO}_3)_n$	1750

Для достижения наилучшей чувствительности при наименьшем влиянии матрицы на результат анализа и снижения воздействия агрессивных сред на графитовую печь был экспериментально подобран объем дозирования магний-палладиевого модификатора. Установлено (таблица 4.6), что наименьшие объемы растворов модификаторов, полностью устраняющие влияние матрицы на определение кремния в солевом растворе, составляют 5 мм<sup>3</sup> раствора магний-палладиевого модификатора с концентрацией 5,0 г/дм<sup>3</sup> (по магнию) и 4,6 г/дм<sup>3</sup> (по палладию) и 5 мм<sup>3</sup> раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с концентрацией 3,9 г/дм<sup>3</sup> (по железу), которые добавляют к 20 мм<sup>3</sup> пробы.

Таблица 4.6 – Сигналы абсорбции при изменении концентрации модификатора

Объем модификатора	Полезный сигнал в максимуме ( $A_{int, Si}$ )	Фоновый сигнал в максимуме полезного сигнала ( $A_{int, фон}$ )
5 мм <sup>3</sup> Mg/Pd + 5 мм <sup>3</sup> Fe	0,74875	0,04419
6 мм <sup>3</sup> Mg/Pd + 5 мм <sup>3</sup> Fe	0,71229	0,05550
7 мм <sup>3</sup> Mg/Pd + 5 мм <sup>3</sup> Fe	0,65314	0,10809
8 мм <sup>3</sup> Mg/Pd + 5 мм <sup>3</sup> Fe	0,70379	0,08590

Для рассматриваемого аналита не прослеживается отчетливого влияния его количества, дозируемого в графитовую печь, на температуру стадии пиролиза при оптимальной массе модификаторов 48,0 мкг Mg/Pd и 19,5 мкг Fe (рисунок 4.8).

Выбор модификаторов для снижения влияния солевой матрицы повышает надежность результатов анализа. Можно также отметить, что все три группы модификаторов практически в равной мере проявляют положительные свойства при определении кремния в соленых растворах.

Методические параметры: количество вводимых модификаторов и их химическая форма, соотношение компонентов в смешанном модификаторе представлены в таблице 4.7 и в приложении 1 к настоящей работе.

Таблица 4.7 – Инструментальные параметры определения кремния методом НИ-ВР-ЭТААС

Линия атомного поглощения	251,611 нм
1	2
Ширина щели	Настраивается автоматически в соответствии с параметрами, хранящимися в памяти прибора
Источник света	Ксеноновая короткодуговая лампа с УФ-дугой с режимом «hot spot»
Печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием	Обработка поверхности печи перманентным модификатором
Дозировочный стаканчик	Из полистирола вместимостью 1,5 см <sup>3</sup>
Ввод пробы в атомизатор	При помощи автодозатора МРЕ 60
Объем смешанного химического модификатора (Pd/Mg)	5 мм <sup>3</sup>
Объем анализируемой пробы воды	20 мм <sup>3</sup>
Защитный газ	Аргон высокой чистоты с максимальным внутренним продувом 2 дм <sup>3</sup> /мин
Режим считывания	Площадь пика с трехпиксельной регистрацией ПЗС

#### 4.4.2 Предварительное химическое разделение компонентов пробы

Трудность определения кремния методом ЭТААС заключена в преждевременном испарении легколетучих химических соединений при низких температурах. Эти соединения особенно интенсивно образуются в присутствии сульфатных компонентов матриц исследуемых проб [166].

Главная особенность действия сульфат-ионов заключается в уменьшении эффективности действия химических модификаторов в пробах с реальными матрицами из-за конкурирующих реакций с ее компонентами [204].

При определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС в присутствии сульфат-ионов на стадии атомизации возникает широкополосное молекулярное поглощение. Программное обеспечение ASpectCS атомно-

абсорбционного спектрометра серии ContrAA® 700 с селективным источником света позволяет проводить двухмерные измерения, регистрируя изменение сигналов полного и фонового поглощения (рисунок 4.9).

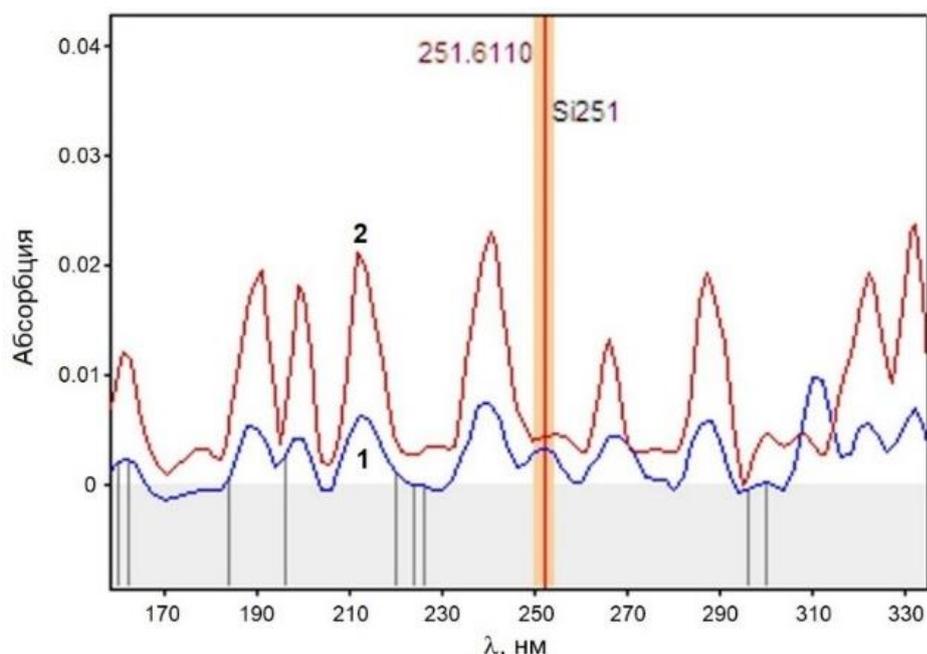


Рисунок 4.9 – Спектр поглощения пробы воды природной соленой, с содержанием сульфат-ионов  $3,56 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>:

1 – селективный сигнал; 2 – фон

Наиболее чувствительной является резонансная линия поглощения кремния на длине волны 251,611 нм, но здесь видны значительные спектральные помехи (рисунок 4.9). В результирующий сигнал поглощения аналита вносят свой вклад абсорбция или эмиссия молекул матричных элементов, находящихся вблизи резонансной линии кремния и возбуждаемых в электротермическом атомизаторе. Матричные компоненты испаряются с веществом аналита и поглощают часть аналитической атомной резонансной линии, эмитированной из селективного источника света [143]. В работе [205] показано, что для  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  наблюдаются полосы поглощения около 220 нм. Предполагается [143], что это обусловлено абсорбцией молекул  $\text{NaO}$ , являющегося продуктом разложения данных солей на поверхности графита. Однако, не стоит исключать «отравление» модификатора на основе

палладия (II) сульфат-ионами в результате его перехода в сульфид уже при температуре 860 °С [206].

Авторами [156, 207] проведен цикл исследований, посвященных разработке методики определения легколетучих и гидридобразующих элементов в различных водных объектах. Установлены схемы подавления негативного влияния сульфат-ионов в графитовой печи.

При определении свинца в соленой воде и отсутствии стадии подготовки проб к анализу в работе [156] рассмотрено использование смешанного модификатора ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{HF}$ )/Pb. В результате ионы  $\text{Cl}^-$  были удалены на ранних стадиях температурно-временной программы атомизатора и не наблюдалась совместная атомизация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и Pb [156]. Таким образом разработчики получили спектр без флуктуаций и незначительный фоновый сигнал, который не перекрывал максимум аналитического сигнала [156].

При определении As, Sb, Te, Pb и Cd в городских сточных водах предложено [207] использовать Zr-Ir перманентный модификатор на карбонизованной основе, который позволяет устранять помехи сульфат- и хлорид-ионов при их содержании в анализируемых растворах в диапазоне от 0,1 до 1 г/дм<sup>3</sup> соответственно.

Процедуры удаления матричных компонентов в рассмотренных методиках ограничены вследствие возможного накопления остатков матрицы на поверхности электротермического атомизатора из-за очень высокого содержания сульфатов и хлоридов в реальных пробах воды (п. 3.1 настоящей работы, таблица 3.1). Большая масса остатка может сильно повлиять на результат анализа.

При определении растворенного кремния в воде проводили предварительное химическое разделение компонентов пробы [143] путем осаждения ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в виде  $\text{BaSO}_4\downarrow$ . Таким образом спектральные помехи были устранены (рисунок 4.10).

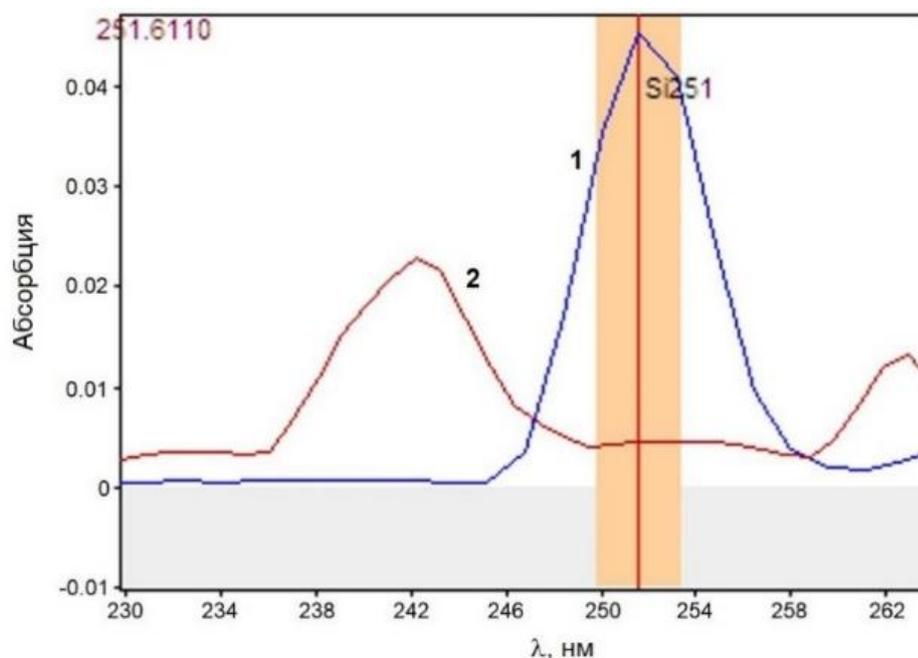


Рисунок 4.10 – Спектр поглощения пробы воды природной соленой после химического разделения компонентов пробы:

1 – селективный сигнал; 2 – фон

Для подтверждения надежности определения кремния в воде природной соленой в подобранных условиях использовали метод введено – найдено. Концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $C$ , моль/дм<sup>3</sup>) в модельном растворе соответствовала 0,02. Предложенный подход позволил устранить матричное влияние воды при определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Погрешность определения по методу введено – найдено составила 9,0 %, стандартное отклонение – 0,039 мг/дм<sup>3</sup> (при  $C_{\text{Si(IV)}}$ , мг/дм<sup>3</sup> = 0,50).

Полученные результаты предоставляют возможность разработать аналитические схемы определения кремния в питьевых, природных пресных и соленых водах, в сточной воде.

#### 4.5 Влияние общей жесткости воды на определение кремния

Жесткостью воды по ГОСТ 31865 называется совокупность свойств, обусловленных концентрацией в ней ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ .

Различия в чувствительности прямого определения элементов в водных растворах могут быть обусловлены влиянием остатков матричных компонентов весьма сложной пробы на стадии образования атомного пара [143].

Сложный минеральный состав вод дает возможность предположить о влиянии матричных компонентов пробы при определении аналита методом НИ-ВР-ЭТААС (п. 3.1 настоящей работы, таблица 3.1).

В рассматриваемой работе мы изучили особенности влияния варьируемых содержаний матричных компонентов природной воды, определяющих ее общую жесткость, на определение кремния методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра.

Для изучения влияния минерального состава воды при определении растворенных форм кремния методом НИ-ВР-ЭТААС были проанализированы диаграммы зависимостей  $A_{int(Si(IV))}=f(Ж)$  в различных системах, в которых кремний присутствовал совместно с макроэлементами. Макрокомпоненты, в виде ионов Na (I) и K (I), добавляли в модельные растворы для более близкого создания матрицы природной воды. Концентрацию кремния в модельных растворах варьировали в интервале от  $1,78 \cdot 10^{-2}$  до  $8,90 \cdot 10^{-2}$  ммоль/дм<sup>3</sup> (или  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup>: от 0,50 до 2,50), концентрацию минеральных солей – исходя из различного содержания этих компонентов в реальных пробах воды.

Серия экспериментальных исследований показала возможность корректного определения кремния в водных растворах с разной жесткостью, но при этом была отмечена зависимость сигнала атомного поглощения аналита от содержания матричных компонентов в исследуемых системах (рисунок 4.11).

При общей жесткости водных растворов более 15 °Ж сигнал атомного поглощения определяемого элемента увеличивается при неизменной концентрации кремния.

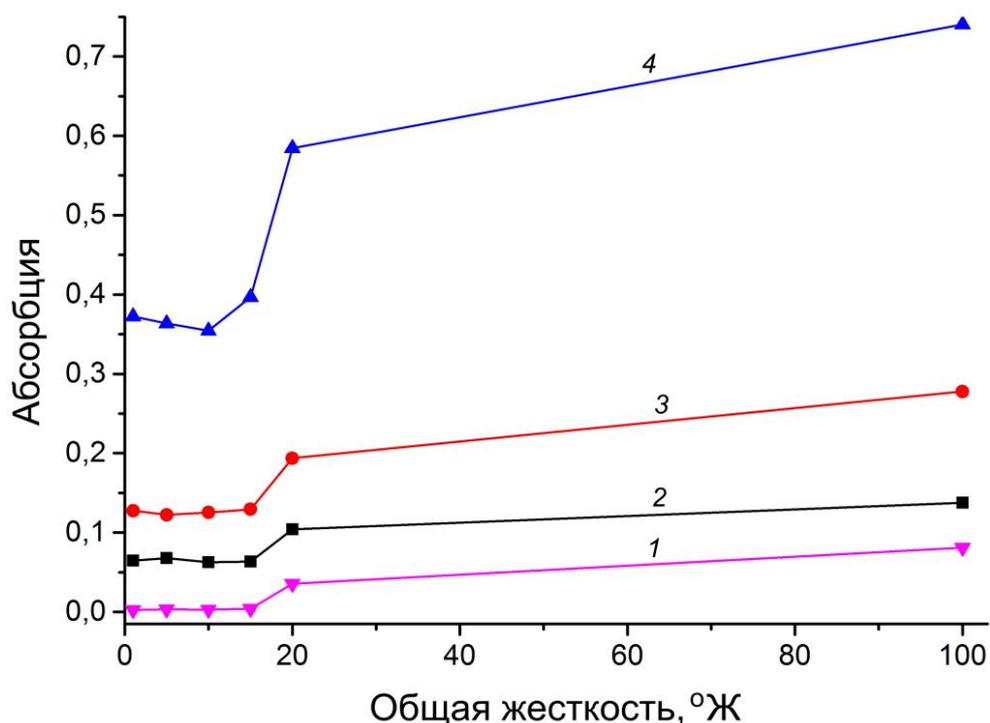


Рисунок 4.11 – Зависимости  $A_{int(Si(IV))}=f(Ж)$  водных растворов:

1 – не содержащих кремний; 2 – с содержанием  $0,5 \text{ мг/дм}^3$  кремния;  
 3 – с содержанием  $1,0 \text{ мг/дм}^3$  кремния; 4 – с содержанием  $2,5 \text{ мг/дм}^3$  кремния  
 в присутствии макроэлементов с кратностью их соотношения:

$$\text{Ca:Mg:Na:K} = 10:2:2:1$$

На рисунке 4.12 показаны аналитические сигналы, полученные при атомизации  $20 \text{ мм}^3$  водных растворов с разной общей жесткостью.

Анализ полученных результатов показывает, что значения абсорбции водных растворов с разной жесткостью, но одинаковым содержанием кремния достигают максимума не в один и тот же момент времени. В растворе с общей жесткостью  $100 \text{ }^\circ\text{Ж}$  импульс достигает максимума заметно позднее, не с 43-го (рисунок 4.12, а), а с 48-го спектра (рисунок 4.12, б). Очевидно, это обусловлено увеличением неселективного атомного поглощения. Закрашенные голубым цветом участки трехмерного спектра атомного поглощения кремния на рисунке 4.13 свидетельствуют об этом.

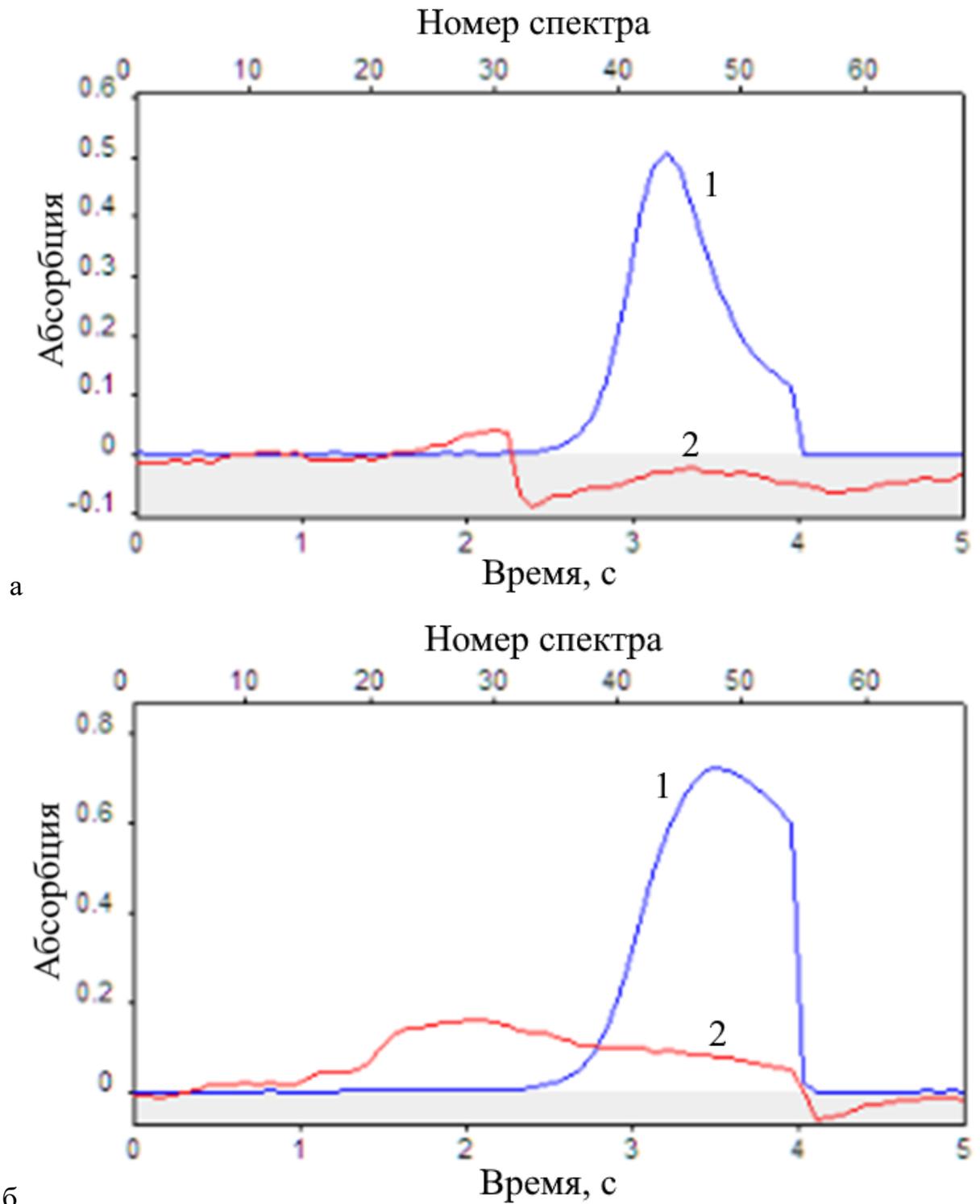


Рисунок 4.12 – Зависимость сигнала атомного поглощения от времени при атомизации  $20 \text{ мм}^3$  водного раствора с общей жесткостью  $10 \text{ }^\circ\text{Ж}$  (а) и  $100 \text{ }^\circ\text{Ж}$  (б), содержащего  $1,78 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$  кремния:  
1 – аналитический сигнал; 2 – фон

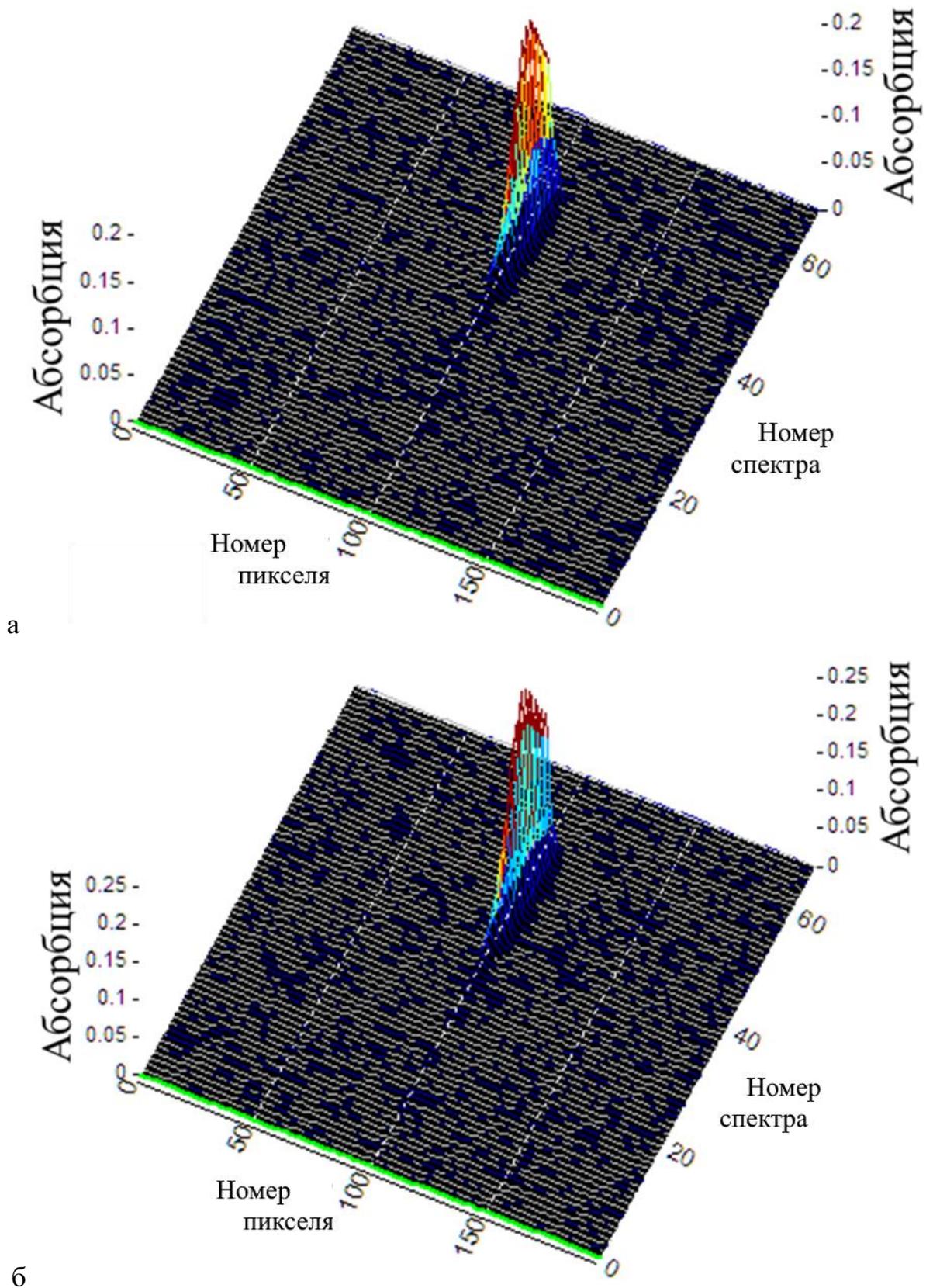


Рисунок 4.13 – Сигнал атомного поглощения при атомизации  $20 \text{ мм}^3$  водного раствора с общей жесткостью  $10 \text{ }^\circ\text{Ж}$  (а) и  $100 \text{ }^\circ\text{Ж}$  (б), содержащего  $1,78 \cdot 10^{-5}$  моль/ $\text{дм}^3$  кремния в виде абсорбционного спектра, соответственно

Амплитуда неселективного поглощения от общей жесткости раствора, составляющей в данном случае 100 °Ж, достигает 0,67663 единицы. Так, водный раствор с такой же концентрацией кремния, но жесткостью 10 °Ж дает сигнал в 1,95 раз меньше.

Неселективное поглощение, по нашему мнению, обусловлено химическими соединениями кальция (п. 3.2 настоящей работы).

Таким образом прямой анализ водных растворов с общей жесткостью более 15 °Ж невозможен (рисунок 4.11). Требуется разбавление раствора, для снижения неселективного поглощения.

Необходимо отметить, что выше рассмотренные аналитические сигналы были зарегистрированы при измерении атомного поглощения Si в соответствии с рекомендациями фирмы – производителя атомно-абсорбционного спектрометра ContrAA® 700.

При определении кремния наилучшие результаты получили в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов после разбавления раствора с общей жесткостью 100 °Ж высокочистой водой в 10 раз. Значение общей жесткости в разбавленной пробе составило 10 °Ж (рисунок 4.14).

На основе анализа вышеприведенной зависимости  $A_{int(Si(IV))}=f(\tau)$  и прослеживания основных закономерностей действия неорганических химических модификаторов для подавления неселективного поглощения можно дать рекомендации по разбавлению раствора пробы с общей жесткостью более 15 °Ж.

Положительное влияние установленных нами процедур на неселективное поглощение наглядно иллюстрирует рисунок 4.14. Температурно-временное смещение сигнала атомного поглощения на рисунке 4.14 по сравнению с сигналом на рисунке 4.12 свидетельствует о различии процессов образования атомного пара в аналитическом пространстве графитовой печи и изменении состава матрицы пробы [143]. Импульс атомной абсорбции достигает максимума заметно раньше и соответствует спектру

№ 19 (рисунок 4.14) в отличие от сигнала, который только начинается 32-го спектра (рисунок 4.12). Форма сигнала атомного поглощения кремния имеет типичный пиковый сигнал атомного поглощения в печи [143], полуширина пика составляет около 1 с (рисунок 4.14). Очевидно, фронт сигнала на рисунке 4.14 обусловлен селективным атомным поглощением кремния на линии атомного поглощения Si 251,611 нм. Соответствие сигнала атомного поглощения кремния, по отношению к раствору градуировочной зависимости с концентрацией кремния  $1,78 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, составляет 2,7 % и находится в пределах воспроизводимости электротермической атомизации [140, 141]. Такой алгоритм анализа позволяет рассчитывать на хорошую сходимость, воспроизводимость и правильность результатов определения кремния в реальных пробах воды. Кроме того, представляется возможным в этом случае применить водные стандартные растворы для построения градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$ .

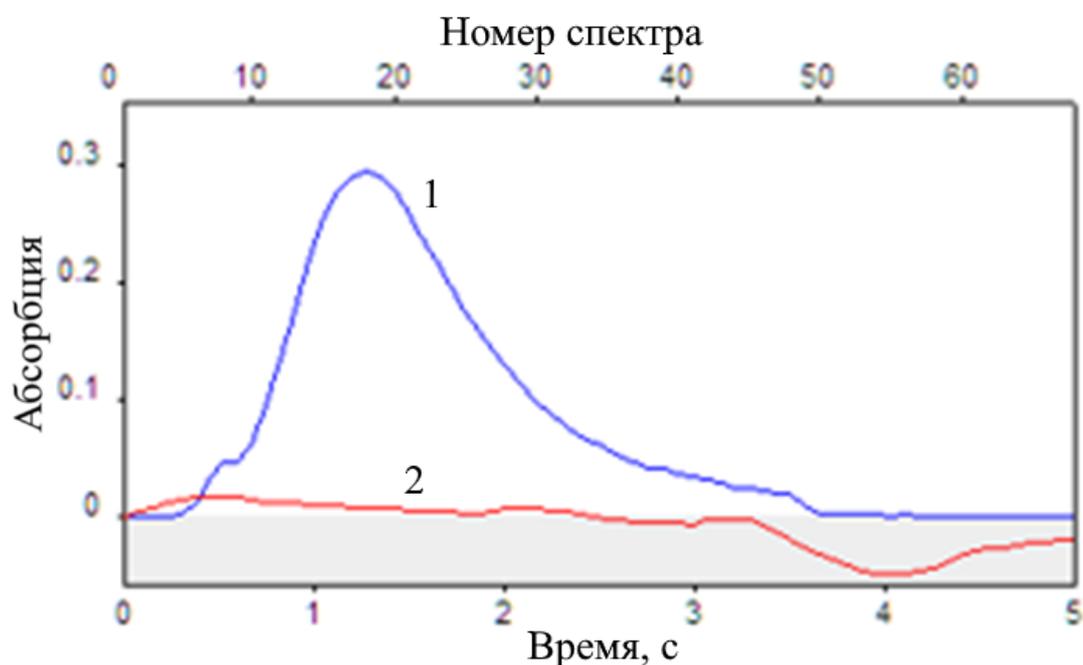


Рисунок 4.14 – Зависимость сигнала атомного поглощения от времени при атомизации 20 мм<sup>3</sup> водного раствора с общей жесткостью 10 °Ж, содержащего  $1,78 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> кремния, в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов:

1 – аналитический сигнал; 2 – фон

#### 4.6 Условия выделения полиорганосилоксанов из воды

Возможность прямого анализа твердых образцов является основным преимуществом метода ЭТААС высокого разрешения с источником непрерывного спектра. В качестве особенностей прямого анализа твердых образцов, определения следов элементов, следует отнести ограничение максимальной массы навески, не более 0,1 мг [158].

Предварительное химическое разделение компонентов пробы в сочетании с концентрированием определяемого элемента методом сорбционного выделения позволяет устранить влияние матричных компонентов пробы [143]. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение позволяет определять Ge [208], Pd [209], Cr [210], частицы серебра [211]. Для выделения и определения As в водах предложено [212] анализировать кварцевые фильтры – сорбенты.

Обычно объекты весьма разнообразны и сильно различаются по своей однородности. Задача обеспечения представительности пробы не возникает при анализе стабильных суспензий [158]. Этот подход предложен для определения бериллия в почве [213]. В суспензиях фармацевтических препаратов определяют As, Cd, Pb, Cr, Cu, Fe, Mn, Se. Для стабилизации суспензии при определении Au и Co в материалах на основе SnO<sub>2</sub> используют карбоксиметилцеллюлозу [214]. Хорошо себя зарекомендовали сорбенты на основе углерода при определении степени извлечения ионов Pb и Cd из воды [215]. Таким образом, проблема представительности пробы может быть решена путем комбинирования сорбционного выделения и суспендирования полученного сорбата.

Синтетические полиорганосилоксаны относятся к кремнийорганическим полимерам. Они нерастворимы в воде. В водных растворах образуют коллоидную взвесь. Среди существующих методов выделения органических полимеров из воды, наибольшее распространение получил метод плотностного разделения в растворе NaCl [118, 119]. Описан

способ качественного определения полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида с использованием экстрагента хлороформа [121].

В аналитической практике очень часто используют метод экстрагирования для концентрирования примесей. Так, например, сравнение чувствительности метода экстракции и сорбционного выделения показало, что экстракция является более эффективной [216]. Экстракцию в сочетании с другими методами очень часто применяют для количественного анализа. Этот метод позволяет извлечь определяемое вещество из очень разбавленного раствора, тем самым повышая чувствительность количественного метода определения. В процессе экстракции не происходит соосаждения и экстрагируемое вещество количественно выделяется в чистом виде [217]. Экстракционный метод достаточно экспрессен и отличается исключительно простой техникой исполнения [218, 219].

Избирательное извлечение полиорганосилоксанов (ПОС) из водных растворов проводили методом «жидкость – жидкостной» экстракции. Для достижения наилучшего количественного выделения полиорганосилоксанов (ПОС) из воды использовали метод «жидкость – жидкостной» экстракции. Оптимальный объем экстрагента подбирали экспериментально. В качестве экстрагента использовали бензол. Система состояла из двух, ограниченно смешивающихся, жидких фаз:  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}^{20} = 0,9982 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{\text{C}_6\text{H}_6}^{20} = 0,8790 \text{ г/см}^3$  [220].

В качестве ПОС использовали полиметилсилоксан полигидрат (ПМСПГ) (рисунок 4.15).

Для исследований брали воздушно-сухой образец ПМСПГ. Гигроскопическую воду из ПМСПГ удаляли в сушильном шкафу при температуре  $(105 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ . Удаление гигроскопической воды из контрольного образца проводили по следующей методике. На весах специального класса точности (I) в стаканчике для взвешивания брали навеску безводного ПМСПГ. Навеску ПМСПГ количественно переносили в мерную колбу вместимостью  $1000,00 \text{ дм}^3$ , предварительно заполненную на  $\frac{1}{4}$  высокочистой водой. Объем

раствора до метки высокочистой водой и диспергировали в ультразвуковой ванне УЗВ-Х/У-МП-РЭЛТЕК в течение 15 мин. Экстракция ПМСПГ из водного раствора состояла из нескольких этапов. Для этого 100,00 см<sup>3</sup> раствора помещали в делительную воронку; прибавляли 25 см<sup>3</sup> бензола; встряхивали примерно 5 минут; давали разделиться слоям; после разделения слоёв нижний слой сливали. Следующую порцию анализируемого раствора, объемом 100,00 см<sup>3</sup> помещали в эту же воронку, содержащую бензол, описанную процедуру экстракции повторяли. Экстракт ПМСПГ в бензоле сливали в предварительно термостатированный стаканчик для взвешивания. Содержимое стаканчика упаривали в вихревом потоке газа при температуре окружающего воздуха в помещении лаборатории. Стаканчик с осадком после упаривания в вихревом потоке газа помещали в сушильный шкаф ( $T_{сушки} = (105 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$ ) на 8 часов. Массу ПМСПГ определяли гравиметрическим методом по разности масс между остатком, полученным при выпаривании экстракта в предварительно взвешенном стаканчике и высушивании его при температуре  $(105 \pm 2) \text{ } ^\circ\text{C}$  до достижения постоянной массы, по сравнению с первоначальной массой пустого стаканчика.

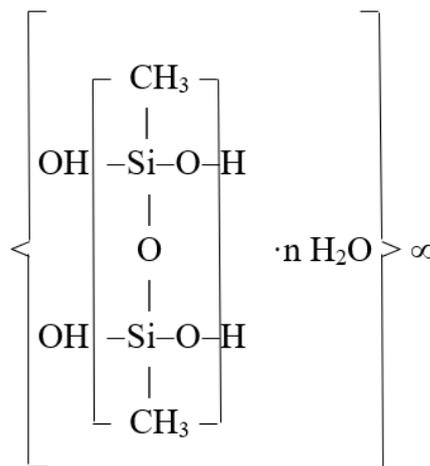


Рисунок 4.15 – Структурная формула мономерного звена

1,1,3,3-тетрагидрокси-1,3-диметилдисилоксана полигидрата (ПМСПГ) [221]

Отношение между массами органического полимера ( $C$ , г/дм<sup>3</sup>) в двух фазах установлено 0,945. Погрешность определения по методу введено – найдено составила 5,6 %.

Таким образом, показана возможность применения метода экстракции для концентрирования ПОС из водных растворов. В качестве перспективного направления исследований можно отметить определение ПОС (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС.

Согласно экспериментальным данным доказано применение химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах. Матричные хлорид-ионы из анализируемой пробы воды устранены добавлением в графитовую печь в значительном избытке химического модификатора в виде нитрата железа. Эффект образования карбида кремния на поверхности печи предотвращен созданием защитного покрытия из WC. Термостабилизация кремния в графитовой печи атомизатора осуществлена с использованием смешанного магний-палладиевого химического модификатора. Установлены массы модификаторов: 48,0 мкг Mg/Pd (для всех форм кремния) и 19,5 мкг Fe (для растворенных форм кремния).

Оценено влияние матричных компонентов природной воды, определяющих их общую жесткость, на определение кремния методом ВР-НИ-ЭТААС. Построены диаграммы зависимостей  $A_{int(Si(IV))}=f(Ж)$ . Зарегистрировано увеличение сигнала атомного поглощения определяемого элемента при неизменной концентрации кремния в водных растворах с общей жесткостью более 15 °Ж. Получены удовлетворительные результаты по кремнию в водном растворе с общей жесткостью 100 °Ж после его разбавления высокочистой водой в 10 раз в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов. Соответствие сигнала атомного поглощения кремния в водном растворе, по отношению к раствору

градуировочной зависимости с концентрацией кремния  $1,78 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, составляет 2,7 % и находится в пределах воспроизводимости электротермической атомизации.

Улучшена эффективность действия химических модификаторов: железа, магния и палладия в пробах с реальными матрицами после предварительного осаждения сульфат-ионов с помощью введения в анализируемую пробу воды избытка нитрата бария. Использован метод введено – найдено. Концентрация ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в модельном растворе соответствовала 0,02 моль/дм<sup>3</sup>. Объем 10 %-го раствора нитрата бария – 0,50 см<sup>3</sup>. Погрешность определения по методу введено – найдено составляет 9,0 %, стандартное отклонение – 0,039 мг/дм<sup>3</sup> (при  $C_{\text{Si(IV)}}$ , мг/дм<sup>3</sup> = 0,50).

Выбран подход для определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Проведено извлечение полиорганосилоксанов из водных растворов методом экстракции. В качестве экстрагента использован бензол. Решена проблема представительности пробы путем комбинирования их экстракционного выделения бензолом и суспендирования полученного экстракта в 5 %-ом растворе азотной кислоты. Установлено отношение между массами органического полимера в водной и бензольной фазах – 0,945 г/дм<sup>3</sup>. Погрешность определения по методу введено – найдено составляет 5,6 %. Доказана возможность применения метода экстракции для концентрирования кремнийорганических веществ из водных растворов.

## **ГЛАВА 5 РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В ВОДЕ**

### **5.1 Критерии разработки методик**

Разработку методик осуществляли на основе исходных данных, которые были установлены нами ранее в этой работе.

Область применения разрабатываемых методик распространялась для воды питьевой, природной и сточной. Разрабатываемые методики относились к категории методик количественного химического анализа (МКХА).

Планирование экспериментов по оценке характеристик погрешности методик проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725–1÷6–2002. Все методики были экспериментально апробированы. Анализ соответствия показателей точности методик удовлетворял требованиям установленным в ГОСТ 27384. Методики определения кремния в воде были аттестованы с привлечением организации, аккредитованной на данный вид деятельности. Сведения об аттестованных методиках переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений и зарегистрированы в едином реестре аттестованных методик на территории Российской Федерации.

### **5.2 Условия выполнения измерений**

Помещения лаборатории соответствовали требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004 и требованиям по электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019. Массовая концентрация вредных веществ в воздухе не превышала гигиенических нормативов, установленных в СанПиН 1.2.3685-2021.

Приготовление растворов и подготовку лабораторной посуды осуществляли в соответствии с п. 2.2 настоящей работы.

Спектрометр ContrAA® 700 готовили к работе в соответствии с требованиями, установленными в нормативно-технической документации на данный тип прибора.

С целью устранения загрязнений новой графитовой кюветы кремнием перед началом измерений градуировочных растворов и анализируемых проб проводили ее отжиг по программе для данного элемента, добиваясь при этом снижения значения выходного сигнала с прибора в режиме считывания – площадь пика с трехпиксельной регистрацией ПЗС. Отжиг кювет также проводили при переходе от анализа проб с высоким содержанием определяемого элемента к более чистым пробам. Контроль стабильности выходного сигнала с прибора проверяли через каждые 10–15 проб.

При построении градуировочной зависимости (п. 2.2 настоящей работы) обращали внимание на коэффициент корреляции  $R$ , он должен быть не менее 0,878 (РМГ 61, таблица И.4).

Отбор проб воды проводили по стандартизованным на территории РФ методикам. Оборудование для отбора проб соответствовало ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 59024.

Пробы воды хранили не более 5 суток в холодильнике при температуре от 2 до 5°C. Подкисление проб с целью консервации было недопустимо из-за возможной пассивации аналита на стенках посуды [186].

### **5.3 Методика определения кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде**

#### **5.3.1 Оптимизация температурно-временных параметров атомно-абсорбционных измерений**

Для оптимизации параметров была выбрана вода минеральная из скважины № 12249 (п. 3.1 настоящей работы). Оптимизацию температурно-

временных параметров для определения растворенных форм кремния в воде проводили с использованием профильтрованной пробы.

При исследовании температурно-временной зависимости испарения основных компонентов, а также сигнала атомного поглощения кремния в виде абсорбционного спектра было установлено (п. 4.3 настоящей работы), что определение кремния возможно в водных растворах с общей жесткостью не более 15 °Ж. Влияние сульфат-ионов устраняли предварительным их осаждением с помощью введения в стехиометрическом количестве в анализируемую пробу воды 10 %-ного раствора нитрата бария (п. 4.2.2). Матричные хлорид-ионы из пробы устраняли добавлением в графитовую печь в значительном избытке химического модификатора в виде нитрата железа (п. 4.2.1). Эффект образования карбида кремния на поверхности печи предотвращали созданием защитного покрытия из WC (п. 4.1.3 настоящей работы). Термостабилизацию кремния в графитовой печи атомизатора осуществляли с использованием смешанного магний-палладиевого химического модификатора (п. 4.1.2).

Для полного удаления растворителя на стадии сушки в программе атомизатора использовали пошаговый режим. Во избежание разбрызгивания солевых проб испарение растворителя проводили в три этапа. Сначала проводили быстрый нагрев до температуры 80 °С, составляющей 80 % от температуры кипения растворителя. Скорость набора температуры задавали 6 °С/с. Затем для увеличения эффективности сушки осуществляли медленный режим скорости набора температуры – 3 °С/с. Температура второй стадии сушки равнялась 90 °С. Конечную температуру стадии высушивания устанавливали на 10 °С выше, чем температура кипения растворителя. Температуру до 110 °С поднимали со скоростью 5 °С/с. Объем дозируемого раствора в графитовую печь составлял 20 мм<sup>3</sup>. Длительность стадии высушивания пробы выбиралась исходя из объема дозируемой пробы и составляла 50 с [143]. В процессе такого подъема температуры происходило испарение растворителя без разбрызгивания.

При реализации стадии пиролиза для воды с повышенной соленостью, имеющей несколько основных компонентов с разными температурами разложения, электротермический атомизатор программировали на несколько шагов данной стадии с разными температурами и временами выдержки. Скорость подъема температуры на первой стадии пиролиза задавали  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ , на второй стадии пиролиза -  $300\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ . Длительность стадии пиролиза составляла 30 с. На данной стадии скорость продувки потоком газа через внутренний объем печи была максимальной для обеспечения полного удаления продуктов разложения.

Перед повышением температуры на стадию атомизации в температурно-временную программу нагрева в конце стадии пиролиза вставляли короткий шаг остановки газа длительностью 5 с. Это способствовало увеличению времени пребывания атомов в печи на стадии атомизации и существенному повышению сигнала атомного поглощения. По величине сигнала фонового поглощения в этот момент можно было судить о том, что увеличение времени пиролиза с полным газовым потоком не требуется (рисунок 5.1).

Для определения температуры стадии пиролиза задавали высокую и постоянную температуру стадии атомизации,  $T_{\text{ат}} = 2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Дозировали пробу в атомизатор и получали зависимость  $A_{\text{инт}}=f(T_{\text{пир}})$ . Из рисунка 5.1 следует, что до определенной температуры стадии пиролиза сигнал атомного поглощения кремния был постоянен или немного увеличивался, при температуре  $1850\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдалось резкое снижение аналитического сигнала, обусловленное высокотемпературными потерями определяемого элемента. Температура, соответствующая обнаруживаемому уровню потерь аналита была принята за необходимую температуру стадии пиролиза [143]. Температура первой стадии пиролиза  $T_{\text{пир}} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  была рекомендована производителем прибора.

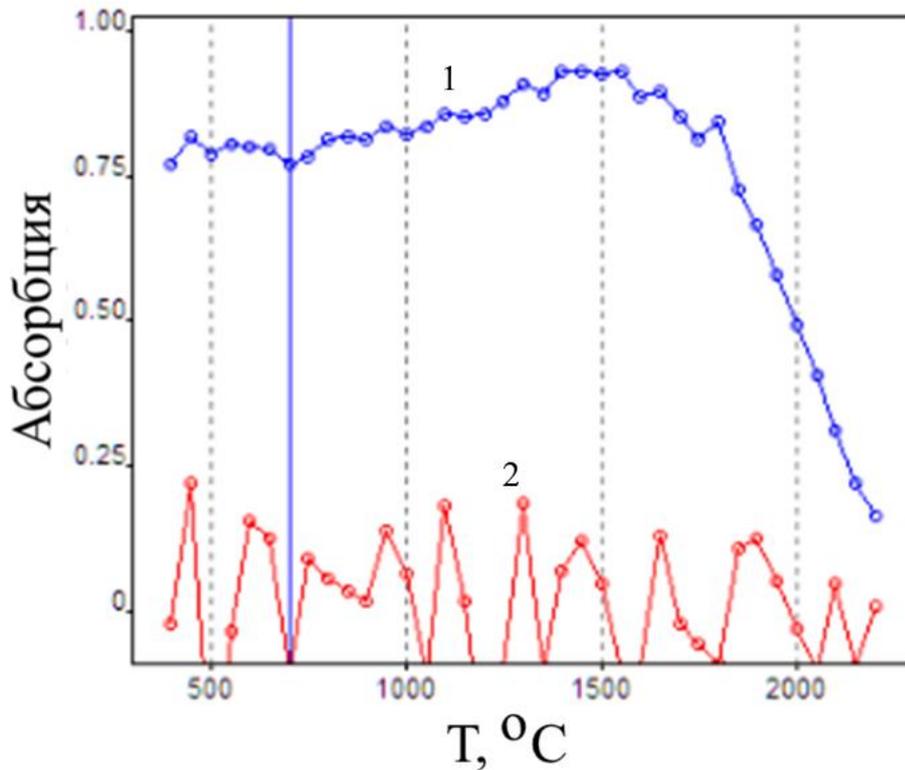


Рисунок 5.1 – Кривая пиролиза воды минеральной из скважины № 12249, после разбавления пробы в 50 раз, в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов: 1 – сигнал атомного поглощения кремния; 2 – сигнал фонового поглощения

Температуру атомизации определяли, исходя из индивидуальных свойств определяемого элемента, его соединений и поверхности графитовой печи, модифицированной перманентным модификатором, частицами карбида вольфрама. На стадии атомизации происходил перевод определяемого элемента из конденсированного состояния остатка пробы после стадии пиролиза в газообразное состояние (первая фаза атомизации) и термическая или термохимическая атомизация кремния из молекулярных газообразных соединений (вторая фаза). Оптимальную температуру стадии атомизации для солевых проб уточняли экспериментально. Первоначально задавали установленную ранее температуру и длительность стадии пиролиза, вводили в атомизатор пробу и регистрировали пик атомного поглощения кремния (рисунок 5.2).

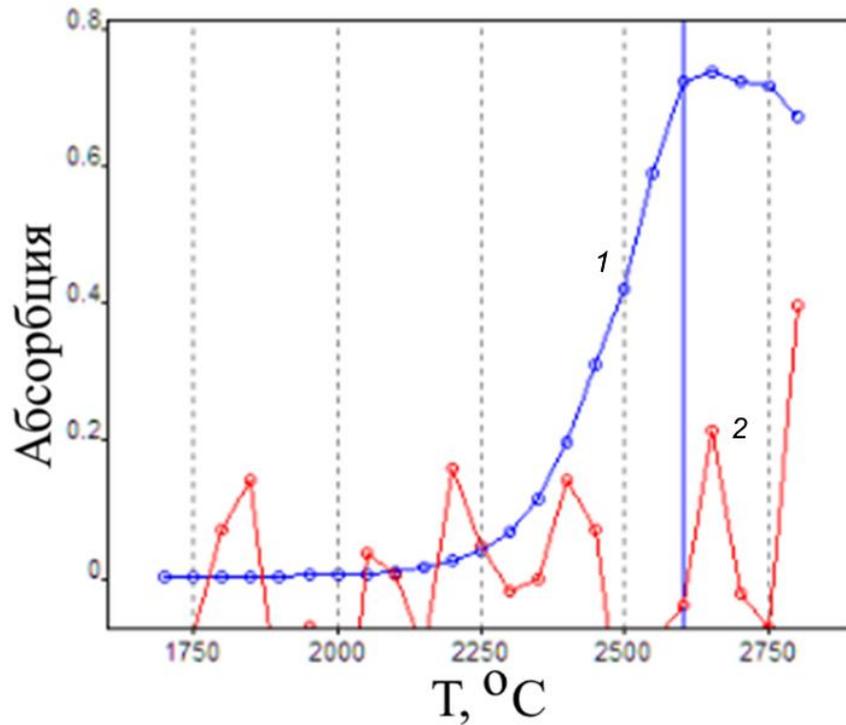


Рисунок 5.2 – Кривая атомизации воды минеральной из скважины № 12249, после разбавления пробы в 50 раз, в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов: 1 – сигнал атомного поглощения кремния; 2 – сигнал фонового поглощения

Для того, чтобы атомные пары определяемого элемента максимально долго находились в аналитической зоне, где происходит измерение, внутренний поток газа останавливали согласно методическому руководству к атомно-абсорбционному спектрометру ContrAA® 700 на 3 с. Этого времени хватало для сбора информации о пике атомного поглощения. Скорость нагрева печи составляла 1500 °C/с. По полученным данным определяли зависимость аналитического сигнала от температуры стадии атомизации. Из рисунка 5.2 следует, что уровень аналитического сигнала устанавливается при температуре 2600 °C и ее можно принять за температуру стадии атомизации.

Для очистки печи от нелетучих остатков проанализированной пробы, чтобы избежать загрязнения вводимых при последующих измерениях проб установлена температура стадии очистки атомизатора,  $T_{cl} = 2800$  °C и

максимальный внутренний поток защитного газа ( $v_{\text{аргон}}$ , дм<sup>3</sup>/мин: 2), чтобы удалить все загрязнения из графитовой печи.

Основные характеристики стадий температурно-временной программы атомизации кремния в водах повышенной солености представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Программа атомизатора

Процесс	Температура, °С	Скорость подъема температуры, °С/с	Длительность, с	Защита аргоном
Сушка 1	80	6	20	+
Сушка 2	90	3	20	+
Сушка 3	110	5	10	+
Пиролиз 1	350	50	20	+
Пиролиз 2	1850	300	10	+
Пиролиз 3	1850	0	5	-
Атомизация	2600	1500	3	-
Отжиг	2800	500	4	+

Здесь следует отметить, что длительность остановки потока газа ( $\tau_{\text{оценка нуля}} = 5$  с) также, как и первый шаг стадии пиролиза ( $T_{\text{пир}} = 350$  °С) рекомендованы производителем атомно-абсорбционного спектрометра высокого разрешения с непрерывным источником спектра ContrAA® 700 с электротермической техникой атомизации проб.

### 5.3.2 Анализ водных объектов

Разработанный способ анализа применяли для контроля качества и исследования питьевых и природных вод.

Определение кремния проводили в фильтрате. Для этого, анализируемые пробы воды непосредственно после их отбора фильтровали через бумагу фильтровальную лабораторную ФБ-II («синяя лента»), отбрасывая первую порцию фильтрата. Затем отбирали 5,00 см<sup>3</sup> фильтрата и переносили его в полипропиленовую пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup>. К

фильтрату прибавляли  $0,50 \text{ см}^3$  10 %-го раствора нитрата бария. Пробирку закрывали винтовой крышкой и тщательно перемешивали, образовавшийся в ней осадок (взвесь) фильтровали через шприцевой фильтр Econofltr Nylн с диаметром пор  $0,45 \text{ мкм}$ , производства «Agilent Technologies», США. Одновременно аналогичным образом подготавливали холостую пробу, заменяя пробу анализируемой воды на такой же объем высокочистой воды. Фильтрат помещали в вialу вместимостью  $1,5 \text{ см}^3$  из полистирола. При помощи автодозатора дозировали аликвоту пробы в графитовую печь прибора и нагревали в соответствии с программой атомизатора (п. 5.3.1 настоящей работы, таблица 5.1). По результатам каждого ввода регистрировали значение интегральной абсорбции.

Концентрацию кремния рассчитывали методом регрессионного анализа с использованием зависимости  $A_{int}=f(C_{\text{Si(IV)}})$  (рисунок 5.3, таблица 5.2).

Определение концентрации кремния в анализируемых пробах воды проводили в десяти параллелях.

Концентрацию кремния ( $X$ ,  $\text{мг/дм}^3$ ) в единичной пробе рассчитывали по формуле (5.1):

$$X = (C_{\text{Si(IV)}} - C_{\text{хол}}) \cdot \eta, \quad (5.1)$$

где  $C_{\text{Si(IV)}}$  – концентрация кремния в анализируемой пробе воды, установленная по градуировочной зависимости,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$C_{\text{хол}}$  – концентрация кремния в холостой пробе установленная по градуировочной зависимости,  $\text{мг/дм}^3$ ;

$\eta$  – кратность разбавления.

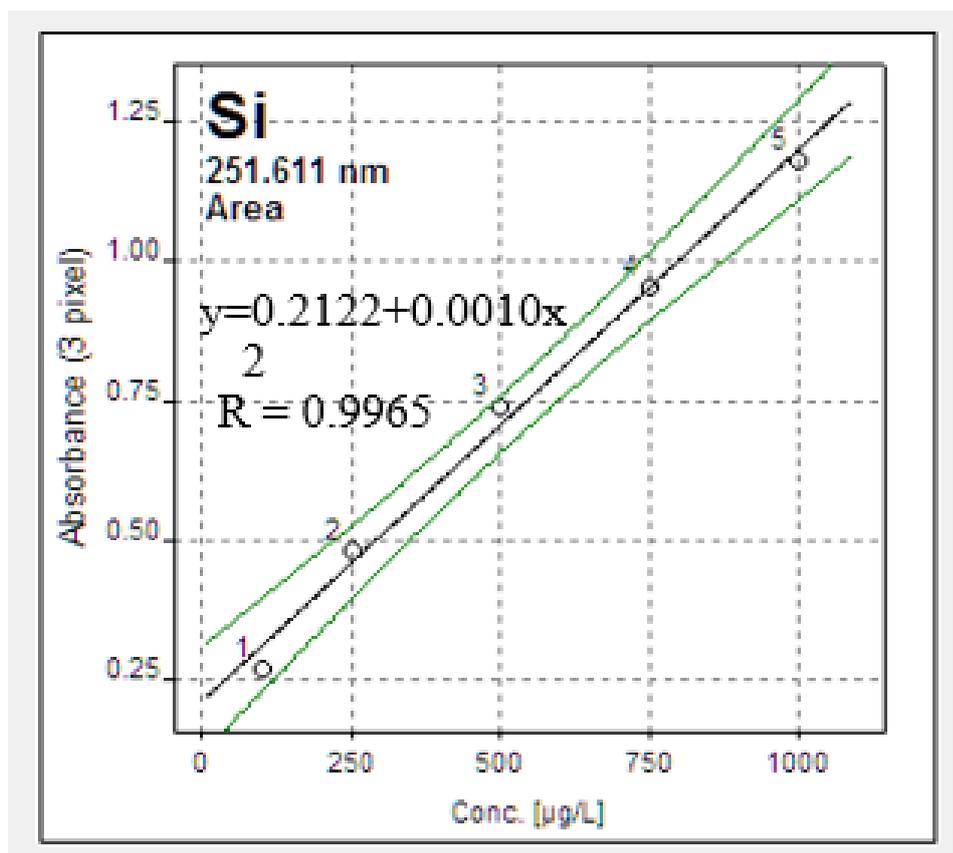


Рисунок 5.3 – Градуировочная характеристика определения кремния методом НИ-ВР-ЭТААС

Таблица 5.2 – Определение кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде природной

Анализируемая проба воды	Метод анализа			
	НИ-ВР-ЭТААС		Спектрофотометрия	
	$C_{Si} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{Si}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{Si} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{Si}$ , мг/дм <sup>3</sup>
Вода подземная из скважины №1р, поселок Карасьеозерский, Свердловская область	4,52±0,41	1,27±0,11	4,66±0,47	1,31±0,13
Вода подземная из скважины №2рз, поселок Карасьеозерский, Свердловская область	10,97±0,99	3,08±0,28	12,07±1,21	3,39±0,34

Продолжение таблицы 5.2

Анализируемая проба воды	Метод анализа			
	НИ-ВР-ЭТААС		Спектрофотометрия	
	$C_{Si} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{Si}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{Si} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{Si}$ , мг/дм <sup>3</sup>
Вода подземная из скважины № 2, поселок Горный Щит (отделение Полеводство), Свердловская область	5,66±0,51	1,59±0,14	6,05±0,61	1,70±0,17
Вода подземная из скважины № 7, поселок Елизавет, Свердловская область	40,70±3,66	11,43±1,03	40,13±4,01	11,27±1,13
Вода поверхностная из Волчихинского водохранилища, Свердловская область	0,434±0,039	0,122±0,011	Менее 1,78	Менее 0,50
Вода подземная из скважины № 13-Э, с. Обуховское, Свердловская область	63,09±5,68	17,72±1,59	63,23±5,06	17,76±1,59
Вода подземная из скважины № 3, пос. Липовка, Свердловская область	8,15±0,73	2,29±0,21	8,54±0,85	2,40±0,28
Вода радоновая из скважины № 45028, пос. Изумруд, Свердловская область	44,51±4,01	12,50±1,13	43,69±3,50	12,27±1,12
Вода подземная из скважины № 4641, с. Хомутино, Челябинской области	39,17±3,53	11,00±0,99	38,20±3,06	10,73±0,99
Вода подземная из скважины № 315, с. Верхняя Полевая, Курганская область	122,80±11,05	34,49±3,10	127,11±10,17	35,70±3,11
Вода подземная из скважины № 13-Б, 19-ый км Червишевского тракта, Тюменская область	10,90±0,98	3,06±0,28	11,04±0,88	3,10±0,34

## Окончание таблицы 5.2

Анализируемая проба воды	Метод анализа			
	ВП-НИ-ЭТААС		Спектрофотометрия	
	$C_{Si} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{Si}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{Si} \cdot 10^5$ , моль/дм <sup>3</sup>	$C_{Si}$ , мг/дм <sup>3</sup>
Вода подземная из скважины № 1/85, г. Уфа, Республика Башкортостан	12,18±1,10	3,42±0,31	11,36±0,91	3,19±0,35
Вода подземная из скважины № 12249, с. Бухарай, Республика Татарстан	20,72±1,86	5,82±0,52	20,54±1,64	5,77±0,57

Сравнение результатов, полученных методом НИ-ВР-ЭТААС, с результатами, полученными методом молекулярной абсорбционной спектрометрии при определении Si (IV) в виде молибдкремниевой гетерополикислоты желтого цвета, показывает, что найденные величины концентраций хорошо согласуются между собой в пределах погрешности до 9,5 %.

При определении кремния в воде природной с различной жесткостью методом НИ-ВР-ЭТААС точность измерений не превышает установленных норм в ГОСТ 27384 (таблица 5.3).

Таблица 5.3 – Показатели контроля точности результатов измерений кремния при  $P=0,95$

Диапазон определяемых содержаний кремния, мг/дм <sup>3</sup>	$\sigma_r$ , % <sup>1</sup>	$\sigma_{Rл}$ , % <sup>1</sup>	$\pm \delta_{сл}$ , % <sup>2</sup>	$\pm \delta_{л}$ , % <sup>3</sup>
От 0,1 до 0,5 включ.	12	12	6	25
Св. 0,1 до 1 включ.	8,3	8,3	7	18
Св. 1 до 100 включ.	4,1	4,1	4,3	9
<sup>1</sup> показатель прецизионности; <sup>2</sup> показатель правильности; <sup>3</sup> точность				

Схема анализа определения массовой концентрации растворенных форм кремния в воде методом НИ-ВР-ЭТААС приведена на рисунке 5.4.

По результатам проведенных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений проведена ее аттестация на базе аккредитованной на данный вид деятельности организации, центра метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН, свидетельство от 04 июня 2020 г. № 88-16207-013-РА.RU.310657-2020 (приложение 1). Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений (ФР.1.31.2020.37835). Методика (метод) измерений рекомендована к утверждению Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой с последующей регистрацией документа в ФБУЗ "Информационно-методический центр" Роспотребнадзора, г. Москва. Получен патент на изобретение № 2749071 РФ, СПК G 01 N 27/71.

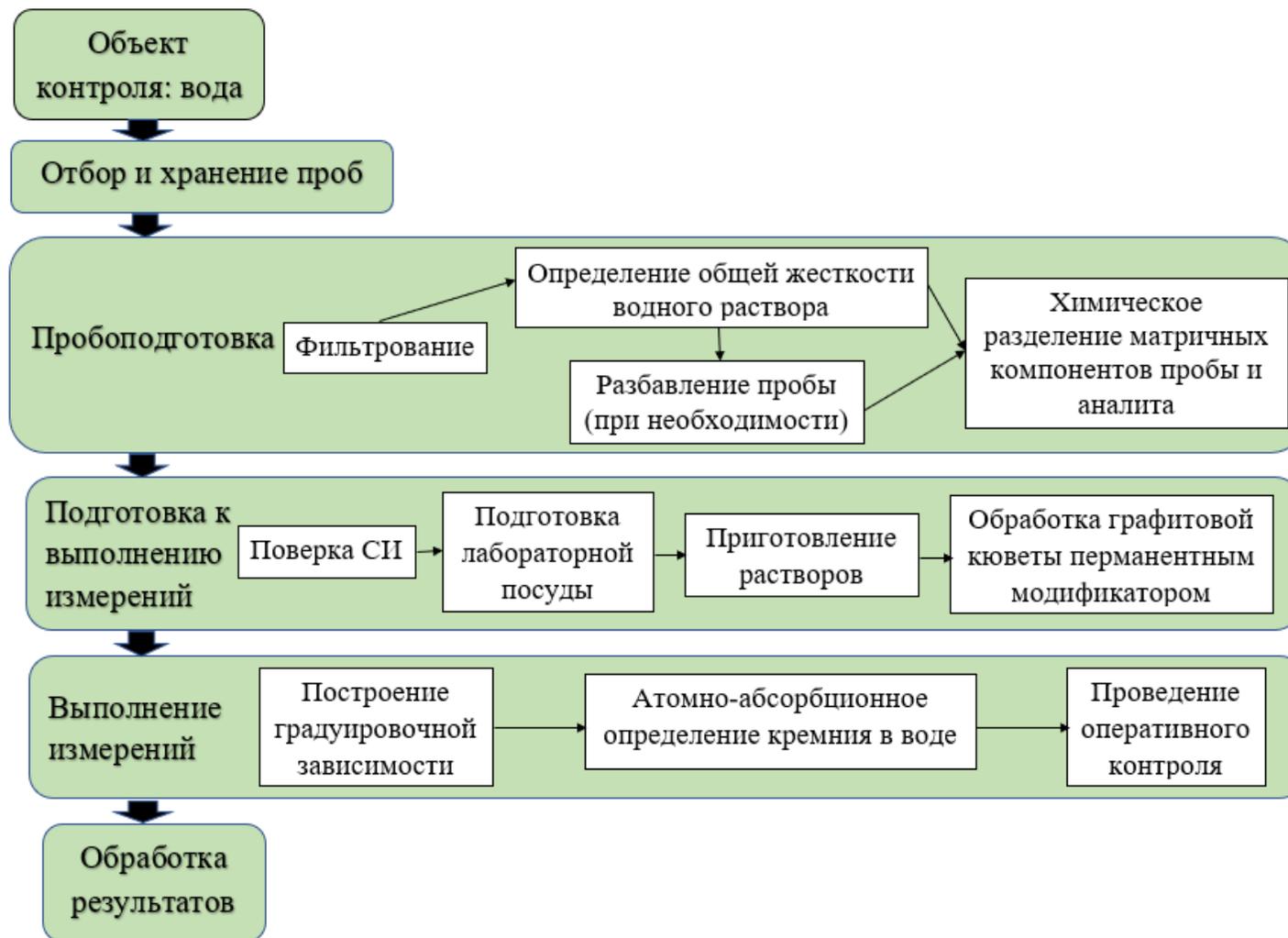


Рисунок 5.4 – Блок-схема определения растворенных форм кремния в воде методом НИ-ВР-ЭТААС

## **5.4 Методика определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде**

### **5.4.1 Идентификация полимерных органических веществ в воде**

Для анализа были выбраны природные воды Свердловской области: из реки Бобровка, с. Косулино; из реки Исток, г. Екатеринбург и ливневая вода, Ленинский район, г. Екатеринбург.

Идентификацию полимерных органических веществ в воде природной проводили с помощью электронно-микроскопических исследований (рисунки 5.5 – 5.6).

Полимерные частицы обнаружены в следующих водных объектах: вода природная поверхностная из реки Бобровка, с. Косулино, Свердловская область и ливневая вода, Ленинский район, г. Екатеринбург. В воде природной поверхностной из реки Исток, г. Екатеринбург частицы не найдены.

Анализируемые пробы воды были также проанализированы на содержание органического углерода методом ИК-спектроскопии по ГОСТ 31958 (таблица 5.4).

На основании полученных результатов в п. 5.4.2 настоящей работы предложен перспективный подход к определению полимерных органических веществ по кремнию методом НИ-ВР-ЭТААС.

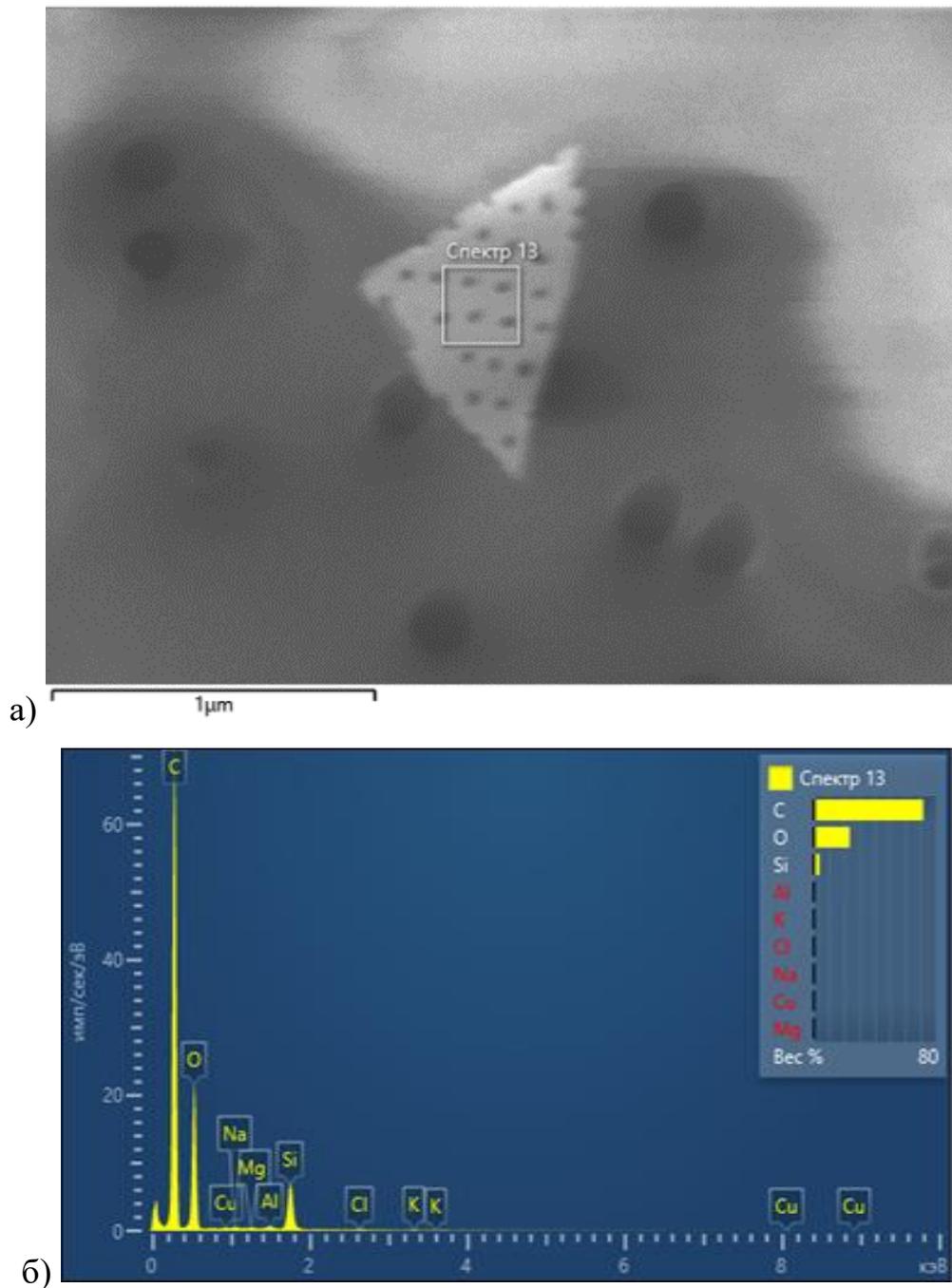


Рисунок 5.5 – Вода природная поверхностная из реки Бобровка, с. Косулино, Свердловская область:

- а) фотография с изображением анализируемой воды, сканирующая электронная микроскопия; б) фотография спектров элементов в анализируемой воде, сканирующая электронная микроскопия

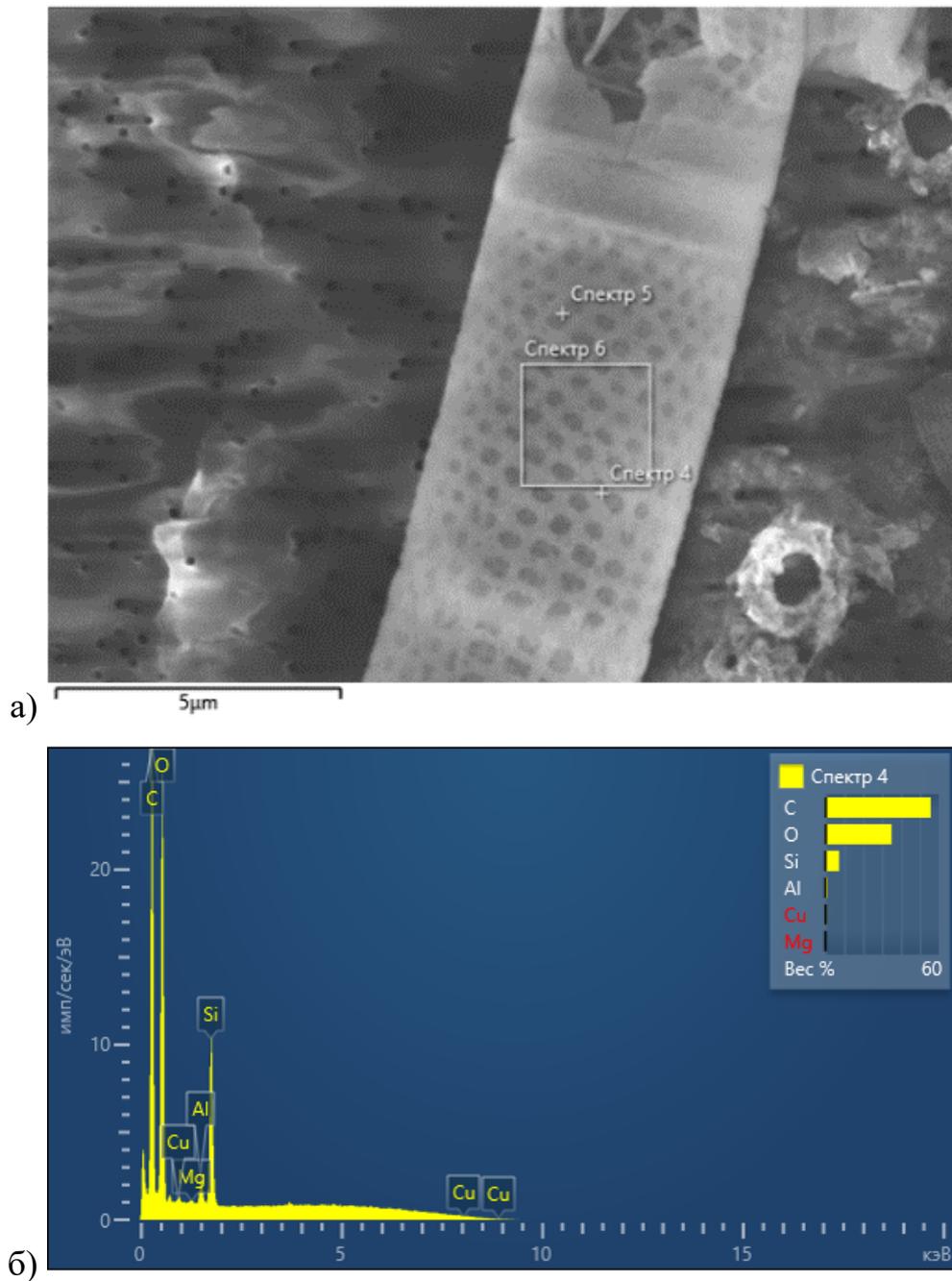


Рисунок 5.6 – Ливневые воды, Ленинский район, г. Екатеринбург:  
 а) фотография с изображением анализируемой воды, сканирующая электронная микроскопия, б) фотография спектров элементов в анализируемой воде, сканирующая электронная микроскопия

Таблица 5.4 – Определение массовой концентрации органического углерода в природной воде

Наименование пробы	Массовая концентрация органического углерода, $(X_{\text{ср.}} \pm \Delta)$ , мг/дм <sup>3</sup> при P = 0,95
Вода природная поверхностная из реки Исток, г. Екатеринбург	Менее 1,00
Вода природная поверхностная из реки Бобровка, с. Косулино, Свердловская область	4,28 ± 1,20
Ливневая вода, Ленинский район, г. Екатеринбург	18,77 ± 3,75

#### 5.4.2 Оптимизация температурно-временных параметров атомно-абсорбционных измерений

Для оптимизации параметров была выбрана вода природная ливневая. Оптимизацию температурно-временных параметров для определения коллоидных форм кремния в воде проводили после их выделения методом экстрагирования (п. 4.4 настоящей работы). В процессе экстракции кремнийорганических соединений из воды в органической фазе возможно было обнаружить мелкие частицы неорганической природы. Для устранения влияния неорганических частиц осадок после упаривания в вихревом потоке газа обрабатывали 5 %-ым водным раствором азотной кислоты. Неорганические частицы взаимодействовали с кислотой с образованием растворимых соединений.

Эффект образования карбида кремния на поверхности печи предотвращали созданием защитного покрытия из WC (п. 4.1.3 настоящей работы). Термостабилизацию кремния в графитовой печи атомизатора осуществляли с использованием смешанного магний-палладиевого химического модификатора (п. 4.1.2 настоящей работы).

Во избежание разбрызгивания раствора пробы по поверхности графитовой печи применяли пошаговый режим высушивания пробы.

Первоначальную температуру данной стадии задавали на 20 °С ниже, чем температура кипения растворителя ( $T_{\text{кип.}} (5\% \text{HNO}_3) = (100,0 \pm 1,0) \text{ °C}$  [222]). Конечную температуру стадии высушивания задавали на 10 °С выше, чем температура кипения растворителя. Длительность стадии высушивания пробы выбирали, исходя из следующего правила [143]: время стадии в секундах должно быть равно объему дозируемой пробы, в мм<sup>3</sup>, умноженному на коэффициент 1,0–3,0. Время стадии высушивания не превышало 60 с.

Температуру стадии пиролиза определяли следующим образом. Первоначально задавали длительность стадии пиролиза в диапазоне температур от 500 до 2400 °С, температура стадии атомизации при этом составляла 2700 °С. Затем в графитовую печь автодозатором дозировали пробу и последовательно с шагом в 50 °С получали зависимость аналитического сигнала от температуры стадии пиролиза (рисунок 5.7).

Из рисунка 5.6 следует, что в диапазоне температур от 1300 до 1950 °С наблюдается сильное неселективное поглощение (кривая 1). По-видимому, это связано с тем, что происходит разложение труднолетучей основы матрицы пробы с образованием «матричного дыма». Большое количество матричных компонентов пробы не успевает удалиться из пространства печи. Следовательно, требуется увеличение времени пиролиза с полным газовым потоком. Поэтому в программу атомизатора был введен еще один шаг данной стадии.

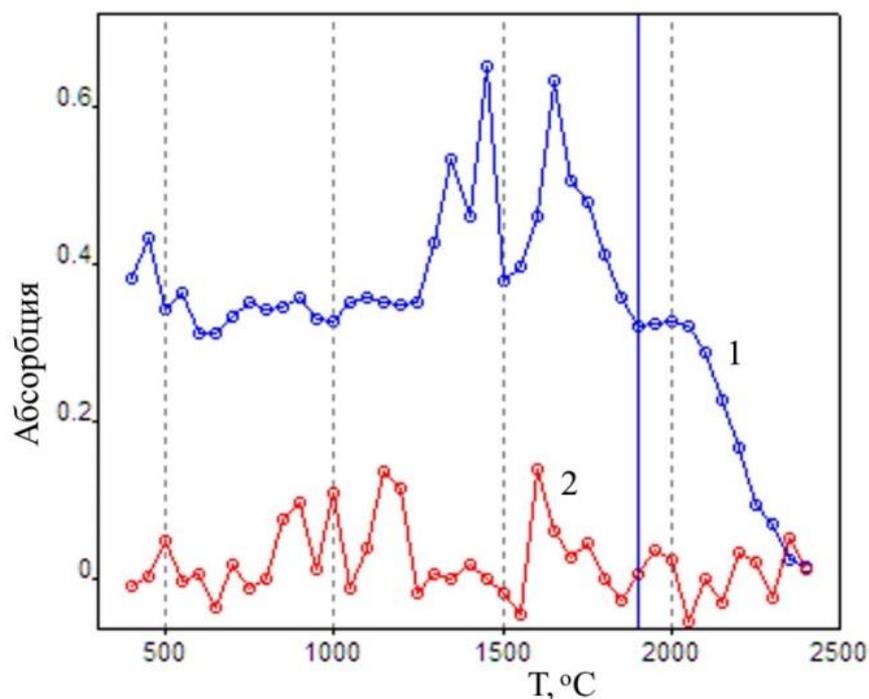


Рисунок 5.7 – Кривая пиролитиза в диапазоне температур от 400 до 2400 °C для пробы ливневой воды с коллоидной матрицей кремнийорганических соединений в присутствии вольфрама, палладия и магния в качестве химических модификаторов: 1 – сигнал атомного поглощения кремния, 2 – сигнал фонового поглощения

Кривая пиролитиза следующего шага температурно-временной программы представлена на рисунке 5.8.

Из рисунка 5.8 следует, что сигнал атомного поглощения кремния (кривая 1) стал постоянен до  $T_{\text{pyr}} = 2050$  °C включительно. Затем происходит его снижение, обусловленное высокотемпературными потерями определяемого элемента. Поэтому температура, при которой наблюдалось снижение аналитического сигнала, соответствующая обнаруживаемому уровню потерь аналита (или несколько меньшая температура – до 100 °C [155]), была принята за необходимую температуру стадии пиролитиза. Для получения максимального сигнала атомного поглощения определяемого элемента на стадии атомизации (длительного времени пребывания атомных паров аналита в аналитической зоне), в температурно-временную программу

нагрева в конце стадии пиролиза добавляли короткий шаг остановки газа длительностью 5 с.

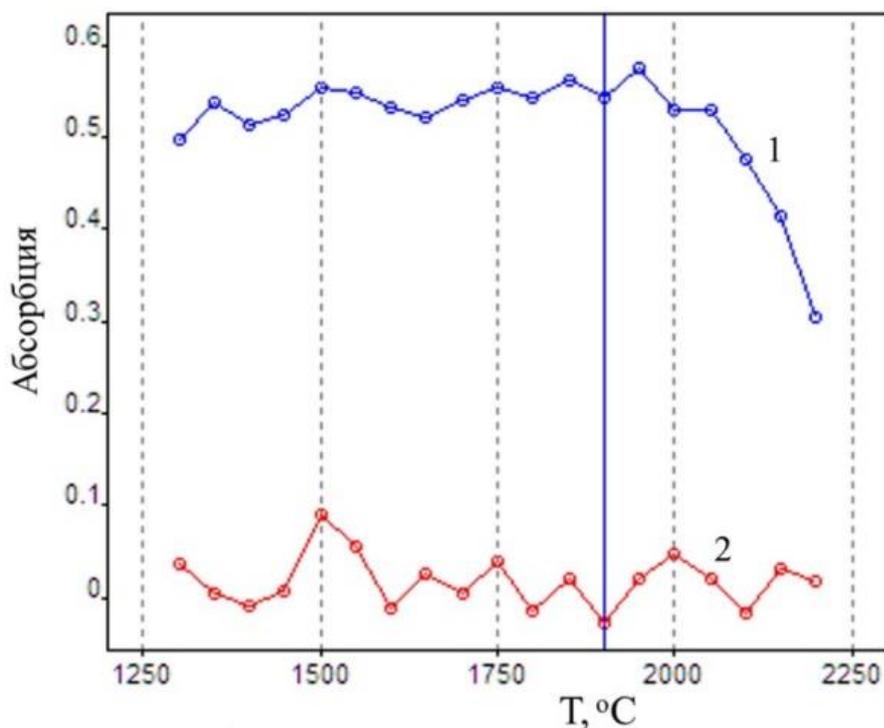


Рисунок 5.8 – Кривая пиролиза в диапазоне температур от 1300 до 2200 °C для пробы ливневой воды с коллоидной матрицей полимерных органических веществ в присутствии вольфрама, палладия и магния в качестве химических модификаторов: 1 – сигнал атомного поглощения кремния, 2 – сигнал фонового поглощения

Для экспериментального определения температуры стадии атомизации кремния задавали установленные ранее температуру и длительность стадии пиролиза в пошаговом режиме. Затем в графитовую печь автодозатором дозировали пробу, и, увеличивая с шагом 50 °C температуру атомизации, определяли зависимость аналитического сигнала от температуры стадии атомизации (рисунок 5.9).

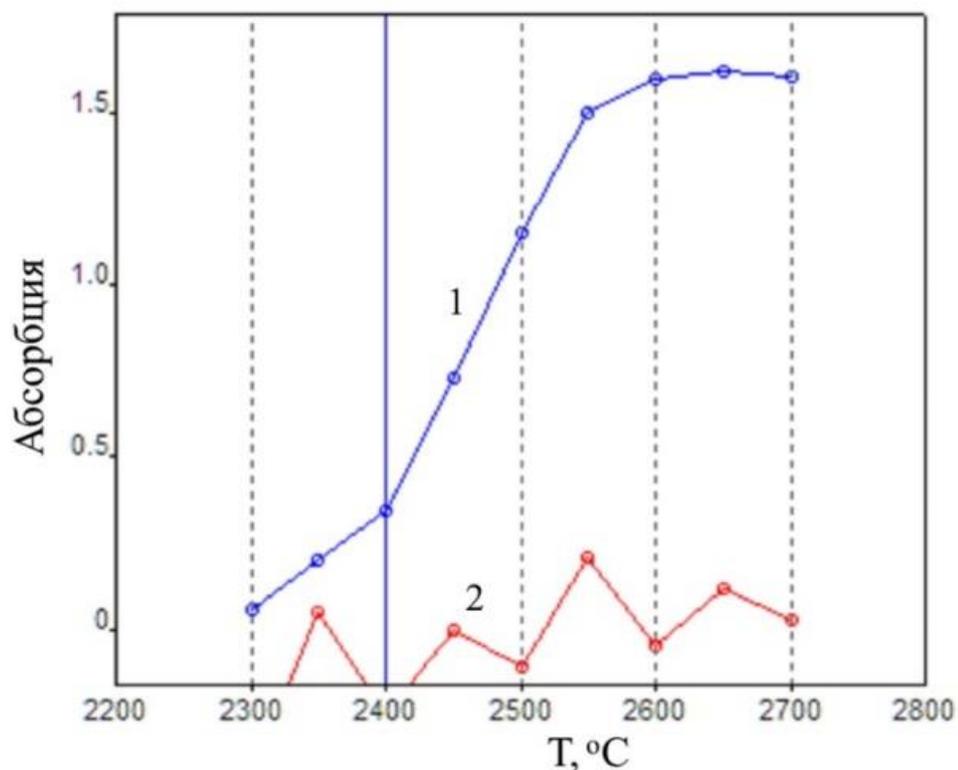


Рисунок 5.9 – Кривая атомизации в диапазоне температур от 2300 до 2700 °С для пробы ливневой воды с коллоидной матрицей полимерных органических веществ в присутствии вольфрама, палладия и магния в качестве химических модификаторов: 1 – сигнал атомного поглощения кремния, 2 – сигнал фонового поглощения

Постоянный уровень аналитического сигнала соответствовал оптимальной температуре стадии атомизации. Очистку печи проводили при более высокой температуре, чем температура стадии атомизации. Температурно-временная программа определения полимерных органических веществ (по кремнию) в воде представлена в таблице 5.5 и в приложении 2 к настоящей работе.

Таблица 5.5 – Стадии температурно-временной программы атомизатора для определения полиорганосилоксанов (по кремнию)

Процесс	Температура, °С	Скорость подъема температуры, °С/с	Длительность, с	Защита аргоном
Сушка 1	80	6	20	+
Сушка 2	90	3	20	+
Сушка 3	110	5	10	+
Пиролиз 1	350	50	20	+
Пиролиз 2	1250	300	10	+
Пиролиз 3	1900	300	10	+
Пиролиз 4	1900	0	5	-
Атомизация	2650	1500	3	-
Отжиг	2800	500	4	+

#### 5.4.3 Апробация разработанной методики в анализе реальных объектов

Разработанный способ анализа был применен для определения содержания полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде.

Определение кремния проводили в экстракте после упаривания в вихревом потоке газа. Для этого осадок в химическом стакане обрабатывали (10–15) см<sup>3</sup> раствора азотной кислоты с объемной долей 5 % и диспергировали с использованием ультразвуковой ванны УЗВ-Х/У-МП-РЭЛТЕК в течение 15 мин. Затем содержимое стакана количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100,0 см<sup>3</sup>, предварительно заполненную раствором азотной кислоты с объемной долей 5 % после обработки делительной воронки ВД-3. Объем жидкости в колбе доливали до метки азотной кислотой и хорошо перемешивали. Одновременно аналогичным образом подготавливали холостую пробу, заменяя пробу анализируемой воды на такой же объем высокочистой воды. Диспергированную в ультразвуковой ванне пробу воды помещали в вialу вместимостью 1,5 см<sup>3</sup> из полистирола. При помощи автодозатора дозировали аликвоту пробы в графитовую печь прибора и нагревали в соответствии с температурной программой атомизатора (п. 5.4.2

настоящей работы, таблица 5.5). По результатам каждого ввода регистрировали значение интегральной абсорбции ( $A_{int}$ ).

Концентрацию полиорганосилоксанов (по кремнию) рассчитывали по градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(ПОС)})$ .

Концентрацию полиорганосилоксанов (по кремнию) в анализируемых пробах воды определяли в десяти параллелях (таблица 5.6).

Концентрацию полиорганосилоксанов (по кремнию) ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>) в единичной пробе рассчитывали по формуле (5.2):

$$X = \frac{(C_{Si(ПОС)} - C_{хол.}) \cdot V_{обр.}}{V} \cdot \eta, \quad (5.2)$$

где  $C_{Si(ПОС)}$  – концентрация полиорганосилоксанов (по кремнию) в анализируемой пробе воды, установленная по градуировочной зависимости, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{хол.}$  – концентрация полиорганосилоксанов (по кремнию) в холостой пробе установленная по градуировочной зависимости, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{обр.}$  – объем обработанной анализируемой пробы, см<sup>3</sup>;

$V$  – анализируемый объем пробы воды, см<sup>3</sup>;

$\eta$  – кратность разбавления.

Контроль точности результатов определения полиорганосилоксанов (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС проводили путем поверки применяемых средств измерений с привлечением аккредитованных организаций на данный вид деятельности и проведением оперативного контроля измерений при реализации контрольных процедур: использования метода добавок при анализе проб природной поверхностной воды и использования метода добавок совместно с методом разбавления проб при анализе ливневой воды.

Таблица 5.6 – Определение полиорганосилоксанов (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС в природной воде

Наименование пробы	Массовая концентрация полиорганосилоксанов (по кремнию), ( $X_{\text{ср.}} \pm \Delta$ ), мг/дм <sup>3</sup> при $P = 0,95$ и $n = 10$	
	методом	результат
Вода природная поверхностная из реки Исток, г. Екатеринбург	прямым методом	0,143±0,021
	методом добавок	0,143±0,021
Вода природная поверхностная из реки Бобровка, с. Косулино, Свердловская область	прямым методом	0,591±0,089
	методом добавок	0,590±0,089
Ливневая вода, Ленинский район, г. Екатеринбург,	методом разбавления	10,58±1,06
	методом разбавления и добавок	10,68±1,07

Сравнение результатов, полученных прямым методом, с результатами контрольных процедур, показывает, что найденные величины концентраций хорошо согласуются между собой в пределах погрешности до 0,94 % и соответствует нормам, установленным в государственном стандарте № 27384 (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Диапазоны измерений массовой концентрации полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений при  $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации полиорганосилоксанов (по кремнию), мг/дм <sup>3</sup>	$\sigma_{\text{г}}$ , % <sup>1</sup>	$\sigma_{\text{Рл}}$ , % <sup>1</sup>	$\pm \delta_{\text{сл}}$ , % <sup>2</sup>	$\pm \delta_{\text{л}}$ , % <sup>3</sup>
От 0,01 до 0,1 включ.	7	8	13	20
Св. 0,1 до 1 включ.	5	6	10	15
Св. 1 до 100 включ.	4	5	4	10
<sup>1</sup> показатель прецизионности; <sup>2</sup> показатель правильности; <sup>3</sup> точность				

На рисунке 5.10 приведена блок-схема определения массовой концентрации полиорганосилоксанов (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС.

По результатам проведенных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений проведена ее аттестация на базе аккредитованной на данный вид деятельности организации, центра метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН, свидетельство от 04 июня 2020 г. № 88-16207-014-РА.RU.310657-2020 (приложение 2). Методика зарегистрирована в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений, Россия (ФР.1.31.2020.37836) и рекомендована к утверждению Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой с последующей регистрацией документа в ФБУЗ "Информационно-методический центр" Роспотребнадзора, г. Москва. Получен патент на изобретение № 2774152 РФ, МПК G 01 N 21/31.

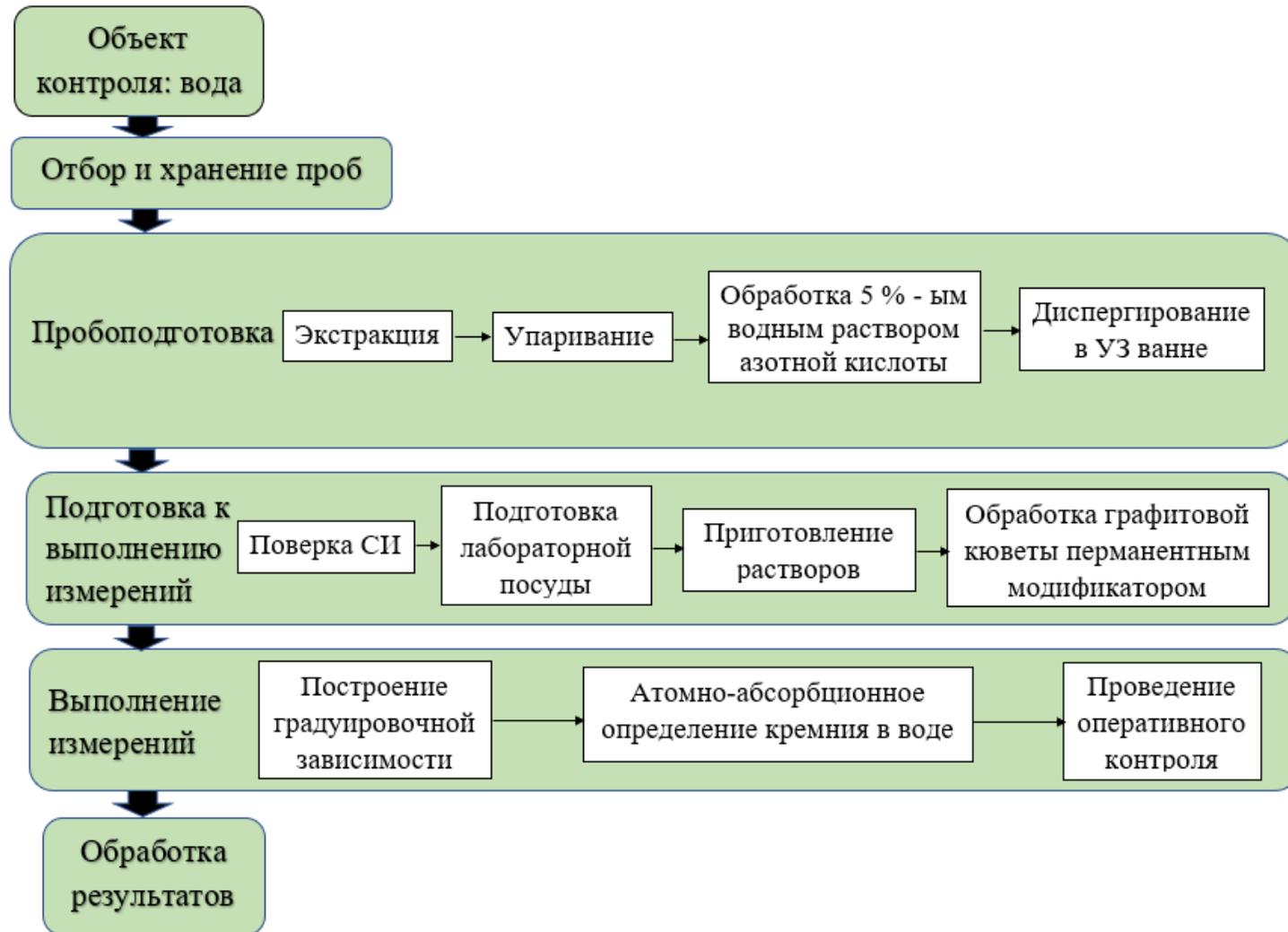


Рисунок 5.10 – Блок-схема определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде методом НИ-ВР-ЭТААС

Таким образом, созданы температурно-временные программы нагрева печи. Определение растворенных форм кремния проведено с использованием программы атомизатора: сушка ( $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_1 = 20\text{ с}$ ;  $T_2 = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_2 = 20\text{ с}$ ;  $T_3 = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_3 = 10\text{ с}$ ); пиролиз ( $T_1 = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_1 = 20\text{ с}$ ;  $T_2 = 1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_2 = 10\text{ с}$ ); оценка нуля  $T = 1850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 5\text{ с}$ ; атомизация ( $T = 2600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3\text{ с}$ ); отжиг ( $T = 2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 4\text{ с}$ ). Определение полиорганосилоксанов (по кремнию) проведено с использованием программы атомизатора: сушка ( $T_1 = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_1 = 20\text{ с}$ ;  $T_2 = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_2 = 20\text{ с}$ ;  $T_3 = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_3 = 10\text{ с}$ ); пиролиз ( $T_1 = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_1 = 20\text{ с}$ ;  $T_2 = 1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_2 = 10\text{ с}$ ;  $T_3 = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_3 = 10\text{ с}$ ); оценка нуля  $T = 1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 5\text{ с}$ ; атомизация ( $T = 2650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 3\text{ с}$ ); отжиг ( $T = 2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 4\text{ с}$ ).

Разработаны методики измерения концентраций растворенного и коллоидного кремния в воде методом НИ-ВР-ЭТААС. Проведена аттестация методик. Выданы свидетельства об аттестации методик от 04 июня 2020 г.: № 88-16207-013-RA.RU.310657-2020 (определение растворенных форм кремния в воде); № 88-16207-014-RA.RU.310657-2020 (определение коллоидных форм кремния в воде). Методики внесены в единый реестр аттестованных методик на территории РФ, присвоены уникальные номера: ФР.1.31.2020.37835 – определение растворенных форм кремния в воде; ФР.1.31.2020.37836 – определение коллоидных форм кремния в воде. Документы рекомендованы к утверждению Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой. Методики нашли применение в рамках реализации государственной программы, утвержденной Указом президента РФ от 11 марта 2019 г. № 97 «Об основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу». На обе методики получены патенты, удостоверяющий исключительное право, авторство и приоритет изобретения.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Заключении диссертации излагаются итоги выполненного исследования, рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.

1. Установлено влияние состава СО утвержденного типа на вид градуировочной зависимости  $A_{int}=f(C_{Si(IV)})$  при определении кремния методом НИ-ВР-ЭТААС. Различие сигнала атомного поглощения кремния для СО с содержанием кремния в форме  $Na_2[SiF_6]$  (ГСО 8212–2002) и с содержанием кремния в форме  $Na_2SiO_3$  (ГСО 8934–2008) составляет 31,9 %, что находится за пределами воспроизводимости электротермической атомизации. Наибольшая термическая устойчивость кремния зарегистрирована при его нахождении в форме  $Na_2SiO_3$ . В диапазоне температур от 400 до 1850 °С сигнал атомного поглощения Si 251,611 нм постоянен. Принято в дальнейшем исследования проводить с использованием ГСО 8934–2008.

2. Изучено окружение спектральной линии Si 251,611 нм при атомизации реальной пробы воды со сложным химическим составом. Установлена низкая степень атомизации кремния и мощный сигнал фонового поглощения. Доказано, что прямой анализ воды с высоким солевым составом в режиме электротермической атомизации невозможен. Сделано предположение о термохимических процессах, происходящих на поверхности атомизатора, в которых участвуют все компоненты сложной термодинамической системы. Принято решение для минимизации различного рода помех использовать химическую модификацию поверхности электротермического атомизатора и самой пробы минеральной воды.

3. Доказано применение химических модификаторов для обеспечения сравнимых условий десольватации в реальных пробах воды различной минерализации и градуировочных растворах. Матричные хлорид-ионы из анализируемой пробы воды устранены добавлением в графитовую печь в значительном избытке химического модификатора в виде нитрата железа. Эффект образования карбида кремния на поверхности печи предотвращен созданием защитного покрытия из WC. Термостабилизация

кремния в графитовой печи атомизатора осуществлена с использованием смешанного магний-палладиевого химического модификатора. Установлены массы модификаторов: 48,0 мкг Mg/Pd (для всех форм кремния) и 19,5 мкг Fe (для растворенных форм кремния).

4. Оценено влияние матричных компонентов природной воды, определяющих их общую жесткость, на определение кремния методом ВР-НИ-ЭТААС. Построены диаграммы зависимостей  $A_{int(Si(IV))}=f(Ж)$ . Зарегистрировано увеличение сигнала атомного поглощения определяемого элемента при неизменной концентрации кремния в водных растворах с общей жесткостью более 15 °Ж. Получены удовлетворительные результаты по кремнию в водном растворе с общей жесткостью 100 °Ж после его разбавления высокочистой водой в 10 раз в присутствии вольфрама, железа, магния и палладия в качестве химических модификаторов. Соответствие сигнала атомного поглощения кремния в водном растворе, по отношению к раствору градуировочной зависимости с концентрацией кремния  $1,78 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>, составляет 2,7 % и находится в пределах воспроизводимости электротермической атомизации.

5. Улучшена эффективность действия химических модификаторов: железа, магния и палладия в пробах с реальными матрицами после предварительного осаждения сульфат-ионов с помощью введения в анализируемую пробу воды избытка нитрата бария. Использован метод введено – найдено. Концентрация ионов  $SO_4^{2-}$  в модельном растворе соответствовала 0,02 моль/дм<sup>3</sup>. Объем 10 %-го раствора нитрата бария – 0,50 см<sup>3</sup>. Погрешность определения по методу введено – найдено составляет 9,0 %, стандартное отклонение – 0,039 мг/дм<sup>3</sup> (при  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup> = 0,50).

6. Выбран подход для определения полиорганосилоксанов (по кремнию) в воде с применением метода экстракционно-атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с источником непрерывного спектра. Проведено извлечение полиорганосилоксанов из водных растворов методом экстракции. В качестве экстрагента использован

бензол. Решена проблема представительности пробы путем комбинирования их экстракционного выделения бензолом и суспендирования полученного экстракта в 5 %-ом растворе азотной кислоты. Установлено отношение между массами органического полимера в водной и бензольной фазах – 0,945 г/дм<sup>3</sup>. Погрешность определения по методу введено – найдено составляет 5,6 %. Доказана возможность применения метода экстракции для концентрирования кремнийорганических веществ из водных растворов.

7. Созданы температурно-временные программы нагрева печи. Определение растворенных форм кремния проведено с использованием программы атомизатора: сушка ( $T_1 = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_1 = 20\text{ с}$ ;  $T_2 = 90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_2 = 20\text{ с}$ ;  $T_3 = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_3 = 10\text{ с}$ ); пиролиз ( $T_1 = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_1 = 20\text{ с}$ ;  $T_2 = 1850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_2 = 10\text{ с}$ ); оценка нуля  $T = 1850\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5\text{ с}$ ; атомизация ( $T = 2600\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3\text{ с}$ ); отжиг ( $T = 2800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4\text{ с}$ ). Определение полиорганосилоксанов (по кремнию) проведено с использованием программы атомизатора: сушка ( $T_1 = 80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_1 = 20\text{ с}$ ;  $T_2 = 90\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_2 = 20\text{ с}$ ;  $T_3 = 110\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_3 = 10\text{ с}$ ); пиролиз ( $T_1 = 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_1 = 20\text{ с}$ ;  $T_2 = 1250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_2 = 10\text{ с}$ ;  $T_3 = 1900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau_3 = 10\text{ с}$ ); оценка нуля  $T = 1900\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5\text{ с}$ ; атомизация ( $T = 2650\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3\text{ с}$ ); отжиг ( $T = 2800\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 4\text{ с}$ ).

8. Разработаны методики измерения концентраций растворенного и коллоидного кремния в воде методом НИ-ВР-ЭТААС. Проведена аттестация методик. Выданы свидетельства об аттестации методик от 04 июня 2020 г.: № 88-16207-013-RA.RU.310657-2020 (определение растворенных форм кремния в воде); № 88-16207-014-RA.RU.310657-2020 (определение коллоидных форм кремния в воде). Методики внесены в единый реестр аттестованных методик на территории РФ, присвоены уникальные номера: ФР.1.31.2020.37835 – определение растворенных форм кремния в воде; ФР.1.31.2020.37836 – определение коллоидных форм кремния в воде. Документы рекомендованы к утверждению Главным государственным санитарным врачом Российской Федерации А. Ю. Поповой. Методики нашли применение в рамках реализации государственной программы, утвержденной

Указом президента РФ от 11 марта 2019 г. № 97 «Об основах государственной политики Российской Федерации в области обеспечения химической и биологической безопасности на период до 2025 года и дальнейшую перспективу». На обе методики получены патенты, удостоверяющий исключительное право, авторство и приоритет изобретения.

В диссертационной работе показана возможность определения растворенных форм кремния в природной воде водоисточников питьевого водоснабжения методом НИ-ВР-ЭТААС. За счет исключения процедуры комплексообразования (спектрофотометрический метод) время проведения одного анализа лимитируется только производительностью атомно-абсорбционного спектрометра и составляет не более 6 мин на элементопределение. По сравнению с методом СФ данный способ повышает точность определения кремния и предоставляет возможность для снижения диапазона определения кремния в природной воде как минимум в 5 раз. Впервые в практике аналитической химии показана возможность количественного определения полиорганосилоксанов (по кремнию) методом НИ-ВР-ЭТААС с их предварительной экстракцией. При анализе различных образцов природных вод эта методика показала перспективность данного подхода для идентификации и селективного определения кремнийорганических соединений. Разработанные методики имеют важное практическое значение для мониторинга водных объектов и повышения качества бутилированной воды, в том числе воды питьевой для детского питания.

**Перспективы дальнейшей разработки темы исследований** заключаются в расширении круга объектов, к которым можно отнести не только природную воду (поверхностную и подземную), но и атмосферный воздух, воздух рабочей зоны, пищевые продукты, биологические материалы, кровь. Изучение взаимосвязи состояния здоровья и среды обитания населения,

проживающего в условиях повышенной загрязненности, позволит установить влияние их химического состава на локальный клеточный ответ (экспрессию генов, отвечающих за секрецию про- и противовоспалительных факторов в клетках организма), а также развивать подходы по созданию новых методик количественного определения элементов в анализируемых объектах методом НИ-ВР-ЭТААС. Разработанные методики определения кремния, содержащегося в его различных формах в воде, могут быть использованы предприятиями и учреждениями, осуществляющими контроль качества и исследование питьевых, природных и сточных вод.

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ**

ASTM – стандарт американского общества специалистов по испытаниям и материалам (American Society for Testing and Materials);

BSI – британский институт стандартов (British Standards Institution);

DIN – национальной организацией Германии (Deutsches Institut für Normung);

EPA – Американское агентство по охране окружающей среды (Environmental Protection Agency);

$A$  – оптическая плотность;

$A_{int}$  – интегральная абсорбция;

$A_{норм}$  – атомное поглощение в нормированных сигналах;

$C$  – концентрация, моль/дм<sup>3</sup>, (ммоль/дм<sup>3</sup>, мг/дм<sup>3</sup>, г/дм<sup>3</sup>);

°C – градусы Цельсия;

$K_a$  – константа ионизации кислоты;

$k$  – коэффициент охвата;

Me<sup>c</sup> – конденсированный раствор металла в графитовой печи;

MeC<sub>n</sub><sup>c</sup> – конденсированный раствор карбида металла в графитовой печи;

MeO<sup>c</sup> – конденсированный раствор оксида металла в графитовой печи;

$P$  – уровень доверительной вероятности;

$pH$  – показатель кислотности среды, ед. pH;

$R^2$  – коэффициент корреляции;

$T_{at}$  – температура стадии атомизации, °C;

$T_{cl}$  – температура стадии чистки атомизатора, °C;

$T_{pyr}$  – температура стадии пиролиза, °C;

$T_{кип.}$  – температура кипения, °C;

$T_{сушки}$  – температура сушки, °C;

$T_{пл.}$  – температура плавления, °C;

- $U$  – расширенная относительная неопределенность, %;
- $V$  – объем, см<sup>3</sup> (дм<sup>3</sup>);
- $v$  – скорость, дм<sup>3</sup>/мин;
- $\pm A$  – показатель точности (границы абсолютной погрешности), (мг/дм<sup>3</sup>);
- $\pm \delta_l$  – показатель точности (границы относительной погрешности), %;
- $\pm \delta_{сл}$  – показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), %;
- $\varepsilon$  – молярный коэффициент, дм<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;
- $\eta$  – кратность разбавления;
- $l$  – толщина поглощающего слоя, см;
- $\lambda$  – длина волны, нм;
- $\rho^{20}$  – плотность при 20 °С, г/см<sup>3</sup>;
- $\sigma_{Rl}$  – показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), %;
- $\sigma_r$  – показатель повторяемости (относительное среднеквадратическое отклонение повторяемости), %;
- $\tau$  – время, с;
- $\tau_{\text{оценка нуля}}$  – длительность остановки потока газа, с;
- АТФ – аденозинтрифосфорная кислота;
- АХУ УрО РАН – административно–хозяйственное управление Уральского отделения Российской академии наук;
- ВОК – внутренний оперативный контроль;
- ВД – воронка делительная;
- ГОСТ – государственный стандарт, действующий во всех странах СНГ;
- ГОСТ Р – государственный стандарт, действующий на территории России;
- ГСО – государственный стандартный образец;
- ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота;
- °Ж – градусы жесткости;

- ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия;
- ИСП-АЭ – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- КХА – количественный химический анализ;
- МИ – методика измерений;
- МКХА – методика количественного химического анализа;
- МСО – международный стандартный образец;
- НИ-ВР-ЭТААС – электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия высокого разрешения с источником непрерывного спектра;
- ОО – образец для оценивания;
- ос.ч – особо чистый;
- ПДК – предельно допустимая концентрация, мг/дм<sup>3</sup>;
- ПЗС – прибор с зарядовой связью;
- ПМСПГ – полиметилсилоксан полигидрат;
- ПНД Ф – природоохранный нормативный документ федеративный;
- ПОС – полиорганосилоксан;
- РД – руководящий документ;
- СанПиН – санитарные правила и нормы;
- СО – стандартный образец;
- СФ – спектрофотометр;
- ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора – ФБУН «Екатеринбургский медицинский – научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий;
- ФР – Федеральный реестр;
- ч. – чистый;
- ч.д.а. – чистый для анализа;
- ЭТА – электротермический атомизатор;
- ЭТААС – электротермическая атомно-абсорбционная спектрометрия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев, А. Л. Элементный статус населения в связи с химическим составом питьевой воды / А. Л. Горбачев // Микроэлементы в медицине. – 2006. – Т. 7. – № 2. – С. 11–24.
2. Рахманин, Ю. А. Кремний, его биологическое действие при энтеральном поступлении в организм и гигиеническое нормирование в питьевой воде. Обзор литературы / Ю. А. Рахманин, Н. А. Егорова, Г. Н. Красовский, Р. И. Михайлова, А. В. Алексеева // Гигиена и санитария. – 2017. – Т. 96. – № 5. – С. 492–498. DOI: 10.18821/0016-9900-2017-96-5-492-498
3. Вапиров, В. В. К вопросу о поведении кремния в природе и его биологической роли / В. П. Вапиров, В. М. Феоктистов, А. А. Венскович, Н. В. Вапирова // Ученые записки Петрозаводского государственного университета. – 2017. – Т. 163. – № 2. – С. 95–102.
4. Кремний. В кн.: Большая советская энциклопедия. М. : Советская энциклопедия; 1969–1978 : [сайт]. – URL: <https://gufo.me/dict/bse/%D0%9A%D1%80%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D0%B8%D0%B9> (дата обращения: 11.02.2022).
5. Еремченко, О. З. Учение о биосфере. Организованность биосферы и биогеохимические циклы : учеб. пособие / О. З. Еремченко – Пермь : Пермский гос. ун-т, 2010. – 104 с.
6. Колесников, М. П. Формы кремния в растениях / М. П. Колесников // Успехи биологической химии. – 2001. – Т. 4. – С. 301-332.
7. РД 52.24.432-2018. Массовая концентрация кремния в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде синей (восстановленной) формы молибдокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону : Росгидромет, ФГБУ ГХИ, 2018. – 25 с.
8. РД 52.24.433-2018. Массовая концентрация кремния в водах. Методика измерений фотометрическим методом в виде желтой формы

молибдодокремниевой кислоты. – Ростов-на-Дону : Росгидромет, ФГБУ ГХИ, 2018. – 25 с.

9. Liu, W. Decomposition of silicate minerals by *Bacillus mucilaginosus* in liquid culture / W. Liu, X. Xu, X. Wu, Q. Yang, Y. Luo, P. Christie // *Environmental geochemistry and health*. – 2006. – V. 28. № 1-2. – P. 133–140. DOI: 10.1007/s10653-005-9022-0
10. Хорошилов, А. В. Формы существования соединений кремния в воде / А. В. Хорошилов // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2004. – № 4. – С. 25–27.
11. Семенова, И. В. Разновидности соединений кремния в воде / И. В. Семенова, С. В. Симонова, А. В. Хорошилов // *Изв. Академии промышленной экологии*. – 2006. – № 4. – С. 14–19.
12. 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.
13. Получение и применение гидрозолей кремнезема / под ред. Ю. Г. Фролова. М. : Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1979. – 146 с.
14. Li, Z. Absorption of silicon from artesian aquifer water and its impact on bonehealth in postmenopausal women: a 12 week pilot study / Z. Li, H. Karp, A. Zerlin, T. Y. Lee, C. Carpenter, D. Heber // *Nutrition Journal*. – 2010. – V. 9. – P. 44–49. DOI: 10.1186/1475-2891-9-44
15. Воронков, М. Г. Удивительный элемент жизни / М. Г. Воронков, И. Г. Кузнецов – Иркутск : Вост.-сиб. кн. изд-во, 1983. – 105 с.
16. Дроздов, А. А. Неорганическая химия : в 3 томах / А. А. Дроздов, В. П. Зломанов, Г. Н. Мазо, Ф. М. Спиридонов ; под ред. Ю. Д. Третьякова. – М. : ИЦ «Академия», 2004. – Т. 2 : Химия непереходных элементов. – 368 с.
17. Камбалина, М. Г. Атомно-абсорбционное определение содержания кремния в природных водах / М. Г. Камбалина, Н. П. Пикула // *Изв.*

- Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 320. – № 3. – С. 120–124.
18. Sivasankaran, M. A. Nutrient concentration in groundwater of Pondicherry region / M. A. Sivasankaran, S. Sivamurthy Reddy, R. Ramesh // *J. Environ Sci. Eng.* – 2004. – V. 46. – № 3. – P. 210–216.
  19. Воронков, М. Г. Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния / М. Г. Воронков, Г. И. Зелчан, Э. Я. Лукевиц – Рига : Зинатне, 1978. – 587 с.
  20. Жернакова, З. М. Основной химический состав и содержание некоторых микрокомпонентов в минеральных водах Обуховского месторождения / З. М. Жернакова, Н. Н. Деева, Н. И. Москаленко, Н. Г. Молчанова // *Аналитика и контроль.* – 2010. – Т. 14. – № 2. – С. 82–86.
  21. Камбалина, М. Г. Определение общей концентрации и форм нахождения кремния в природных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией и спектрофотометрии : дисс. ... канд. хим. наук : 02.00.02 / Камбалина Мария Геннадьевна. – Томск, 2015. – 139 с.
  22. Jugdaohsingh, R. Silicon and bone health / R. Jugdaohsingh // *J. Nutr. Health Aging.* – 2007. – V. 11. – № 2. – P. 99–110.
  23. Jugdaohsingh, R. Oligomeric but not monomeric silica prevents aluminium absorption in humans / R. Jugdaohsingh, D. M. Reffitt, C. Oldham, J. P. Day, L. K. Fifield, R. P. Thompson, J. J. Powell // *Am. J. Clin. Nutr.* – 2000. – V. 71. – № 4. – P. 944–949. DOI: 10.1093/ajcn/71.4.944
  24. Авцын, А. П. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А. П. Авцын, А. А. Жаворонков, М. А. Риш, Л. С. Строчкова – М. : Медицина, 1991. – 496 с.
  25. Скурихин, И. М. Все о пище с точки зрения химика / И. М. Скурихин, А. П. Нечаев – М. : Высшая школа, 1994. – 288 с.
  26. Шаззо, А. А. Разработка технологии получения и изучение потребительских свойств БАД функционального назначения на основе

- краснозерного риса : Автореф. дисс. ... канд. техн. наук : 05.18.15 / Шаззо Азамат Айдомирович. – Краснодар, 2010. – 26 с.
27. Currie, H. A., *Silica in plants: biological, biochemical and chemical studies* / H. A. Currie, C. C. Perry // *Ann. Bot.* – 2007. – V. 100. – P. 1383–1389. DOI: 10.1093/aob/mcm247
  28. Нечаев, А.П. *Пищевая химия* / А. П. Нечаев, С. Е. Траубенберг, А. А. Кочеткова, В. В. Колпакова, И. С. Витол, И. Б. Кобелева – СПб. : ГИОРД, 2003. – 640 с.
  29. Иванов, Ю. Г. *Мир вина* / Ю. Г. Иванов – Смоленск : Русич, 2001. – 512 с.
  30. Boguszevska-Czubara, A. *Silicon in medicine and therapy* / A. Boguszevska-Czubara, K. Pasternak // *J. Elem.* – 2011. – V. 16. – P. 489–497. DOI: 10.5601/jelem.2011.16.3.13
  31. Матыченков, В. В. *Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва-растение* : Автореф. дисс. ... д-ра биол. наук : 03.00.12; 03.00.27 / Матыченков Владимир Викторович. – Пушкино, 2008. – 34 с.
  32. Frieden, E. *Biochemistry of the essential ultratrace elements* / E. Frieden, ed. – New York : Plenum Press, 1984. – P. 257–291.
  33. Dobbie, J. W. *The silicon content of body fluids* / J. W. Dobbie, M. J. B. Smith // *Scott. Med. J.* – 1982. – V. 27. – № 1. – P. 17–19. DOI: 10.1177/003693308202700105
  34. Berlyne, G. M. *Silicon metabolism. I. Some aspects of renal silicon handling in normal man* / G. M. Berlyne, A. J. Adler, N. Ferran, S. Bennett, J. Holt // *Nephron.* – 1986. – V. 43. – № 1. – P. 5–9. DOI: 10.1159/000183709
  35. Popplewell, J. F. *Kinetics of uptake and elimination of silicic acid by a human subject: a novel application of <sup>32</sup>Si and accelerator mass spectrometry* / J. F. Popplewell, S. J. King, J. P. Day, P. Ackrill, L. K. Fifield, R. G. Cresswell, M.
  36. Bissé, E. *Reference values for serum silicon in adults* / E. Bissé, T. Epting, A. Beil, G. Lindinger, H. Lang, H. Wieland // *Anal. Biochem.* – 2005. – V. 337. – P. 130–135. DOI: 10.1016/j.ab.2004.10.034

- L. di Tada, K. Liu // *J. Inorg. Biochem.* – 1998. – V. 69. – № 3. – P. 177–180.  
DOI: 10.1016/s0162-0134(97)10016-2
37. Метельская, Г. Н. О нормировании кремния в питьевой воде / Г. Н. Метельская, Ю. В. Новиков, С. И. Плитман, К. О. Ласточкина, Р. М. Хвастунов, Е. П. Зайцева // *Гигиена и санитария.* – 1987. – № 8. – С. 19–21.
38. Domingo, J. L. Aluminium and other metals in Alzheimer,s disease: a review of potential therapy with chelating agents / J. L. Domingo // *J. Alzheimer`s Disease.* – 2006. – V. 10. – № 2–3. – P. 331–341. DOI: 10.3233/JAD-2006-102-315
39. Opinion of the scientific panel on dietetic products, nutrition and allergies on a request from the commission related to the tolerable upper intake level of silicon // *The EFSA Journal.* – 2004. – V. 60. – P. 1–11. DOI: 10.2903/j.efsa.2004.60
40. Peluso, M. R. A food-grade silicon dioxide is hypocholesterolemic in the diet of cholesterol-fed rats / M. R. Peluso, B. O. Schneeman // *J. Nutr.* – 1994. – V. 124. – № 6. – P. 853–860. DOI: 10.1093/jn/124.6.853
41. Wachter, H. Diatomaceous earth lowers blood cholesterol concentrations / H. Wachter, M. Lechleitner, E. Artner-Dworzak, A. Hausen, E. Jarosch, B. Widner, J. Patsch, K. Pfeiffer, D. Fuchs // *Eur. J. Med. Res.* – 1998. – V. 3. – № 4. – P. 211–215.
42. Carlisle, E. M. A relationship between silicon and calcium in bone formation / E. M. Carlisle // *Fed. Proc.* – 1970. – V. 29. – P. 265.
43. Carlisle, E. M. Silicon: an essential element for the chick / E. M. Carlisle // *Science.* – 1972. – V. 78. – № 4061. – P. 619–621. DOI: 10.1126/science.178.4061.619
44. Jugdaohsingh, R. Increased longitudinal growth in rats on a silicon-depleted diet / R. Jugdaohsingh, M. R. Calomme, K. Robinson, F. Nielsen, S. H. Anderson, P. D'Haese, P. Geusens, N. Loveridge, R.P. Thompson, J. J. Powell

- // Bone. – 2008. – V. 43. – № 3. – P. 596–606. DOI: 10.1016/j.bone.2008.04.014
45. Reffitt, D. M. Orthosilicic acid stimulates collagen type 1 synthesis and osteoblastic differentiation in human osteoblastlike cells in vitro / D. M. Reffitt, N. Ogston, R. Jugdaohsingh, H. F. J. Cheung, B. A. J. Evans, R. P. H. Thompson, J. J. Powell, G. N. Hampson // Bone. – 2003. – V. 32. – № 2. – P. 127–135. DOI: 10.1016/s8756-3282(02)00950-x
46. Keeting, P.E. Zeolite A increases proliferation, differentiation, and transforming growth factor production in normal adult human osteoblast like cells in vitro / P. E. Keeting, M. J. Oursler, K. E. Wiegand, S. K. Bonde, T. C. Spelsberg, B. L. Riggs // J. Bone Miner. Res. – 1992. – V. 7. – № 11. – P. 1281–1289. DOI: 10.1002/jbmr.5650071107
47. OECD SIDS. Soluble silicates. SIDS initial assessment report for SIAM 18. – Paris, 2004. – 311 p.
48. Агаджанян, Н. А. Эколого-биогеохимические факторы и здоровье человека / Н. А. Агаджанян, В. Л. Сусликов, Н. В. Ермакова, А. Ш. Капланова // Экология человека. – 2000. – № 1. – С. 3–5.
49. Агаджанян, Н. А. Физиологическое обоснование причинно-следственных связей артериальной гипертонии с эколого-биогеохимическими факторами / Н. А. Агаджанян, Н. В. Толмачева, Ж. В. Маслова, А. Ш. Капланова // Фундаментальные исследования. – 2010. – № 11. – С. 17–21.
50. Винокур, Т. Ю. Сравнительная характеристика содержания микроэлементов в суточных рационах питания населения различных эколого-биогеохимических зон проживания в связи с риском ишемической болезни сердца / Т. Ю. Винокур, В. Л. Сусликов // Вестник Оренбургского государственного университета. Биоэлементология (Приложение). – 2006. – № 12. – С. 55–58.
51. Сапожников, С. П. Роль биогеохимических факторов в развитии краевой патологии / С. П. Сапожников, А. В. Голенков // Микроэлементы в медицине. – 2001. – Т. 2. – №3. – С. 70–72.

52. Сусликов, В. Л. Современные проблемы и перспективы медицинской микроэлементологии / В. П. Сусликов // Микроэлементы в медицине. – 2000. – Т. 1. – № 1. – С. 9–15.
53. Толмачева, Н. В. Методология и принципы гигиенического нормирования оптимальных концентраций и соотношений макро- и микроэлементов в питьевой воде и пищевом рационе / Н. В. Толмачева // Вестник Чувашского университета. – 2010. – № 3. – С. 154–161.
54. Сапожников, С. П. Роль соединений кремния в развитии аутоиммунных процессов (обзор) / С. П. Сапожников, В. С. Гордова // Микроэлементы в медицине. – 2013. – Т. 14. – № 3. – С. 3–13.
55. Сусликов, В. Л. Эколого – физиологическое и философское обоснование причинно – следственных связей процесса «здоровье ↔ атеросклероз» / В. Л. Сусликов, Н. В. Толмачева, Ж. В. Маслова // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 1–3. – С. 609–612.
56. Акугинова, З. Д. Формирование риска заболеваемости туберкулезом у студентов Чувашии при различном уровне обеспеченности кремнием / З. Д. Акугинова, Л. М. Карзакова, В. В. Смыслов, Г. Э. Куюкинова // Микроэлементы в медицине. – 2002. – Т. 3. – № 4. – С. 41–43.
57. СанПиН 1.2.3685-21 Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. – М. : Официальный интернет-портал правовой информации, 2021. – 469 с.
58. Кахраманов, Н. Т. Состояние проблемы получения, исследования и применения кремнийорганических полимеров / Н. Т. Кахраманов, Р. В. Гурбанова, Ю. Н. Кахраманлы // Евразийский союз ученых. – 2016. – № 2 (27). – С. 112–118.
59. Краев, Д. И. Перспективы использования кремнийорганических при создании современных материалов и покрытий различных назначений / И. Д. Краев, О. В. Попков, Е. М. Шульдешов, А. Е. Сорокин, Г. Ю. Юрков

// Труды ВИАМ. – 2017. – № 12 (60). – С. 48–62. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5

60. ГОСТ 13032-77 Жидкости полиметилсилоксановые. Технические условия. – М. : Издательство стандартов, 1977. – 17 с.
61. ГОСТ 13004-77 Жидкости полиэтилсилоксановые. Технические условия – М. : Издательство стандартов, 1977. – 13 с.
62. Венедиктова, М. А. Современные тенденции в области фторсилоксановых и силоксановых каучуков и резин на их основе (обзор) / М. А. Венедиктова, И. С. Наумов, А. М. Чайкун, О. А. Елисеев // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № S3. – С. 17–24. DOI: 10.18577/2071–9140–2014–0–s3–17–24
63. Нанушьян, С. Р. Кремнийорганические материалы ускоренной вулканизации: история создания и развития направления / С. Р. Нанушьян // Химическая промышленность сегодня. – 2015. – № 11. – С. 21–27.
64. Сухарева, К. В. Защитные покрытия на основе синтетических каучуков / К. В. Сухарева, Ю. О. Андриасян, И. А. Михайлов, А. А. Попов // Пластические массы. – 2015. – № 11–12. – С. 57–63.
65. Каблов, Е. Н. Комплексные системы лакокрасочных покрытий для защиты металлических полимерных композиционных материалов, а также их контактных соединений от воздействия агрессивных факторов / Е. Н. Каблов, Л. В. Семенов, А. А. Еськов, Т. А. Лебедева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 6. – С. 32–35.
66. Еськова, А. А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием летучих веществ (обзор) / А. А. Еськова, Т. А. Лебедева, М. В. Белова // Труды ВИАМ. – 2015. – № 6. – С. 8. DOI: 10.18577/2307–6046–2015–0–6–8–8
67. Савенкова, А. В. Герметики авиационного назначения / А. В. Савенкова, Л. В. Чурсова, О. А. Елисеев, П. А. Глазов // Авиационные материалы и технологии. – 2012. – № 3 (24). – С. 40–43.

68. Краснов, Л. Л. Исследование и модификация термостойкого герметизирующего состава и разработка технологий изготовления ленточного герметика на его основе / Л. Л. Краснов, О. А. Елисеев, З. В. Кирина, М. А. Венедиктова, В. А. Роговицкий // Труды ВИАМ. – 2017. – № 4 (52). – С. 8. DOI: 10.18577/2307–6046–2017–0–4–8–8
69. Неелова, О. В. Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники с повышенными адгезионными свойствами и термо– и морозостойкостью покрытий / О. В. Неелова // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57. – № 9. – С. 86–92.
70. Неелова, О. В. Защитные покрытия на основе кремнийорганических лестничных блок–сополимеров, применяемых в микроэлектронике / О. В. Неелова, Р. А. Газзаева, Л. Б. Коболова // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 2–1. – С. 76–80.
71. Любченко, О. Д. Разработка современных материалов для эндопротезирования / О. Д. Любченко // Actualscience. – 2016. – Т. 2. – № 7. – С. 5–6.
72. Широкова, Е. С. Материалы на основе термоэластопластов для применения в медицине и фармацевтической промышленности / Е. С. Широкова, Р. Л. Веснин, А. Д. Хусаинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 11. – С. 106–110.
73. Дудариков, С. А. Эндопротезирование мелких суставов кисти и стопы / С. А. Дудариков, А. Н. Емец, А. Н. Шаровеев, Е. Е. Семикин, А. П. Сахарюк, Е. В. Цыганчук, Д. Петрищенко // Амурский медицинский журнал. – 2015. – № 4 (12). – С. 196–198.
74. Севостьянов, М. А. Исследование механических свойств полимерных пленок для медицинских изделий / М. А. Севостьянов, А. С. Баикин, Е. О. Насакина, А. В. Леонов, М. А. Каплан, И. Д. Краев, А. Г. Колмаков // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (26 – 30 сентября 2016 г.). – М., 2016. – С. 366.

75. Севостьянов, М. А. Нанесение биостабильного полимерного покрытия на никелид титана для медицинских изделий / М. А. Севостьянов, К. В. Сергиенко, С. В. Конушкин, И. Д. Краев, А. Г. Колмаков // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (26 – 30 сентября 2016 г.). – М., 2016. – С. 85.
76. Саракуз, О. Н. Новые пространственно сшитые сегментированные полиэфируретансилоксановые эластомеры для медицинских имплантантов / О. Н. Саракуз, Г. И. Горяйнов, В. М. Капралова, А. И. Слуцкер // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2012. – № 1. – С. 100–107.
77. Булдаков, А. С. Пищевые добавки. Справочник / А. С. Булдаков. – СПб. : Ut, 1996. – 240 с.
78. Hidalgo-Ruz, V. Microplastics in the marine environment: a review of the methods used for identification / V. Hidalgo-Ruz, L. Gutow, R. C. Thompson, M. Thiel // Environ. Sci. Technol. – 2012. – V. 46. – № 6. – P. 3060-3075. DOI: 10.1021/es2031505
79. Wagner, M. Microplastics in freshwater ecosystems: what we know and what we need to know / M. Wagner, C. Scherer, D. Alvarez-Muñoz, N. Brennholt, X. Bourrain, S. Buchinger, E. Fries, C. Grosbois, J. Klasmeier, T. Marti, S. Rodriguez-Mozaz, R. Urbatzka, A. D. Vethaak, M. Winther-Nielsen, G. Reifferscheid // Environ. Sci. Eur. – 2014. – V 26. – № 12. – P. 1-9. DOI: 10.1186/s12302-014-0012-7
80. Davis W., Plastic in surface waters of the Inside Passage and beaches of the Salish Sea in Washington State / W. Davis, A. G. Murphy // Mar. Pollut. Bull. – 2015. – V. 97. – P. 169–177. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.06.019
81. Manalu, A. A. Microplastics abundance in coastal sediments of Jakarta Bay. Indonesia / A. A. Manalu, S. Hariyadi, Y. Wardiatno // AACL Bioflux. – 2017. – V. 10. – № 5. – P. 1164–1173.
82. Sighicelli, M. Microplastic pollution in the surface waters of Italian Subalpine Lakes / M. Sighicelli, L. Pietrelli, F. Lecce, V. Iannilli, M. Falconieri, L.

- Coscia, S. Di Vito, S. Nuglio, G. Zampetti // *Environ. Pollut.* – 2018. – № 236. – P. 645–651. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.02.008
83. Andrady, A. L. Microplastics in the marine environment / A. L. Andrady // *Mar. Pollut. Bull.* – 2011. – V. 62. – № 8. – P. 1596–1605. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.030
84. Alloy, A. B. Increased plastic litter cover affects the foraging activity of the sandy intertidal gastropod *Nassarius pullus* / A.B. Alloy, B. M. Vallejo, M. A. Juinio-Meñez // *Mar. Pollut. Bull.* – 2011. – V. 62. – № 8. – P. 1772–1779. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2011.05.021
85. Boerger, C. M. Plastic ingestion by planktivorous fishes in the North Pacific Central Gyre / C. M. Boerger, G. L. Lattin, S. L. Moore, C. J. Moore // *Mar. Pollut. Bull.* – 2010. – V. 60. – № 12. – P. 2275–2278. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2010.08.007
86. Farrell, P. Trophic level transfer of microplastic: *Mytilus edulis* (L.) to *Carcinus maenas* (L.) / P. Farrell, K. Nelson // *Environ. Pollut.* – 2013. – V. 177. – P. 1–3. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.01.046
87. Foekema, E. M. Plastic in North Sea fish / E. M. Foekema, C. De Gruijter, M. T. Mergia, J. A. van Franeker, A. J. Murk, A. A. Koelmans // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 47. – № 15. – P. 8818–8824. DOI: 10.1021/es400931b
88. Ivar do Sul, J. A. The present and future of microplastic pollution in the marine environment / J. A. Ivar do Sul, M. F. Costa // *Environ. Pollut.* – 2014. – V. 185. – P. 352–364. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.10.036
89. Сибирцова, Е. Н. Микропластиковое загрязнение грунтов пляжей г. Севастополя в летний период 2016 – 2017 гг. / Е. Н. Сибирцова // *Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря.* – 2018. – № 1. – С. 64–73. <https://doi.org/10.22449/2413-5577-2018-1-64-73>
90. Буланов, А. Ю. Влияние различных типов коллоидных объемозамещающих растворов на изменную систему гемостаза / А. Ю. Буланов, В. М. Городецкий, Е. М. Шулутко, С. А. Васильев, Е. Б. Орел, В.

- Н. Малофеев, О. В. Щербакова, В. Е. Мамонов, Т. Б. Стрельникова // *Анестезиология и реаниматология*. – 2004. – № 2. – С. 25–30.
91. Ермолаева, К. Р. Клинически значимые аспекты коллоидных препаратов в инфузионной терапии (Обзор литературы) / К. Р. Ермолаева, В. В. Лазарев // *Российский вестник детской хирургии, анестезиологии и реаниматологии*. – 2013. – Т. 3. – № 2. – С. 89–97.
92. Саванина, Я. В. Загрязнение водной среды микропластиком: воздействие на биологические объекты, очистка / Я. В. Саванина, Е. Л. Барский, И. А. Фомина, Е. С. Лобакова // *ИТНОУ: Информационные технологии в науке, образовании и управлении*. – 2019. – № 2. – С. 54–58.
93. Тимакова, Д. Н. Использование активного ила в качестве биофлокулянта / Д. Н. Тимакова, Б. С. Ксенофонтов // *Universum: Химия и биология*. – 2016. – № 10 (28). – С. 14–18.
94. Васильева, С. Г. Применение иммобилизованных водорослей в биотехнологии / С. Г. Васильева, Е. С. Лобакова, А. А. Лукьянов, А. Е. Соловченко // *Вестник Московского университета. Серия 16: Биология*. – 2016. – № 3. – С. 65–72.
95. Armstrong, F. A. The determination of silica in sea water / F. A. Armstrong // *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* – 1951. – V. 30 – № 1. – P. 149–160. DOI: 10.1017/S0025315400012649
96. Fanning, K. A. On the Spectrophotometric determination of dissolved silica in natural waters / K. A. Fanning, M. E. Pilson // *Analyt. Chem.* – 1973. – V. 45. – № 1. – P. 136–140. DOI: 10.1021/ac60323a021
97. Патент № 2656121 Российская Федерация, МПК G 01 N 30/00. Способ определения концентрации кремния в воде : № 2017100757 : заявл. 01.10.2017 : опубл. 31.05.2018 / Л. Н. Шиян, К. И. Мачехина, Л. А. Костикова ; заявитель ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет".
98. EPA Method 370.1. Silica, Dissolved (Colorimetric). – USA : NPDES, 1978. – 6 p.

99. EPA Method 366.0. Determination of Dissolved Silicate in Estuarine and Coastal Waters by Gas Segmented Continuous Flow Colorimetric Analysis. – Ohio : National Exposure Research Laboratory Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati, 1997. –13 p.
100. РД 52.10.744-2010. Массовая концентрация кремния в морской воде. Методика измерений фотометрическим методом в виде синей формы молибдокремниевой кислоты. – М. : Министерство природных ресурсов и экологии РФ, ФГУ «ГОИН», 2010. – 15 с.
101. ПНД Ф 14.1:2:4.215-06. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. – М. : ФБУ «ФЦАО», 2006. – 18 с.
102. 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.
103. ГОСТ 31870-2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии. – М. : Стандартинформ, 2019. – 20 с.
104. ГОСТ Р 57165-2016. Вода. Определение содержания элементов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. – М. : Стандартинформ, 2019. – 31 с.
105. ГОСТ Р 52501-2005. Вода для лабораторного анализа. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2006.- 11 с.
106. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной

плазмой. – М. : Государственный комитет РФ по охране окружающей среды, 1998. – 24 с.

107. Abe, K. Determination of Silicate in Seawater by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry / K. Abe, Y. Watanabe // J. Oceanogr. – 1992. – V. 48. – № 3. – P. 283–292. DOI: 10.1007/BF02233988
108. Патент № 2082964 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/76. Способ определения кремния в растворах : № 92002218/25 : заявл. 26.10.1992 : опубл. 27.06.1997 / О. И. Гуренцова, Г. В. Прохорова, Е. А. Осипова, Н. Б. Зоров : заявитель Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова.
109. Патент № 2014592 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/28. Амперометрический датчик для определения кремния в растворах : № 5045053/25 : заявл. 01.04.1992 : опубл. 15.06.1994 / О. И. Гуренцова, Е. А. Осипова, Г. В. Прохорова : заявитель Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.
110. Патент № 1718104 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/48. Состав для изготовления графитового пастового электрода для определения кремния : № 4812934/25 : заявл. 07.03.90 : опубл. 07.03.92 / Г. В. Прохорова, Е. А. Осипова, Е. Н. Дорохова, О. И. Гуренцова : заявитель заявитель Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.
111. Гуренцова, О. И. Модифицированный угольный пастовый электрод для вольтамперометрического определения следовых количеств кремния / О. И. Гуренцова, Г. В. Прохорова, Е. А. Осипова // Аналитическая химия. – 1992. – Т. 47. - № 9. – С. 1671–1675.
112. МУ 08-47/321. Методика (метод) измерений. Методика измерений содержания кремния в природных и питьевых водах атомно-абсорбционным методом. – Томск : ФБГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 2012. – 15 с.
113. Патент № 1357841 SU, МПК G 01 N 31/00. Способ определения концентрации кремния в воде : № 4034121 : заявл. 03.06.1986 : опубл.

12.07.1987 / А. Т. Пилипенко, А. В. Терлецкая, Т. А. Богословкая, Н. М. Гукова : заявитель Институт коллоидной химии и химии воды.

114. Агаркова-Лях, И. В. Адаптация метода гранулометрического анализа для изучения микропластикового загрязнения отложений прибрежной зоны моря / И. В. Агаркова-Лях, Е. Н. Сибирцова // Принципы экологии. – 2019. – № 3. – С. 155–162.
115. Połeć, M. The occurrence of microplastics in freshwater systems – preliminary results from Krakow (Poland) / M. Połeć, U. Aleksander-Kwaterczak, K. Wątor, E. Kmiecik // Geology, Geophysics and Environment. – 2018. – V. 44. – № 4. – P. 391–400. DOI: 10.7494/GEOL.2018.44.4.391
116. Eerkes-Medrano, D. Microplastics in drinking water: A review and assessment / D. Eerkes-Medrano, H. A. Leslie, B. Quinn // Current Opinion in Environmental Science and Health. – 2018. – V. 7. – № 7. – P. 69-75. DOI: 10.1016/j.coesh.2018.12.001
117. Зобков, М. Б. Микропластик в морской среде: обзор методов отбора, подготовки и анализа проб воды, донных отложений и береговых наносов / М. Б. Зобков, Е. Е. Есюкова // Океанология. – 2018. – Т. 58. – № 1. – С. 149-157. <https://doi.org/10.7868/S0030157418010148>.
118. Masura, J. Laboratory methods for the analysis of microplastics in the marine environment: recommendations for quantifying synthetic particles in water and sediments / J. Masura, J. Baker, G. Foster, C. Arthur, C. E. Herring – NOAA Technical Memorandum NOS-OR&R-48, 2015. – 31 p.
119. Norén, F. Small plastic particles in Coastal Swedish waters / F. Norén. – KIMO report, 2007. – 11 p.
120. Tamminga, M. Nile Red Staining as a Subsidiary Method for Microplastic Quantification: A Comparison of Three Solvents and Factors Influencing Application Reliability / M. Tamminga, E. Hengstmann, E. K. Fischer // Journal of Earth Sciences and Environmental Studies. – 2017. – V. 2. – № 2. – P. 165-172. DOI: 10.15436/JESES.2.2.1

121. Mason, S.A. Synthetic polymer contamination in Bottled water / S. A. Mason, V. G. Welch, J. Neratko // *Front. Chem.* – 2018. – V. 6. – Art. 407. – P. 1–11. DOI: 10.3389/fchem.2018.00407
122. Song, Y. K. A comparison of microscopic and spectroscopic identification methods for analysis of microplastics in environmental samples / Y. K. Song, S. H. Hong, M. Jang, G. M. Han, M. Rani, J. Lee, W. J. Shim // *Mar. Pollut. Bull.* – 2015. – V. 93. – № 1-2. – P. 202–209. DOI: 10.1016/j.marpolbul.2015.01.015
123. Tagg, A. S. Identification and Quantification of Microplastics in Wastewater Using Focal Plane Array-Based Reflectance Micro-FT-IR Imaging / A. S. Tagg, M. Sapp, J. P. Harrison, J. J. Ojeda // *Anal. Chem.* – 2015. – V. 87. – № 12. – P. 6032–6040. DOI: 10.1021/acs.analchem.5b00495
124. Cole, M. Isolation of microplastics in biota-rich seawater samples and marine organisms / M. Cole, H. Webb, P. K. Lindeque, E. S. Fileman, C. Halsband, T. S. Galloway // *Sci. Rep.* – 2014. – V. 4. – Art. 4528. – P. 1–8. DOI: 10.1038/srep04528
125. Cole, M. Microplastic Ingestion by Zooplankton / M. Cole, P. Lindeque, E. Fileman, C. Halsband, R. Goodhead, J. Moger, T. S. Galloway // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 47. – № 12. – P. 6646–6655. DOI: 10.1021/es400663f
126. Van Cauwenberghe, L. Microplastic pollution in deep-sea sediments / L. Van Cauwenberghe, A. Vanreusel, J. Mees, C. R. Janssen // *Environ. Pollut.* – 2013. – V. 182. – P. 495–499. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.08.013
127. Dekiff, J. H. Occurrence and spatial distribution of microplastics in sediments from Norderney / J. H. Dekiff, D. Remy, J. Klasmeier, E. Fries // *Environ. Pollut.* – 2014. – V. 186. – P. 248–256. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.11.019
128. Nuelle, M.-T. A new analytical approach for monitoring microplastics in marine sediments / M.-T. Nuelle, J. H. Dekiff, D. Remy, E. Fries // *Environ. Pollut.* – 2014. – V. 184. – P. 161–169. DOI: 10.1016/j.envpol.2013.07.027
129. Fries, E. Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy / E. Fries,

- J. H. Dekiff, J. Willmeyer, M.-T. Nuelle, M. Ebert, D. Remy // *Environ. Sci.: Processes Impacts*. – 2013. – V. 15. – № 10. – P. 1949–1956. DOI: 10.1039/c3em00214d
130. Nakadi, F. V. Determination of silicon in biomass and products of pyrolysis process via high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / F. V. Nakadi, C. Prodanov, W. Boschetti, M. G. R. Vale, B. Welz, J. B. de Andrade // *Talanta*. – 2018. – V. 179. – № 3. – P. 828–835. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.12.022
131. Welz, B. High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry / Welz B., H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. – 295 p. DOI:10.1002/3527606513
132. Пупышев, А. А. Атомно-абсорбционные спектрометры высокого разрешения с непрерывным источником спектра / А. А. Пупышев // *Аналитика и контроль*. – 2008. – Т. 12. – № 3-4. – С. 64-94.
133. Пупышев, А. А. Современное состояние методом атомного спектрального анализа / А. А. Пупышев, А. К. Луцак // *Аналитика и контроль*. – 2000. – Т. 4. – № 2. – С. 141–146.
134. Коростелев, П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М. : АН СССР, 1962. – 312 с.
135. Карякин, Ю. В. Чистые химические реактивы. Руководство к лабораторному приготовлению неорганических препаратов / Ю. В. Карякин – Ленинград : Госхимиздат, 1936. – 617 с.
136. Бок, Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок. – М. : Химия, 1984. – 429 с.
137. Булатов, М. И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа / М. И. Булатов, И. П. Калинин. – М. : Книга по требованию, 2013. – 432 с.
138. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. – М. : Мир, 1994. – 268 с.

139. Магнуссон, Б. Пригодность аналитических методов для конкретного применения. Руководство для лабораторий по валидации методов и смежным вопросам / Б. Магнуссон, У. Эрнемарк. – Киев : ООО "Юрка Любченка", 2016. – 96 с.
140. Пупышев, А. А. Спектральное определение фосфора с использованием его электротермического испарения и атомизации в присутствии различных химических модификаторов (обзор) / А. А. Пупышев, П. В. Зайцева, М. В. Зайцева // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20. – № 4. – С. 266–285.
141. Бурылин, М. Ю. Термодинамическое моделирование термохимических процессов в графитовой печи электротермического атомизатора при формировании перманентного модификатора на карбонизованной основе и атомно-абсорбционное определение легколетучих элементов / М. Ю. Бурылин, А. А. Пупышев, С. А. Обогрелова, К. А. Романовский, А. Р. Мифтахудинова // Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15. – № 4. – С. 391–400.
142. Химическая энциклопедия: В 5 томах. Т. 2. – М. : Большая Российская энциклопедия, 1990. – 671 с.
143. Пупышев, А. А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ / А. А. Пупышев – М. : Техносфера, 2009. – 782 с.
144. Aramendía, M. Al determination in whole blood samples as AlF via high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry: potential application to forensic diagnosis of drowning / M. Aramendía, M. R. Flórez, M. Piette, F. Vanhaecked, M. Resano // J. Anal. At. Spectrom. – 2011. – V. 26. – № 10. – P. 1964–1973. DOI: 10.1039/C1JA10183H
145. Babos, D. V. Evaluation of solid sampling for determination of Mo, Ni, Co, and V in soil by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / D. V. Babos, A. I. Barros, E. C. Ferreira, J. A. G.

Neto // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2017. – V. 130. – № 1. – P. 39–44. DOI: 10.1016/j.sab.2017.02.005

146. Lepri, F. G. Investigation of chemical modifier for phosphorus in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry / F. G. Lepri, M. B. Dessuy, M. G. R. Vale, D. L. G. Borges, B. Welz, U. Heitmann // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2006. – V. 61. – № 8. – P. 934–944. DOI: 10.1016/j.sab.2006.08.001
147. Heitmann, U. Determination of non-metals via molecular absorption using highresolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization / U. Heitmann, H. Becker-Ross, S. Florek, M. D. Huanga, M. Okruss // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 2006. – V. 21. – № 11. – P. 1314–1320. DOI: 10.1039/b607384k
148. Dessuy, M. B. Investigation of phosphorus atomization using highresolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry / M. B. Dessuy, M. G. R. Vale, F. G. Lepri, B. Welz, U. Heitmann // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2007. – V. 62. – № 5. – P. 429–434. DOI: 10.1016/j.sab.2007.04.008
149. Quattrini, S. Natural mineral waters: chemical characteristics and health effects / S. Quattrini, B. Pampaloni, M. L. Brandi // *Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism.* – 2016. – V. 13. – № 3. – P. 173–180. DOI: 10.11138/ccmbm/2016.13.3.173
150. Umbarov, I. Research chemical composition of samples of underground salt waters of Surkhandarya and Urtabulok of Bukhara-Karshi depression / I. Umbarov, K. Turaev, M. Samadiy // *Journal of critical reviews.* – 2020. – V. 7. – № 19. – P. 8559–8562.
151. Обогрелова, С. А. Действие неорганических химических модификаторов в электротермической атомно- абсорбционной спектрометрии (на примере определения As, Se и Te) / С. А. Обогрелова, А. А. Пупышев // *Аналитика и контроль.* – 2006. – Т. 10. – № 3–4. – С. 233–266.

152. Хорн, Р. Морская химия. Структура воды и химия гидросферы / Р. Хорн – М. : Мир, 1972. – 400 с.
153. Алемасова, А. С. Органические реагенты и металлокомплексные соединения как модификаторы в электротермическом атомно-абсорбционном анализе / А. С. Алемасова, В. В. Рафалюк, Н. Д. Щепина, С. Н. Романов // Аналитика и контроль. – 2001. – Т. 5. – № 1. – С. 4-13.
154. Cabon, J. Y. Determination of Cd and Pb in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with the use of hydrofluoric acid as a chemical modifier / J. Y. Cabon // Spectrochim. Acta. – 2002. – V. 57. – № 3. – P. 513–524. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00005-8
155. Серегина, И. Ф. Матричные помехи при определении элементов в биологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и пути их устранения / И. Ф. Серегина, К. Осипов, М. А. Большов, Д. Г. Филатова, С. Ю. Ланская // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 2. – С. 136–146. DOI: 10.1134/S0044450219020117
156. Соболев, Н. А. Прямое определение свинца в морской воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с использованием смешанного модификатора нитрат бария – фтороводородная кислота / Н. А. Соболев, Н. Л. Иванченко, А. Ю. Кожевников // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74. – № 5. – С. 350–355. DOI: 10.1134/S0044450219020129
157. Захаров, Ю. А. Прямое определение золота в суспензиях стандартных образцов горных пород и руды методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения / Ю. А. Захаров, Д. С. Ирисов, Р. В. Окунев, Р. Х. Мусин, Р. Р. Хайбуллин // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18. – № 4. – С. 392–403.
158. Филатова, Д. Г. Современные возможности электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии высокого разрешения с непрерывным источником спектра / Д. Г. Филатова, В. В. Еськина, В. Б. Барановская,

Ю. А. Карпов // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 5. – С. 387–393. DOI: 10.31857/S0044450220050047

159. Dravecz, G. Determination of silicon and aluminum in silicon carbide nanocrystals by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / G. Dravecz, L. Bencs, D. Beke, A. Gali // *Talanta*. – 2016. – V. 147. – P. 271–275. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.067>
160. Tjabadi, E. Recent developments for spectrometric, chromatographic and electroanalytical determination of the total sulphur and halogens in various matrices / E. Tjabadi, N. Mketto // *Trends Anal. Chem.* – 2019. – V. 118. – P. 207–222. DOI: 10.1016/j.trac.2019.05.033
161. Huang, M. D. Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an airacetylene flame / M. D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. Okruss // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 2006. – V. 61. – № 2. – P. 181–188. DOI: 10.1016/j.sab.2006.01.001
162. Gunduz, S. Determination of sulphur in various vegetables by solid sampling high-resolution electrothermal molecular absorption spectrometry / S. Gunduz, S. Akman // *Food Chem.* – 2015. – V. 172. – № 1. – P. 213–218. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.09.031
163. Huang, M. D. Investigation of high-resolution absorption spectra of diatomic sulfides of group 14 elements in graphite furnace and the comparison of their performance for sulfur determination / M. D. Huang, H. Becker-Ross, S. Florek, C. Abad, M. Okruss // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 2017. – V. 135. – P. 15–21. DOI: 10.1016/j.sab.2017.06.012
164. Потапова, В. Г. Атомно-абсорбционное электротермическое определение кремния в монокристаллах на основе галогенидов щелочных металлов / В. Г. Потапова, Н. Н. Гребенюк, А. Б. Бланк // *Журнал аналитической химии*. – 1998. – Т. 53. – № 8. – С. 875–878.
165. Захаров, Ю. А. Преобразование пробы при двухстадийной зондовой атомизации в графитовой печи для атомно-абсорбционной

- спектрометрии / Ю. А. Захаров, Д. С. Ирисов, Р. Р. Хайбуллин, И. В. Чистяков // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 1. – С. 32–39. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.008
166. Бурылин, М. Ю. Перманентные химические модификаторы в практике электротермического атомно-абсорбционного спектроскопического анализа (обзор) / М. Ю. Бурылин, З. А. Темердашев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 2. – С. 16–23.
167. Bulska, E. Silicon determination in serum by graphite furnace AAS with Pd-Rh modifier / E. Bulska, G. Chelmecki, A. Hulanicki // Canadian Journal of applied spectroscopy. – 1996. – V. 41. – № 1. – P. 5–9.
168. Bermejo-Barrera, P. Silicon determination in milk by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as chemical modifier / P. Bermejo-Barrera, M. Barciela-Alonso, R. Domínguez-González, A. Bermejo-Barrera, J. Cocho de Juan, J. Fraga-Bermúdez // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2002. – № 374. – P. 1290-1293. DOI: 10.1007/s00216-002-1632-0
169. Hornung, M. Determination of Silicon in Biological Tissue by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Sampling of Original and Pre-ashed Samples / M. Hornung, V. Krivan // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 1997. – V. 12. – № 10. – P. 1123–1130. DOI: 10.1039/A701313B
170. Dong, H. M. A solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry method for direct determination of silicon in titanium pieces / H. M. Dong, V. Krivan // Journal of Analytical Atomic Spectrometry. – 2003. – V. 18. – № 4. – P. 367–371. DOI: 10.1039/B211569G
171. Пупышев, А. А. Расчетное определение температуры стадии пиролиза проб в методе электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А. А. Пупышев // Аналитика и контроль. – 1999. – № 2. – С. 19–28.
172. Slaveykova, V. L. Preatomization behavior of palladium in electrothermal atomic-absorption spectrometry / V. L. Slaveykova, P. K. Stoimenov, S. G.

- Manev, D. L. Lazarov // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 1997. – V. 52. – № 9–10. – P. 1259–1267. DOI: 10.1016/S0584-8547(97)00049-9
173. Пупышев, А. А. Теоретическая оценка температуры стадии пиролиза при электротермической атомизации проб / А. А. Пупышев // *Журнал аналитической химии.* – 2000. – Т. 55. – № 8. – С. 790–798.
174. Majidi, V. Electrothermal vaporization, part 2: surface chemistry / V. Majidi, R. G. Smith, N. Xu, M. W. McMahon, R. Bossio // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2000. – V. 55. – № 12. – P. 1787–1821. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00276-7
175. Volynsky, A. B. Mechanism of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / A. B. Volynsky // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2000. – V. 55. – № 2. – P. 103-150. DOI: 10.1016/S0584-8547(99)00175-5
176. Куликова, И. А. Термодинамика оксидов: Справочник / И. А. Куликова – М. : *Металлургия*, 1986. – 342 с.
177. Schlemmer, D. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry / D. Schlemmer, B. Welz // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 1986. – V. 41. – № 11. – P. 1157–1165. DOI: 10.1016/0584-8547(86)80175-6
178. Нагдаев, В. К. Атомизация нитратов магния, стронция, бария и свинца на поверхности графитовых атомизаторов / В. К. Нагдаев, А. А. Пупышев // *Журнал прикладной спектроскопии.* – 1982. – Т. 36. – № 3. – С. 373–377.
179. Самсонов, Г. В. Физико-химические свойства окислов. Справочник / Г. В. Самсонов, Т. Г. Буланкова, А. Л. Бурькина, Т. Н. Знатокова и др. – М. : *Металлургия*, 1969. – 455 с.
180. Majidi, V. Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. Review / V. Majidi, N. Xu, R. G. Smith // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 2000. – V. 55. № 1. – P. 3–35. DOI: 10.1016/S0584-8547(99)00163-9
181. Пупышев, А. А. Термохимическое поведение селена в графитовой печи на стадии пиролиза в присутствии палладиевого и магниевого

химических модификаторов / А. А. Пупышев, С. А. Обогрелова // Аналитика и контроль. – 2000. – Т. 4. – № 5. – С. 412–436.

182. Tsalev, D. L. Searching for new approaches to matrix modification in electrothermal atomic absorption spectrometry / D. L. Tsalev, V. I. Slaveikova, P. B. Mandjukov // *Chemia Analityczna*. – 1990. – V. 35. – P. 267–282.
183. Laborda, F. Comparison of palladium and zirconium treated graphite tubes for in-atomizer trapping of hydrogen selenide in hydride generation electrothermal atomization atomic absorption spectrometry / F. Laborda, J. Medrano, J. I. Cortes, J. M. Mir, J. R. Castillo // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 1999. – V. 54. – № 2. – P. 343–353. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00246-8
184. Volynsky, A. B. Catalytic processes in graphite furnaces for electrothermal atomic absorption spectrometry. Review / A. B. Volynsky // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 1996. – V. 51. – № 13. – P. 1573–1589. DOI: 10.1016/S0584-8547(96)01545-5
185. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин – Л. : Химия, 1978. – 392 с.
186. Некрасов, В. В. Основы общей химии. Т. 1 / В. В. Некрасов – М. : Химия, 1973. – 656 с.
187. Некрасов, В. В. Основы общей химии. Т. 2 / В. В. Некрасов – М. : Химия, 1973. – 688 с.
188. Ortner, H. M. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry – mechanisms of action (A tutorial review) / H. M. Ortner, E. Bulska, U. Rohr, G. Schlemmer, S. Weinbruch, B. Welz // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 2002. – V. 57. – № 12. – P. 1835–1853. DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00140-4
189. Tsalev, D. L. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality / D. L. Tsalev, V. I. Slaveyko, L. Lampugnani, A. D’Ulivo, R. Georgieva // *Spectrochimica Acta. Part B*. – 2000. – V. 55. – № 5. – P. 473–490. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00194-4

190. Volynsky, A. B. Application of graphite tubes modified with high-melting carbides in electrothermal atomic absorption spectrometry. I. General approach / A. B. Volynsky // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 1998. – V. 53. – № 4. – P. 509–535. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00093-7
191. Volynsky, A. B. Graphite atomizers modified with high-melting carbides for electrothermal atomic absorption spectrometry. II. Practical aspects / A. B. Volynsky // *Spectrochimica Acta. Part B.* – 1998. – V. 53. – № 12. – P. 1607–1644. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00221-3
192. Pereira, L. A. Development of methodologies to determine aluminum, cadmium, chromium and lead in drinking water by ET AAS using permanent modifiers / L. A. Pereira, I. G. Amorim, J. B. D. da Silva // *Talanta.* – 2004. – V. 64. – № 2. – P. 395–400. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.02.026
193. Nowka, R. Investigation of chemical modifiers for the determination of boron by electrothermal atomic absorption spectrometry / R. Nowka, K. Eichardt, B. Welz // *Spectrochimica Acta. B.* – 2000. – V. 55. – № 5. – P. 517–524. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00187-7
194. Acar, O. Determination of bismuth, indium and lead in spiked sea water by electrothermal atomic absorption spectrometry using tungsten containing chemical modifiers / O. Acar, A. R. Türker, Z. Kiliç // *Spectrochimica Acta. B.* – 2000. – V. 55. – № 10. – P. 1635–1641. DOI: 10.1016/S0584-8547(00)00258-5
195. Imai, S. Single drop surface modified graphite furnace atomic absorption spectrometry for large volume injection: determination of cadmium / S. Imai, K. Yamamoto, A. Yonetani, Y. Kikuchi // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2003. – V. 18. – № 5. – P. 515–518. DOI: 10.1039/B211116K
196. Jackson, K. W. Electrothermal atomic absorption spectrometry and related techniques / K. W. Jackson // *Anal. Chem.* – 2000. – V. 72. – № 12. – P. 159–168. DOI: 10.1021/A1000008G
197. Иваненко, Н. Б. Определение токсических и фоновых содержаний ртути в крови атомно-абсорбционным методом с электротермической

- атомизацией и Зеемановской модуляционной поляризационной коррекцией фона / Н. Б. Иваненко, А. А. Иваненко, Е. Б. Носова, Н. Д. Соловьев // Вестник СПбГУ. – 2010. – № 4. – С. 97–104.
198. Lima, E. C. Evaluation of tungsten-rhodium coating on an integrated platform as a permanent chemical modifier for cadmium, lead, and selenium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry / E. C. Lima, F. J. Krug, K. W. Jackson // *Spectrochimica Acta. B.* – 1998. – V. 53. – № 13. – P. 1791–1804. DOI: 10.1016/S0584-8547(98)00227-4
199. Хавезов, И. Атомно-абсорбционный анализ / И. Хавезов – Л. : Химия, 1983. – 144 с.
200. Cabon, J. Y. Determination of lead in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry with transversely heated furnace by using oxalic acid or Pd/Mg as modifiers / J. Y. Cabon, A. Le Bihan // *Spectrochimica Acta.* – 1996. – V. 51. – № 13. – P. 1245–1251. DOI: 10.1016/0584-8547(96)01486-3
201. Tsalev, D. L. Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry / D. L. Tsalev, V. I. Slaveikova, P. B. Mandjukov // *Spectrochimica Acta. Rev.* – 1990. – V. 13. – № 3. – P. 225.
202. Volynsky, A. B. Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry / A. B. Volynsky, S. Akmana, C. E. Dogan, U. Koklue // *Spectrochimica Acta B.* – 2001. – V. 56. – № 12. – P. 2361–2369. DOI: 10.1016/S0584-8547(01)00278-6
203. Волынский, А. Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А. Б. Волынский // *Журнал аналитической химии.* – 2003. – Т. 58. – № 10. – С. 1015-1033.
204. Бейзель, Н. Ф. Применение модификаторов матрицы при определении микропримесей в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / Н. Ф. Бейзель, Ф. И. Даман, Г. Р.

- Фукс-Поль, И. Г. Юделевич // Журнал аналитической химии. – 1993. – Т. 48. – № 8. – С. 1254–1279.
205. Culver, B. R. Interference of molecular spectra due to alkali halides in non-flame atomic absorption spectrometry / B. R. Culver, T. Surles // *Anal. Chem.* – 1975. – V. 47. – № 6. – P. 920-921.
206. Волинский, А. Б. Химические модификаторы на основе соединений платиновых металлов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / А. Б. Волинский // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. – № 6. – С. 566–586.
207. Темердашев, З. А. Электротермическое атомно-абсорбционное определение легколетучих элементов с использованием перманентного модификатора на карбонизованной основе / З. А. Темердашев, М. Ю. Бурьлин, И. М. Велигодский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – № 11. – С. 18–22.
208. Stanisz, E. ZnO nanoparticles as an adsorbent in ultrasound-assisted dispersive micro solid-phase extraction combined with high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of trace germanium in food samples / E. Stanisz, M. Krawczyk-Coda // *Microchem. J.* – 2017. – V. 132. – P. 136–142. DOI: 10.1016/J.MICROC.2017.01.018
209. Atilgan, S. Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry / S. Atilgan, S. Akman, A. Baysal, Y. Bakircioglu, T. Szigeti, M. Óvári, G. Záray // *Spectrochimica Acta B.* – 2012. – V. 70. – P. 33–38. DOI: 10.1016/J.SAB.2012.04.008
210. López-García, I. Cloud point microextraction involving graphene oxide for the speciation of very low amounts of chromium in waters / I. López-García, M. J. Muñoz-Sandoval, M. Hernández-Córdoba // *Talanta.* – 2017. – V. 172. – P. 8–14. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.05.017
211. López-García, I. Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption

- spectrometry / I. López-García, Y. Vicente-Martínez, M. Hernández-Córdoba // *Spectrochimica Acta B.* – 2014. – V. 101. – P. 93–97. DOI: 10.1016/J.SAB.2014.07.017
212. Mihucz, V. G. A simple method for monitoring of removal of arsenic species from drinking water applying on-site separation with solid phase extraction and detection by atomic absorption and X-ray fluorescence based techniques / V. G. Mihucz, D. Enesei, Á. Veszely, L. Bencs, T. Pap-Balázs, M. Óvári, C. Strelci, G. Záray // *Microchem. J.* – 2017. – V. 135. – P. 105–113. DOI: 10.1016/j.microc.2017.08.006
213. Husáková, L. Slurry sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry for direct beryllium determination in soil and sediment samples after elimination of SiO interference by least-squares background correction / L. Husáková, I. Urbanová, M. Šafránková, T. Šídová // *Talanta.* – 2017. – V. 175. – P. 93–100. DOI: 10.1016/j.talanta.2017.07.031
214. Krawczyk, M. Determination of macro and trace elements in multivitamin dietary supplements by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling / M. Krawczyk // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2014. – V. 88. – P. 377–384. DOI: 10.1016/j.jpba.2013.09.016
215. Krawczyk, M. Multiwalled carbon nanotubes as solid sorbent in dispersive micro solid-phase extraction for the sequential determination of cadmium and lead in water samples / M. Krawczyk, M. Jeszka-Skowron // *Microchem. J.* – 2016. – V. 126. – P. 296–301. DOI: 10.1016/J.MICROC.2015.12.027
216. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Т. 2 / А. П. Крешков – М. : Химия, 1971. – 456 с.
217. Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Т. 1 / А. П. Крешков – М. : Химия, 1970. – 472 с.
218. Петрухина, О. М. Аналитическая химия. Химические методы анализа / О. М. Петрухина – М. : Химия, 1993. – 400 с.

219. Золотов, Ю. А. Основы аналитической химии. Книга 1. Общие вопросы. Методы разделения / Ю. А. Золотов – М. : Высшая школа, 1999. – 351 с.
220. Равдель, А. А. Краткий справочник физико-химических величин / А. А. Равдель, А. М. Пономарева – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
221. Слинякова, И. Б. Кремнийорганические адсорбенты: получение, свойства, применение / И. Б. Слинякова, Т. И. Денисова – Киев : Наукова думка, 1988. – 190 с.
222. Малина, К. М. Справочник сернокислотчика / К. М. Малина – М. : Химия, 1971. – 146 с.

## Приложение 1

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»  
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

**СВИДЕТЕЛЬСТВО****ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ****№ 88-16207-013-RA.RU.310657-2020**

*Методика измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных формах, в питьевых, природных и сточных водах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии,*

разработанная Федеральным бюджетным учреждением науки «Екатеринбургский медицинский – научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, (620014, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Попова, д. 30),

предназначенная для использования предприятиями и учреждениями, осуществляющими контроль качества и исследование питьевых, природных и сточных вод

и регламентированная в документе «Методические указания. Методы контроля. Химические факторы. Методика измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии», утвержденная в 2020 г., на 50 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

04 июня 2020 г.

Начальник АХУ УрО РАН

Р. В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

Л. А. Игнатенкова



**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**к свидетельству № 88-16207-013-RA.RU.310657-2020  
об аттестации методики (метода) измерений  
массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных формах,  
в питьевых, природных и сточных водах  
методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии  
на 1 листе  
(обязательное)**

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений массовой концентрации кремния в питьевой, природной и сточной воде, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазоны измерений массовой концентрации кремния, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратичное отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{вп}$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), $\pm \delta_{СИ}$	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta_{\Sigma}$ , %
От 0,1 до 0,5 включ.	12	12	6	25
Св. 0,5 до 1 включ.	8,3	8,3	7	18
Св. 1 до 100 включ.	4,1	4,1	4,3	9

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН



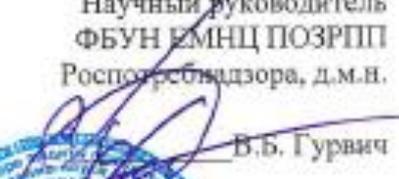
Л. А. Игнатенкова

Федеральное бюджетное учреждение науки «Екатеринбургский медицинский –  
научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий»  
Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия  
человека

ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора

УТВЕРЖДАЮ:

Научный руководитель  
ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП  
Роспотребнадзора, д.м.н.

 В.Б. Гурвич

2020 г.

И.П.



МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЯ,  
СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ЕГО РАСТВОРЕННЫХ ФОРМАХ, В ПИТЬЕВЫХ,  
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ

Аттестована  
Центром метрологии и сертификации  
«СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

Регистрационный номер в  
Федеральном информационном фонде  
по обеспечению единства измерений  
ФР.1.31.2020. 37835

Екатеринбург

2020

**СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ**

**РАЗРАБОТАНА:** Федеральным бюджетным учреждением науки «Екатеринбургский медицинский - научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора), при оказании консультативной помощи:

Заведующего кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кандидата химических наук, доцента Л.К. Неудачиной.

**ИСПОЛНИТЕЛИ:** Испытательный центр ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора (Т.Н. Штин, В.Б. Гурвич, О.Е. Галашева, И.А. Вольхина, И.Г. Шеломенцев).

620014, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Попова, 30.

Научный руководитель ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора, д.м.н. В.Б. Гурвич.

**СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ**

**АТТЕСТОВАНА:** Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ Уральского отделения Российской академии наук.

Запись в реестре аккредитованных лиц № RA.RU.310657.

Свидетельство об аттестации методики измерений № 88-16207-....- RA.RU.310657-2020 от .....2020 г.

620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, тел/факс (343) 267-87-26.

Начальник АХУ УрО РАН Р. В. Зиновьев.

Руководитель Центра метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН, эксперт-метролог СДСЭМ Л.А. Игнатенкова.

## 1 Назначение и область применения

Настоящие методические указания устанавливают методику измерения массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТА-ААС) в пробах питьевых, природных и сточных вод в диапазоне измерений<sup>3</sup>: от 0,1 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup>.

**П р и м е ч а н и е** – Под питьевыми водами подразумеваются воды централизованных и нецентрализованных систем водоснабжения, воды, расфасованные в емкости (упакованная питьевая вода), минеральные воды. Под природными водами подразумеваются поверхностные и подземные воды, в том числе источники питьевого водоснабжения, грунтовые, талые, атмосферные осадки (дождь, снег, град). Под сточными водами подразумеваются воды производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные.

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технического водоснабжения, восстановленных), водных вытяжек (из материалов, используемых в системах водоснабжения, из продукции, изготовленной из полимерных материалов, из укупорочных материалов и прочей продукции).

Методические указания предназначены для использования предприятиями и учреждениями, осуществляющими контроль качества и исследование питьевых, природных и сточных вод.

## 2 Требования к показателям точности измерений

2.1 Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью, не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384.

2.2 Метод измерений, установленный настоящими методическими указаниями, обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

---

<sup>3</sup> Диапазон измерений массовой концентраций кремния, требующий разбавления: от 1,0 до 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны измерений массовой концентрации кремния в питьевой, природной и сточной воде, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации кремния, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), $\pm \delta_{сл}$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta_{л}$ , %
От 0,1 до 0,5 включ.	12	12	6	25
Св. 0,5 до 1 включ.	8,3	8,3	7	18
Св. 1 до 100 включ.	4,1	4,1	4,3	9

### 3 Нормативные ссылки

В настоящих методических указаниях использованы нормативные ссылки на следующие стандарты и нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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 83-79 Реактивы. Натрий углекислый. Технические условия

ГОСТ 177-88 Водорода перекись. Технические условия

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3777-76 Реактивы. Барий азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4221-76 Калий углекислый. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6563-2016 Изделия технические из благородных металлов и сплавов.

Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7172-76 Реактивы. Калий пиросерноокислый

ГОСТ 9428-73 Реактивы. Кремний (IV) оксид. Технические условия

ГОСТ 10157-2016 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия

ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13867-68 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 18289-78 Реактивы. Натрий вольфрамвоокислый 2-водный. Технические условия

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

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

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

ГОСТ ISO 7886-1-2011 Шприцы инъекционные однократного применения стерильные. Часть 1. Шприцы для ручного использования

ТУ 25-2021.010-89 Термометры технические стеклянные ТТ, ТТМ. Технические условия

ТУ 2114-004-37925891-2012 Аргон газообразный высокой чистоты. Технические условия

ТУ 2642-001-33813273-97 Стандарт-титры (фиксаналы; нормадозы)

ТУ 431110-003-18446736-11 Измеритель параметров микроклимата «МЕТЕОСКОП-М»

ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»

Весы электронные лабораторные (аналитические) модели AUW, модификации AUW 120D. Руководство по эксплуатации

Высокоточный атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения непрерывного спектра contrAA700. Руководство по эксплуатации

Цифровой мультиметр TRMS модели DT – 932N. Инструкция по эксплуатации

Электропечь сопротивления высокотемпературная лабораторная SNOL 13/110. Паспорт

Центрифуга лабораторная стационарная ЦЛС – 3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации

**П р и м е ч а н и е** – При пользовании настоящими методическими указаниями целесообразно проверить действие ссылочных стандартов (официальный сайт Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, размещенный в сети Интернет, ежегодный информационный указатель «Национальные стандарты» и т.п.).

#### **4 Метод измерений**

Метод ЭТА-ААС основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в графитовом атомизаторе, с последующим определением массовой концентраций кремния по установленной градуировочной характеристике.

Измерение массовой концентрации кремния методом ЭТА-ААС не предусматривает предварительного озоления проб питьевых, природных и сточных вод. Анализируемые пробы напрямую вводятся в графитовую печь и затем там атомизируются.

Определению кремния мешают несектральные помехи (физические, химические, ионизационные) и сектральные помехи от матричных компонентов пробы, которые устраняются в процессе анализа с применением концепции STPF<sup>4</sup> (п.10).

#### **5 Требования к средствам измерений, испытательному оборудованию, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам**

При выполнении измерений применяют средства измерений, стандартные образцы, реактивы, испытательное оборудование, вспомогательные устройства и материалы, приведенные в таблице 2.

---

<sup>4</sup> Концепция STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) – основана на рекомендуемых приемах устранения влияний и помех при электротермической атомизации проб (приложение Б, таблица Б.2).

Т а б л и ц а 2 – Средства измерений, стандартные образцы, реактивы, испытательное оборудование, вспомогательные устройства и материалы

Наименование средств измерений, стандартных образцов, реактивов, испытательного оборудования, вспомогательных устройств и материалов	Обозначение и наименование документов, в соответствии с которыми выпускают средства измерений, стандартные образцы, реактивы, испытательное оборудование, вспомогательные устройства и материалы	Метрологические, технические характеристики. Требования к качеству реактивов
1	2	3
<b>Средства измерений</b>		
<p>Спектрометр атомно-абсорбционный модели contrAA® 700            Номер в государственном реестре: № 44249</p>	<p>Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Analitik Jena AG», Йена, Германия</p>	<p>Спектральный диапазон: (185 ÷ 900) нм.            Относительное СКО случайной составляющей погрешности при измерении массовой концентрации элементов: не более 3 %.            Спектрометр оснащен системой коррекции дейтериевого фона, поперечно нагретым графитовым распылителем и автосемплером contrAA® 700 для непосредственного введения жидких и растворенных проб</p>
<p>Весы лабораторные VM 512 высокого класса точности (II)            Номер в государственном реестре: № 36468</p>	<p>ГОСТ Р 53228</p>	<p>Весы, оснащенные встроенным калибровочным грузом с механическим приводом.            Наибольший предел взвешивания (НПВ), г: 510;            Наименьший предел взвешивания (НмПВ), г: 0,5;            Дискретность отсчета (d), г: 0,01            Цена поверочного деления (e): 0,1 г            Погрешность весов в пределах допуска: ± 0,04 г</p>

## Продолжение таблицы 2

1	2	3	
<p>Весы электронные лабораторные AUW120D специального класса точности (I) Номер в государственном реестре: № 26276</p>	ГОСТ Р 53228	<p>Весы, оснащенные встроенным калибровочным грузом с механическим приводом. Наибольший предел взвешивания (НПВ<sub>1/2</sub>), г: 42/120; Наименьший предел взвешивания (НмПВ), г: 0,001; Дискретность отсчета (d<sub>1/2</sub>), мг: 0,01/0,1; Цена поверочного деления (e<sub>1/2</sub>), мг: 0,1/1; Погрешность весов в пределах допуска: от 0,001 до 5 г включ. ± 0,1 мг; св. 5 до 20 г включ. ± 0,2 мг; св. 20 до 42 г включ. ± 0,3 мг; св. 42 до 50 г включ. ± 1,0 мг; св. 50 до 120 г включ. ± 2,0 мг</p>	
<p>Термометр технический стеклянный ТТМ №2 Номер в государственном реестре: № 276</p>	ТУ 25-2021.010	<p>Диапазон измерений: от минус 35<sup>0</sup>С до плюс 50<sup>0</sup>С Пределы допускаемых погрешностей термометра при цене деления шкалы 1<sup>0</sup>С: ± 1<sup>0</sup>С<sup>5</sup></p>	
<p>Мультиметр цифровой TRMS модели DT-932 N Номер в государственном реестре: № 58550</p>	<p>Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Shenzhen Everbest Machinery Industry Co., Ltd.», Китай</p>	U, В	Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности
		6-60	± (0,015U <sub>изм</sub> + 10 е.м.р <sup>6</sup> ) В
		600-1000	± (0,02U <sub>изм</sub> + 10 е.м.р.) В
		v, Гц	
		9,999-99,99	± (0,015 v <sub>изм</sub> + 5 е.м.р.) Гц
		999,9 (Гц) - 999,9 (кГц)	± (0,012v <sub>изм</sub> + 3 е.м.р.) Гц (кГц)
10 МГц	± (0,015v <sub>изм</sub> + 4 е.м.р.) кГц		

<sup>5</sup> Для термометров, в которых в качестве термометрической жидкости используется не ртуть, пределы допускаемых погрешностей термометра при цене деления шкалы деления 1<sup>0</sup>С: ± 1,5<sup>0</sup>С.

<sup>6</sup> е.м.р.- единица младшего разряда.

## Продолжение таблицы 2

1	2	3		
Измеритель параметров микроклимата «МЕТЕОСКОП-М» Номер в государственном реестре: № 32014	ТУ 431110-003-18446736	Температура от минус 40°C до плюс 85°C	Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры: ±0,2°C	
		Влажность (3-97) %	Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения влажности: ±3,0 %	
		Скорость ветра (0,1-20) м/с	Скорость ветра (V)	Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения
			(0,1-1) м/с	± (0,05+0,05V)
			(1-20) м/с	± (0,1+0,05V)
Давление (80-110) кПа (600-825) мм.рт.ст.	Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения давления: ±0,13 кПа ±1 мм.рт.ст.			
Пипетка с одной отметкой 2-2-2	ГОСТ 29169	Пипетка исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 2 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: Δ= ± 0,02 см <sup>3</sup>		
Пипетка с одной отметкой 2-2-5	ГОСТ 29169	Пипетка исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 5 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: Δ= ± 0,03 см <sup>3</sup>		
Пипетка, градуированная 1-1-2-10	ГОСТ 29227	Пипетка типа 1, исполнения 1, 2-го класса точности, вместимостью 10 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: Δ= ± 0,10 см <sup>3</sup>		
Пипетка, градуированная 1-1-2-5	ГОСТ 29227	Пипетка типа 1, исполнения 1, 2-го класса точности, вместимостью 5 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: Δ= ± 0,05 см <sup>3</sup>		
Колбы мерные 2-10-2	ГОСТ 1770	Вместимость 10 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: Δ= ± 0,05 см <sup>3</sup>		
Колбы мерные 2-50-2	ГОСТ 1770	Вместимость 50 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: Δ= ± 0,12 см <sup>3</sup>		
Колбы мерные 2-100-2	ГОСТ 1770	Вместимость 100 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: Δ= ± 0,20 см <sup>3</sup>		
Колбы мерные 2-200-2	ГОСТ 1770	Вместимость 200 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: Δ= ± 0,30 см <sup>3</sup>		

## Продолжение таблицы 2

1	2	3
Колбы мерные 2-500-2	ГОСТ 1770	Вместимость 500 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,50 \text{ см}^3$
Колбы мерные 2-1000-2	ГОСТ 1770	Вместимость 1000 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,80 \text{ см}^3$
Цилиндр 1-250-2	ГОСТ 1770	Цилиндр исполнения 1, вместимостью 250 см <sup>3</sup> , 2-го класса точности. Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 2,0 \text{ см}^3$
<b>Стандартные образцы</b>		
Государственный стандартный образец (ГСО) массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия (НК-ЭК)	ГСО 8934	Аттестованное значение: 1,00 г/дм <sup>3</sup> . Границы относительной погрешности аттестованного значения СО при P = 0,95: $\pm 2 \%$
<b>Реактивы</b>		
Натрия силикат	Sigma-Aldrich, США Каталожный номер: 307815	-
Кремний (IV) оксид	ГОСТ 9428	Чистота не ниже II группы, 4 подгруппы по ГОСТ 13867
Водорода перекись	ГОСТ 177	Медицинская
Кислота соляная	ГОСТ 3118	Чистота не ниже II группы, 2 подгруппы по ГОСТ 13867
Кислота азотная	ГОСТ 4461	Чистота не ниже II группы, 2 подгруппы по ГОСТ 13867
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328	Чистота не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867
Трилон Б	ТУ 2642-001-33813273	стандарт-титр
Натрий углекислый	ГОСТ 83	Чистота не ниже II группы, 2 подгруппы по ГОСТ 13867
Калий углекислый	ГОСТ 4221	Чистота не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867
Барий азотнокислый	ГОСТ 3777	Чистота не ниже II группы, 2 подгруппы по ГОСТ 13867
Калий пироксернокислый	ГОСТ 7172	Чистота не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867
Магний азотнокислый 6-водный	ГОСТ 11088	Чистота не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867
Палладиевый матричный модификатор для графитовой печи ААС	Merck, Германия Каталожный номер: 1.07289.0050	Нитрат палладия в 15%-ом растворе азотной кислоты с массовой концентрацией по палладию (10,0 $\pm$ 0,2) г/дм <sup>3</sup>
Натрий вольфрамвокислый 2-водный	ГОСТ 18289	Чистота не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867

## Продолжение таблицы 2

1	2	3
Железо для анализа восстановленное	Merck, Германия Каталожный номер: 1.03819.0100	Железо восстановленное, размер частиц 10 мкм
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709	-
<b>Испытательное оборудование</b>		
Электропечь сопротивления высокотемпературная лабораторная SNOL 13/110	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	Рабочий диапазон температур: от 50 °С до 1100 °С
<b>Вспомогательные устройства, материалы</b>		
Стакан В-1-1000 ТС	ГОСТ 25336	Стакан типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 1000 см <sup>3</sup> , из термически стойкого стекла группы ТС
Стакан В-1-400 ТС	ГОСТ 25336	Стакан типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 400 см <sup>3</sup> , из термически стойкого стекла группы ТС
Стакан В-1-100 ТС	ГОСТ 25336	Стакан типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 100 см <sup>3</sup> , из термически стойкого стекла группы ТС
Чашка со сферическим дном из платины	ГОСТ 6563	Номер изделия 115-4, вместимость 100 см <sup>3</sup>
Бумага фильтровальная лабораторная ФБ-II	ГОСТ 12026	Фильтровальная бумага для количественных анализов с массовой долей золы до 0,03%
Плитка электрическая	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
Холодильник бытовой	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
Камера лабораторная морозильная с цифровым контроллером температуры	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	Рабочий диапазон температур от минус 18 °С до минус 24 °С
Ступка агатовая с пестиком	-	-
Стеклянная палочка	-	-

## Продолжение таблицы 2

1	2	3
Виала	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Analitik Jena AG», Йена, Германия Каталожный номер: 407-218.852	Вместимостью 1,5 см <sup>3</sup> из полистирола
Печь поперечного нагрева	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Analitik Jena AG», Йена, Германия Каталожный номер: 407-A81.025	Печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием
Настенная сплит-система	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	Кондиционер
Центрифуга лабораторная стационарная ЦЛС – 3	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	Центрифуга лабораторная стационарная с ротором углового типа для центрифугирования. Ротор углового типа до 6000 об/мин.
Шприц инъекционный однократного применения стерильный– «Луер»	ГОСТ ISO 7886-1	Вместимость 5 см <sup>3</sup>
Фильтр Econofltr Nylon 13mm 0,45 μm	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Agilent Technologies», США Каталожный номер: 5190-5270	Шприцевой фильтр
Пробирка коническая с делениями, с винтовой крышкой	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы Ningbo Greetmed Medical Instruments, Китай Каталожный номер: GT 204-323	Вместимостью 10 см <sup>3</sup> из полипропилена

Окончание таблицы 2

1	2	3
Аргон	ГОСТ 10157 ТУ 2114-004-37925891	Высокой чистоты
Шкаф лабораторный вытяжной	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
Сушилка для лабораторной посуды	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
Лабораторные пластиковые бутылки для хранения химических реактивов	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	Материал для изготовления бутылей: полиэтилен, полипропилен, поликарбонат
<p><b>П р и м е ч а н и я</b></p> <p>1 Допускается использование других средств измерений (СИ) утвержденных типов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.</p> <p>2 Допускается использование другого испытательного оборудования (ИО) с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.</p> <p>3 Допускается применение вспомогательного оборудования, отличного от указанного, с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.</p> <p>4 Допускается применение других реактивов с характеристиками не хуже указанных.</p> <p>5 Метрологическое обеспечение СИ и ИО (поверку СИ и аттестацию ИО) осуществляют организации, аккредитованные на данный вид деятельности.</p>		

## 6 Требования безопасности

**6.1** Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, а также соблюдаться требования по электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019.

**6.2** Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны определены в ГОСТ 12.1.005.

Массовая концентрация вредных веществ в воздухе не должна превышать гигиенических нормативов<sup>7</sup>.

## 7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или средне-специальное образование, прошедшие специальную

<sup>7</sup> ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

подготовку по выполнению аналитических работ, имеющие опыт работы в химической лаборатории и навыки работы с аналитическим оборудованием и компьютерной техникой, освоившие метод в процессе стажировки и ознакомленные:

- с технической документацией на аналитическое оборудование;
- с нормативными документами и стандартами, обозначенными в п. 3 настоящих методических указаний.

## 8 Условия выполнения измерений

**8.1** При выполнении аналитических работ в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха<sup>8</sup>, °С (20 ± 5);
- атмосферное давление, кПа (мм. Рт. ст.) 84,0 – 106,7 (630 - 800);
- относительная влажность воздуха<sup>9</sup>, %, не более 80.

**8.2** При выполнении аналитических работ в лаборатории системы электропитания должны соответствовать следующим параметрам:

- напряжение питания, В (220±22);
- частота, Гц (50 ± 1).

## 9 Подготовка к выполнению измерений

### 9.1 Подготовка посуды

Лабораторную посуду:

- посуду мерную лабораторную стеклянную: цилиндры, колбы по ГОСТ 1770;
- посуду и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336;
- посуду лабораторную стеклянную: пипетки градуированные по ГОСТ 29227;
- посуду лабораторную стеклянную: пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169

изготавливают из борсиликатного стекла различных сортов с высоким содержанием диоксида кремния (приложение А, таблица А.1).

Стеклянную посуду допускается использовать для приготовления растворов веществ при определении массовой концентрации кремния в анализируемых пробах воды. Изделия из стекла не следует оставлять на длительное время в контакте с растворами.

Все растворы следует хранить в пластиковой посуде. Наиболее пригодна для аналитических целей посуда из полиэтилена, полипропилена и поликарбоната.

<sup>8</sup> Температура окружающего воздуха в специальном помещении, в т. ч. в «весовой», °С (20 ± 2).

<sup>9</sup> Относительная влажность в специальном помещении («весовой»), % в пределах ±5 от фактически установленного (действительного) значения.

### 9.1.1 Подготовка стеклянной посуды

Для устранения влияния выщелачиваемых компонентов из стекла, в т. ч. диоксида кремния, новую стеклянную посуду, перед проведением аналитических работ, следует замочить на 1 сутки в дистиллированной воде.

Всю используемую для анализа проб посуду из стекла промывают раствором азотной кислоты с объемной долей 1:1 (п. 9.2.1), затем большим количеством водопроводной воды и ополаскивают дистиллированной водой.

Для предотвращения образования пленки  $\text{SiO}_2$  на поверхности стекла<sup>10</sup> лабораторную посуду следует сушить в помещении при параметрах микроклимата, указанных в п. 8.1 (приложение А, рисунок А.1).

### 9.1.2 Подготовка пластиковой посуды

Пластиковую посуду промывают большим количеством водопроводной воды и в заключении ополаскивают три-четыре раза составным реактивом для обработки пластиковых бутылей (п. 9.3) или 0,1 н раствором трилона Б (п. 9.4).

Бутыли заполняют раствором азотной кислоты с объемной долей (1:1) (п. 9.2.1) или раствором соляной кислоты с объемной долей (1:1) (п. 9.2.2) и оставляют примерно на (2 – 3) часа. По истечению времени водный раствор кислоты сливают, а бутылки тщательно промывают дистиллированной водой.

Просушку пластиковой посуды проводят в помещении при параметрах микроклимата, указанных в п. 8.1.

### 9.1.3 Подготовка чашек со сферическим дном из платины

Очистку чашек со сферическим дном из платины 115-4 вместимостью 100 см<sup>3</sup> следует проводить в помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией.

Очистку чашек со сферическим дном из платины проводят путем расплавления в них плавня: пиросульфата калия.

Для очистки в чашку помещают (2–3) г пиросульфата калия.

Чашку со сферическим дном из платины 115-4 с содержимым помещают в «холодную» муфельную печь и проводят постепенное нагревание в муфельной печи до температуры плавления пиросульфата калия - до 600 °С.

Содержимое чашки должно расплавиться, а она сама должна достигнуть температуры красного каления<sup>11</sup>. Чашку с пиросульфатом калия (5-7) мин. выдерживают при

<sup>10</sup> При просушке посуды в сушильном шкафу на поверхности стекла под воздействием пара образуется  $\text{SiO}_2$ .

<sup>11</sup> Температура красного каления — [red hot temperature] условное название температуры нагревания металла до красного цвета поверхности (550 - 650) °С

температуре (550 – 650) °С, затем охлаждают до температуры окружающего воздуха и извлекают плав горячей водой.

Проводят обработку чашки со сферическим дном из платины 115-4 раствором азотной кислоты с объемной долей 1:1 (п. 9.2.1), затем большим количеством водопроводной воды и ополаскивают дистиллированной водой.

## **9.2 Приготовление водных растворов минеральных кислот**

Процедуру приготовления водных растворов минеральных кислот следует проводить в помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией, в вытяжном шкафу.

### **9.2.1 Раствор азотной кислоты с объемной долей 1:1**

Раствор азотной кислоты готовят разбавлением концентрированной кислоты в стакане В-1-1000 ТС. Для приготовления 500 см<sup>3</sup> раствора берут 250,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты (плотность при 20 °С 1,40 г/см<sup>3</sup>), отмеренной цилиндром 1-250-2. Отмеренный объем кислоты приливают к 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Приготовленный раствор азотной кислоты тщательно перемешивают.

Раствор хранят в пластиковой бутылки до изменения внешнего вида.

### **9.2.2 Раствор соляной кислоты с объемной долей 1:1**

Раствор соляной кислоты готовят разбавлением концентрированной кислоты в стакане В-1-1000 ТС. Для приготовления 500 см<sup>3</sup> раствора берут 250,0 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты (плотность при 20 °С 1,20 г/см<sup>3</sup>), отмеренной цилиндром 1-250-2. Отмеренный объем кислоты приливают к 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Приготовленный раствор соляной кислоты тщательно перемешивают.

Раствор хранят в пластиковой бутылки до изменения внешнего вида.

## **9.3 Приготовление составного реактива для обработки пластиковых бутылей**

На весах высокого класса точности (II) в стакане В-1-400 ТС берут навеску 100,00 г гидроксида натрия и растворяют примерно в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании на электрической плитке. Раствор охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу 2-1000-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. В мерную колбу 2-1000-2 с содержимым добавляют 60 см<sup>3</sup> пероксида водорода (массовая доля перекиси водорода (30-40) %). Доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят до изменения внешнего вида в пластиковой бутылки.

## **9.4 Приготовление 0,1 н раствора трилона Б**

Раствор трилона Б готовят из стандарт-титра, согласно инструкции по применению.

Раствор хранят в пластиковой бутылки до изменения внешнего вида в темном месте.

## **9.5 Приготовление смеси для сплавления**

Смесь для сплавления готовят из равных весовых частей карбоната калия и карбоната натрия, тщательно растирая и смешивая их в агатовой ступке небольшими порциями. Смесь хранят в пластиковой банке.

### **9.6 Приготовление 10%-ного раствора нитрата бария**

На весах высокого класса точности (II) в стакане В-1-100 ТС берут навеску 10,00 г бария нитрата и растворяют примерно в 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу 2-100-2 предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят до изменения внешнего вида в пластиковой бутылки.

### **9.7 Приготовление градуировочных растворов**

#### **9.7.1 Приготовление основного градуировочного раствора кремния с массовой концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> (раствора А)**

##### **9.7.1.1 Приготовление основного градуировочного раствора кремния из ГСО (раствора А1)**

Основной градуировочный раствор А1 готовят из государственного стандартного образца ГСО 8934 массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия в соответствии с рекомендацией в инструкции по применению.

Вскрывают флакон со СО, содержащий 1,00 мг/см<sup>3</sup> массовой концентрации кремния. Осторожно пипеткой 2-2-5 переносят 5,00 см<sup>3</sup> ГСО в мерную колбу 2-50-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор А1 содержит 100 мкг/см<sup>3</sup> кремния.

Основной градуировочный раствор А1 хранят в пластиковой бутылки в течение месяца.

##### **9.7.1.2 Приготовление основного градуировочного раствора кремния из натрия силиката (раствора А2)**

При отсутствии ГСО 8934 допускается в качестве основного градуировочного раствора использовать раствор, приготовленный из натрия силиката (каталожный номер 307815, Sigma-Aldrich<sup>12</sup>).

На весах специального класса точности (I) в чашке со сферическим дном из платины № 115-4 берут навеску 0,2174 г натрия силиката, растворяют примерно в 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании на электрической плитке. Раствор охлаждают до

---

<sup>12</sup> Допускается использовать натрия силикат производства другой фирмы.

комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу 2-500-2, предварительно заполненную на  $\frac{1}{4}$  дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор А2 содержит  $100 \text{ мкг/см}^3$  кремния.

Основной градуировочный раствор А2 хранят в пластиковой бутылки в течение месяца.

При отборе навески натрия силиката, отличной от значения  $0,2174 \text{ г}$ , концентрацию основного градуировочного раствора А2 кремния ( $C_{Si(IV)}$ ,  $\text{мкг/см}^3$ ) рассчитывают по формуле (1):

$$C_{Si(IV)} = \frac{m \cdot 28,086 \cdot 1000 \cdot 1000}{500 \cdot 122,064}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса навески натрия силиката, г;  
 $28,086$  – молярная масса кремния, г/моль;  
 $122,064$  - молярная масса натрия силиката, г/моль;  
 $500$  – вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;  
 $1000$  - коэффициент пересчета кремния в основном градуировочном растворе А2 на мг;  
 $1000$  - коэффициент пересчета кремния в основном градуировочном растворе А2 на мкг.

### 9.7.1.3 Приготовление основного градуировочного раствора кремния из кремния (IV) оксида (раствора А3)

При отсутствии ГСО 8934 допускается в качестве основного градуировочного раствора использовать раствор, приготовленный из кремния (IV) оксида (кремния диоксида) по ГОСТ 9428.

На весах специального класса точности (I) в чашке со сферическим дном из платины № 115-4 берут навеску  $0,1070 \text{ г}$  предварительно прокаленного в муфельной печи до постоянного веса ( $1,5$  часа при  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и растертого в агатовой ступке кремния диоксида.

Процедуру приготовления основного градуировочного раствора кремния из кремния (IV) оксида следует проводить в помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией, в вытяжном шкафу.

В чашку со сферическим дном из платины № 115-4 добавляют  $2,00 \text{ г}$  смеси для сплавления (п. 9.5), содержимое чашки тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Чашку помещают в муфельную печь и сплавляют смесь, постепенно повышая температуру до  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре на менее  $15$  мин до получения однородной расплавленной массы. По окончании сплавления чашку охлаждают, плав заливают горячей дистиллированной водой и оставляют до следующего рабочего дня. Раствор количественно

переносят в мерную колбу 2-500-2, предварительно заполненную на  $\frac{1}{4}$  дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор АЗ содержит  $100 \text{ мкг/см}^3$  кремния.

Основной градуировочный раствор АЗ хранят в пластиковой бутылки в течение месяца.

При отборе навески кремния диоксида, отличной от значения  $0,1070 \text{ г}$ , концентрацию основного градуировочного раствора кремния АЗ ( $C_{\text{Si}(4+)}$ ,  $\text{мкг/см}^3$ ) рассчитывают по формуле (2):

$$C_{\text{Si}(4+)} = \frac{m \cdot 28,086 \cdot 1000 \cdot 1000}{500 \cdot 60,085}, \quad (2)$$

где  $m$  – масса навески кремния диоксида, г;  
 28,086 – молярная масса кремния, г/моль;  
 60,085 – молярная масса кремния диоксида, г/моль;  
 500 – вместимость мерной колбы,  $\text{см}^3$ ;  
 1000 – коэффициент пересчета кремния в основном градуировочном растворе АЗ на мг;  
 1000 – коэффициент пересчета кремния в основном градуировочном растворе АЗ на мкг.

### 9.7.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией кремния $1 \text{ мкг/см}^3$ (раствора Б)

Пипеткой 2-2-2 переносят  $2,00 \text{ см}^3$  раствора А (п. 9.7.1.1 или п. 9.7.1.2, или п. 9.7.1.3) в мерную колбу 2-200-2, предварительно заполненную на  $\frac{1}{4}$  дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный рабочий градуировочный раствор Б содержит  $1 \text{ мкг/см}^3$  кремния.

Рабочий градуировочный раствор используют в день приготовления.

### 9.7.3 Приготовление шкалы градуировочных растворов кремния

Шкалу градуировочных растворов кремния готовят из рабочего градуировочного раствора Б в соответствии с таблицей 3 в мерных колбах 2-10-2. Пипетками 1-1-2-10 и 1-1-2-5 отбирают аликвоты рабочего градуировочного раствора Б в мерные колбы 2-10-2, предварительно заполненные на  $\frac{1}{4}$  дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Допускается приготовление растворов для установления градуировочной характеристики в автосамплере прибора. При использовании автосамплера допускается готовить меньшие объемы растворов кремния.

Растворы для установления градуировочной характеристики используют в день приготовления.

Т а б л и ц а 3 – Приготовление шкалы градуировочных растворов кремния

Номер градуировочного раствора	0	1	2	3	4	5
Объем рабочего градуировочного раствора Б, см <sup>3</sup>	0	1,00	2,50	5,00	7,50	10,00
Объем дистиллированной воды, см <sup>3</sup>	10,00	9,00	7,50	5,00	2,50	0
Концентрация кремния в градуировочном растворе <sup>13</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	0	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00

## 9.8 Приготовление растворов модификаторов матрицы

### 9.8.1 Приготовление раствора нитрата железа (III) с массовой концентрацией

#### 3,9 г/дм<sup>3</sup> (по железу)

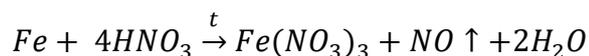
На весах высокого класса точности (II) в стакане В-1-100 ТС берут навеску 0,40 г железа для анализа восстановленного (каталожный номер 1.03819.0100, Merck<sup>14</sup>).

Процедуру приготовления раствора нитрата железа (III) следует проводить в помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией, в вытяжном шкафу.

Для приготовления раствора нитрата железа (III) берут 25,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты (плотность при 20 °С 1,40 г/см<sup>3</sup>) и 20,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, отмеренные цилиндрами 1-250-2. Последовательно, к навеске железа прибавляют азотную кислоту, затем небольшими порциями добавляют дистиллированную воду, содержимое стакана перемешивают. Растворяют железо при нагревании на электрической плитке. Раствор охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу 2-100-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – не более 3 суток в помещении при параметрах микроклимата, указанных в п. 8.1.

Массовую концентрацию нитрата железа (III) (по железу) (С<sub>Fe</sub>, г/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по реакции взаимодействия железа восстановленного с азотной кислотой:



Из уравнения реакции видно, что железо и азотная кислота взаимодействует 1:4, количество железа (ν<sub>Fe(III)</sub>, моль) находится в недостатке.

<sup>13</sup> 1 мг/дм<sup>3</sup> = 1 мкг/см<sup>3</sup> = 1 · 10<sup>3</sup> мкг/дм<sup>3</sup>

<sup>14</sup> Допускается использовать железо восстановленное производства другой фирмы.

Следовательно, для определения массовой концентрации нитрата железа (III) необходимо рассчитать количество железа восстановленного ( $v_{Fe \text{ воспст.}}$ , моль), которое провзаимодействовало с азотной кислотой, по формуле (3):

$$v_{Fe \text{ воспст.}} = \frac{0,40}{55,847} = 0,007, \quad (3)$$

где 0,40 – масса навески железа восстановленного, г;  
55,847 - молярная масса металла: железа ( $M_{Me}$ ), г/моль.

Массу модификатора нитрата железа (III) ( $m_{Fe(NO_3)_3}$ , г), рассчитывают по формуле (4):

$$m_{Fe(NO_3)_3} = 0,007 \cdot 241,82 = 1,69, \quad (4)$$

где 241,862 – молярная масса модификатора нитрата железа (III) ( $M_{\text{модификатора}}$ ), г/моль;

Массовую концентрацию модификатора нитрата железа (III) (по железу) ( $C_{Fe}$ , г/дм<sup>3</sup>), рассчитывают по формуле (5):

$$C_{Fe} = \frac{1,69 \cdot M_{Me} \cdot 1000}{100 \cdot M_{\text{модификатора}}} = 3,9, \quad (5)$$

где 100 – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;  
1000 - коэффициент пересчета магния на 1 дм<sup>3</sup> раствора.

При отборе навески железа восстановленного, отличной от значения 0,40 г, массовую концентрацию модификатора нитрата железа (III) (по железу) ( $C_{Fe}$ , г/дм<sup>3</sup>), пересчитывают по формулам (3-5).

### **9.8.2 Приготовление раствора нитрата магния с массовой концентрацией 5,0 г/дм<sup>3</sup> (по магнию)**

На весах высокого класса точности (II) в стакане В-1-100 ТС берут навеску 5,26 г магния нитрата б-водного и растворяют примерно в 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу 2-100-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – не более 1 месяца при температуре (2-10) °С в пластиковой бутылки.

При отборе навески магния нитрата б-водного, отличной от значения 5,26 г, массовую концентрацию модификатора нитрата магния (по магнию) ( $C_{Mg}$ , г/дм<sup>3</sup>), рассчитывают по формуле (5)<sup>15</sup>.

### **9.8.3 Приготовление раствора, смешанного палладиево-магниевого химического модификатора**

Пипеткой 2-2-5 переносят 5,00 см<sup>3</sup> раствора нитрата магния (п. 9.8.2) с массовой концентрацией 5 г/дм<sup>3</sup> (по магнию) в мерную колбу 2-50-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. В эту же мерную колбу 2-50-2 пипеткой 2-2-5 добавляют 5,00 см<sup>3</sup> палладиевого матричного модификатора для графитовой печи ААС (каталожный номер 1.07289.0050, Merck<sup>16</sup>). Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – не более 1 месяца при температуре (2-10) °С в пластиковой бутылки.

### **9.8.4 Приготовление раствора вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму)**

На весах высокого класса точности (II) в стакане В-1-100 ТС берут навеску 19,91 г натрия вольфрамвокислого 2-водного и растворяют примерно в 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу 2-100-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – не более 1 месяца при температуре (2-10) °С в пластиковой бутылки.

При отборе навески натрия вольфрамвокислого 2-водного, отличной от значения 19,91 г, массовую концентрацию модификатора вольфрамата натрия (по вольфраму) ( $C_W$ , г/дм<sup>3</sup>), рассчитывают по формуле (5)<sup>17</sup>.

## **9.9 Подготовка спектрометра к работе**

Подготовку спектрометра проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации и настоящими методическими указаниями:

- устанавливают графитовую печь внутрь атомизатора;
- включают прибор (силовую и газовую линии);
- устанавливают источник света,

<sup>15</sup> Молярная масса магния,  $M_{Mg} = 24,305$  г/моль. Молярная масса нитрата магния б-ти водного,  $M_{Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 256,407$  г/моль.

<sup>16</sup> Допускается использовать раствор нитрата палладия с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> (по палладию) производства другой фирмы, например, фирмы Perkin Elmer, США.

<sup>17</sup> Молярная масса вольфрама,  $M_W = 183,85$  г/моль. Молярная масса вольфрамата натрия 2-х водного,  $M_{Na_2WO_4 \cdot 2H_2O} = 329,84$  г/моль.

- проводят настройку температурных и спектральных параметров<sup>18</sup>.

С целью устранения загрязнений новой графитовой кюветы кремнием перед началом измерений градуировочных растворов и анализируемых проб проводят ее отжиг по программе для данного элемента, добиваясь при этом снижения значения выходного сигнала прибора. Отжиг также рекомендуется проводить при переходе от анализа проб с высоким содержанием определяемого элемента к более чистым пробам.

При проведении измерений над атомизатором должна быть расположена вытяжная вентиляция для удаления отходящих паров и газов. Массовая концентрация вредных веществ в воздухе должна соответствовать требованиям, установленным в п.6.2.

Процедура установки и технического обслуживания спектрометра регламентируются в Руководстве по эксплуатации.

## **10 Устранение мешающего влияния матричных компонентов пробы**

Устранение мешающего влияния матричных компонентов пробы обобщено в концепции STPF (приложение Б, таблица Б.2).

### **10.1 Устранение физических помех**

Общая минерализация анализируемой пробы воды влияет на процесс ее распределения внутри графитовой печи. Растекание образца, дозируемого в центральную часть графитовой печи, приводит к ухудшению сходимости результатов, в том числе и вследствие изменения степени его возможного разбрызгивания по поверхности атомизатора на стадии сушки. Использование спектрометров с автоматическим дозатором растворов образцов (автосамплером) и графитовой трубкой с боковым подводом электропитания, печи поперечного нагрева (приложение Б, рисунки Б.1.1 – Б.1.2), обеспечивает наилучшую сходимость и воспроизводимость результатов определений. В трубчатой графитовой печи с поперечным нагревом происходит равномерное температурное распределение вдоль оси печи, это позволяет достичь на стадии атомизации условий, близких к изотермическим. Температурные градиенты и переиспарение на концах печи поперечного нагрева отсутствуют, аналит испаряется равномерно с поверхности графитовой трубки, улучшается чувствительность определения [2].

Вязкость анализируемой пробы воды влияет на процесс ее дозирования в графитовую печь, следовательно, состав градуировочных растворов должен достаточно близко соответствовать составу анализируемых проб. Аналитические сигналы от градуировочных

---

<sup>18</sup> Для каждого типа приборов оптимальные режимы измерений для элементов периодической системы, поддающихся анализу ЭТА-ААС, predetermined и могут быть использованы в качестве справочных при элементном анализе. Рабочие режимы измерений аналитов в исследуемых объектах подбирают экспериментально.

растворов кремния, приготовленных на воде и слабых растворах минеральных кислот (содержание кислоты составляет несколько процентов), практически не различаются. Различие в сигналах возникает и возрастает со смещением водородного показателя в воде в кислую среду в результате консервирования проб подкислением. Помехи, возникающие от кислотности воды устраняют измерением градуировочных растворов и анализируемых проб без подкисления.

## 10.2 Устранение химических помех

При определении кремния методом ЭТА-ААС имеют место химические помехи, т.к. материал атомизатора оказывает воздействие на степень атомизации аналита. Поверхность графитовой трубки сама по себе уже ведет к возникновению неспектральных помех, поскольку кремний взаимодействует с углеродом с образованием карбидов [2]. Возникновение карбида кремния приводит к существенному снижению аналитической чувствительности, появлению значительного «эффекта памяти», отчетливо наблюдаемое при последующем цикле атомизации без добавления образца (приложение Б, рисунок Б.2).

Эффект образования карбида кремния предотвращают созданием защитного покрытия из более тугоплавкого карбида<sup>19</sup> в точке дозирования пробы путем внесения на платформу печи раствора вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму) и прокалики печи с образованием карбидного покрытия.

Температурно-временная программа и инструментальные параметры нанесения вольфрамового модификатора на платформу печи представлены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Температурно-временная программа и инструментальные параметры, используемые для нанесения раствора вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму) на платформу печи при работе с атомно-абсорбционным спектрометром модели contrAA® 700, «Analytik Jena AG», Йена, Германия

Температурно-временная программа				
Шаг	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Время выдержки, с	Поток аргона
Сушка	3 стадии			
	90	5	40	Max
	110	1	40	Max
	130	1	40	Max
Пиролиз	3 стадии			
	350	50	20	Max
	1900	300	10	Max
	1900	0	5	Stop
Атомизация	1 стадия			
	2700	1500	3	Stop

<sup>19</sup> Карбид кремния не плавится, но способен сублимировать при температурах свыше 1700 °С. Температура плавления карбида вольфрама:  $T_{пл. (W-C)} = 2780$  °С.

Чистка (отжиг печи)	1 стадия			
	2800	500	4	Max
Число циклов нанесения перманентного модификатора	5 циклов			
«Холостая» проба	(3-5) раз отжиг по программе для данного элемента			
Техническое обслуживание спектрометра	Очистка окон печи (при необходимости)			
Инструментальные параметры				
Длина волны	251,611 nm			
Ширина щели	Настраивается автоматически в соответствии с параметрами, хранящимися в памяти прибора			
Источник света	Ксеноновая короткодуговая лампа с УФ-дугой с режимом «hot spot»			
Ток лампы	13 mA			
Печь поперечного нагрева	Печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием			
Объем модификатора	20µl			

Формирование покрытия из карбида вольфрама создает благоприятные условия для испарения анализируемой пробы воды. Сухой остаток формируется без закипания жидкости с равномерным ее испарением и стягиванием вещества в центральную часть графитовой печи. В ходе термической обработки вольфрамом натрия в графитовой печи формируется «островная» структура металлических частиц на графитовой поверхности (приложение Б, рисунки Б.3.1 – Б.3.3). В таких условиях при высыхании капли от дозированной пробы воды формирование точечной локализации сухого остатка не наблюдается, атомы кремния полностью окружены атомами вольфрама [3].

Применение химических модификаторов при определении кремния в воде является неотъемлемой составляющей ЭТА-ААС, т.к. позволяет удержать его на поверхности атомизатора до высоких температур стадии пиролиза и отделить от матрицы пробы, что особенно важно для сложных матриц минеральных вод.

Термическая стабилизация кремния в графитовой печи достигается в присутствии смешанного палладиево-магниевого модификатора в нитратной форме. Смешанный

палладиево-магниевый модификатор относится к неорганическим химическим модификаторам металлического и оксидного типа, т.к. палладий, используемый в виде нитрата палладия, при максимальной температуре термостабилизации в графитовой печи (более 1200 °С) существует в виде элементарного металла, а магний, используемый в солевой форме нитрата – в виде оксида магния.

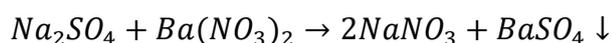
Анализируемая вода с палладиево-магниевым модификатором в графитовой печи образует две зоны «толстого» слоя пробы: зона химического взаимодействия с поверхностью атомизатора (нижняя зона) и зона, не контактирующая с ней (верхняя зона) (приложение Б, рисунок Б.4). Для термостабилизации кремния в верхней зоне слоя пробы необходим химический модификатор в виде нитрата магния, который образует индивидуальное соединение с оксидной формой определяемого элемента и сам присутствует в форме оксида магния. В результате взаимодействия оксидов образуется конденсированный раствор оксидного типа. В нижней зоне слоя пробы протекает процесс восстановления аналита до элементарного кремния. Для термостабилизации кремния в данной зоне необходим химический модификатор в виде нитрата палладия, который образует индивидуальное соединение с элементарной формой аналита и сам находится в элементарной форме для более эффективного образования конденсированного раствора металлического типа. Следовательно, для термической стабилизации кремния в двух зонах «толстого» слоя пробы, снижения его потерь и увеличения чувствительности измерений используют смешанный палладиево-магниевый модификатор.

Неорганические формы кремния при использовании химического модификатора металлического и оксидного типа не влияют на температуру стадии пиролиза [2].

Измерению массовой концентрации кремния мешают сульфат-ионы, это связано с «отравлением» модификатора на основе палладия (II) в результате его перехода в сульфид уже при температуре 860 °С [4].

Данная особенность приводит к возникновению сильного фонового поглощения (приложение Б, рисунок Б.5.1).

Влияние сульфат-ионов устраняют 10 %-ным раствором нитрата бария, например:



Определение аналита проводят в фильтрате.

Нитрат бария позволяет устранить контакт между химическим модификатором металлического типа (палладием) и влияющим компонентом матрицы, сульфатами (приложение Б, рисунок Б.5.2).

При определении кремния в хлоридных матрицах (например, минеральные воды) очень сильные помехи на стадии атомизации оказывает высокое содержание матричных хлоридных ионов. Это связано с тем, что присутствующие в этих типах проб хлориды щелочных и щелочно-земельных элементов имеют высокие температуры кипения [2]:

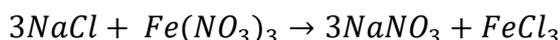
$$T_{\text{кип. BaCl}_2} = 1560 \text{ }^\circ\text{C}; T_{\text{кип. CaCl}_2} = 1600 \text{ }^\circ\text{C}; T_{\text{кип. LiCl}} = 1380 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$T_{\text{кип. MgCl}_2} = 1412 \text{ }^\circ\text{C}; T_{\text{кип. NaCl}} = 1465 \text{ }^\circ\text{C}; T_{\text{кип. SrCl}_2} = 2030 \text{ }^\circ\text{C}$$

и поэтому хлор не может быть отогнан из пробы на стадии пиролиза при определении кремния, т.к. аналит имеет меньшую температуру этой стадии<sup>20</sup>.

Следовательно, требуется дополнительная химическая обработка такой сложной матрицы.

Добавление избытка нитрата железа [5] приводит к замещению хлоридных ионов нитратными ионами при проведении стадии высушивания раствора пробы и низкотемпературному удалению хлорид-ионов в виде хлорида железа (или гидрохлорида) на стадии пиролиза, например:



При таком способе химической модификации происходит изменение летучести матрицы, поскольку температура разложения  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  составляет 50 °С, температура кипения  $\text{FeCl}_3$  – 106 °С, а температуры разложения нитратов вышеуказанных элементов – от 380 до 600 °С [2]. При реализации такого способа модификации наблюдается значительное снижение фонового поглощения, обусловленное матричными хлоридами, уменьшение потерь кремния в виде хлоридов ( $T_{\text{кип. SiCl}_4} = 57,7 \text{ }^\circ\text{C}$ ), увеличение аналитического сигнала. Нитрат железа не смещает температуры пиролиза и атомизации.

При анализе кремния в воде (в т.ч. со сложными матрицами: сточные воды, морская вода, минеральная вода) совместное применение перманентного вольфрамового модификатора, смешанного химического палладиево-магниевого модификатора (Pd/Mg) и нитрата железа (III) позволяет повысить температуру стадии пиролиза на 650 °С в сравнении с системой введения смешанного модификатора Pd/Mg, рекомендуемого производителем спектрометра модели contrAA® 700, при атомизации в поперечно нагреваемой печи (приложение Б, рисунок Б.6). При этом свойства перманентного модификатора сохраняются свыше 300 циклов измерений при использовании температуры отжига печи 2800 °С.

### 10.3 Устранение спектральных помех

<sup>20</sup> Температура стадии пиролиза, рекомендуемая производителем спектрометра модели contrAA® 700 с использованием палладиево-магниевого модификатора, 1200 °С.

При анализе проб воды со сложными матрицами наблюдаются спектральные помехи. Спектральные помехи проявляются в том, что в результирующий сигнал поглощения на резонансной линии кремния при  $\lambda = 251,611$  nm могут вносить свой вклад абсорбция или эмиссия молекул, радикалов или атомов других, неопределяемых, элементов. В приложении Б, на рисунке Б.7 и в таблице Б.1 приведены наблюдаемые экспериментально возможные селективные спектральные помехи при определении кремния методом ЭТА-ААС.

Использование спектральных приборов высокого разрешения, применение коррекции фонового поглощения, сочетание однократной обработки перманентным модификатором и введением в графитовую печь химических модификаторов (п.10.2), температурно-временная программа позволяют минимизировать возможность проявления спектральных помех. Температурно-временная программа и инструментальные параметры определения кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде представлены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5 – Температурно-временная программа и инструментальные параметры, используемые для определения кремния, содержащегося в его растворенных формах, методом ЭТА-ААС с использованием атомно-абсорбционного спектрометра модели contrAA® 700, «Analytik Jena AG», Йена, Германия

Температурно-временная программа				
Шаг	Температура, °C	Скорость нагрева, °C/c	Время выдержки, с	Поток аргона
Сушка	3 стадии			
	80	6	20	Max
	90	3	20	Max
	110	5	10	Max
Пиролиз	3 стадии			
	350	50	20	Max
	1900	300	10	Max
	1900	0	5	Stop
Атомизация	1 стадия			
	2650	1500	3	Stop
Чистка (отжиг печи)	1 стадия			
	2800	500	4	Max
Инструментальные параметры				
Длина волны	251,611 nm			
Ширина щели	Настраивается автоматически в соответствии с параметрами, хранящимися в памяти прибора			
Источник света	Ксеноновая короткодуговая лампа с УФ-дугой с режимом «hot spot»			
Ток лампы	13 mA			
Печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием	Обработка поверхности печи перманентным модификатором (п. 10.2, таблица 4)			
Объем химического модификатора нитрата железа	5µl			
Объем анализируемой пробы воды	20µl			
Объем смешанного химического модификатора (Pd/Mg)	5µl			
Режим считывания	Площадь пика / 3 pixel пика			

The graph, titled 'Steps', plots Temperature [°C] against Time [s]. The temperature profile is as follows:

Time [s]	Temperature [°C]
0 - 175	~100
175 - 190	~200
190 - 200	~1900
200 - 225	~2650

A red vertical bar at the end of the graph is labeled 'RUB'.

## 11. Введение химических модификаторов в графитовую печь

Модифицирование поверхности графитовой печи перманентным модификатором, карбидом вольфрама, проводят путем ее предварительной обработки раствором вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму).

Температурно-временная программа и инструментальные параметры нанесения вольфрамового модификатора на платформу печи представлены в п. 10.2.

Химические модификаторы, в виде нитратов железа, палладия и магния добавляют к анализируемой пробе непосредственно в графитовой печи, используя программное обеспечение спектрометра. Последовательность ввода пробы и химических модификаторов представлена на рисунке 1.

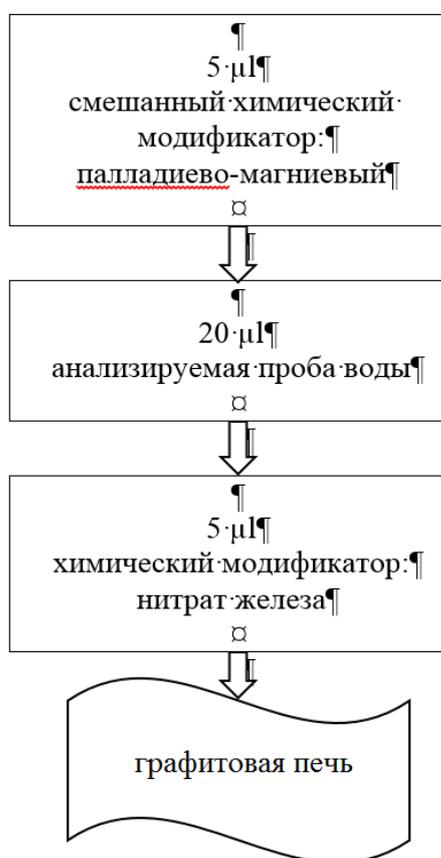


Рисунок 1 – Автоматическая подача пробы и химических модификаторов в систему

Во избежание возможных загрязнений отдельных растворов друг другом при такой последовательности засасывания растворов используют прием отбора в носик дозатора только одного раствора, промывки носика дозатора растворителем (дистиллированной водой), переход к дозированию следующего раствора и введения их в графитовую печь.

## 12 Установление градуировочной характеристики

Градуировочные растворы кремния, используемые для построения градуировочной характеристики, готовят в соответствии с п. 9.7.3.

Градуировочные растворы последовательно вводят в графитовую печь, поверхность которой обработана перманентным модификатором (раствором вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму) (п. 10.2)) и измеряют значение интегральной абсорбции в режиме считывания сигнала: площадь пика / 3 pixel пика.

Объем дозирования, последовательность ввода пробы и химических модификаторов установлены в п. 11 (рисунок 1).

Градуировочные растворы измеряют в порядке возрастания массовой концентрации кремния.

При помощи программного обеспечения к прибору устанавливают градуировочную характеристику, выражающую зависимость интегральной абсорбции от массовой концентрации элемента.

Проверяют приемлемость градуировочной характеристики, используя коэффициент корреляции  $R^2$ , он должен быть не менее 0,99.

Градуировочные характеристики устанавливают перед измерением массовой концентрации кремния в анализируемых пробах, а также после замены графитовой печи или спектральной лампы.

## 13 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют не менее чем через каждые 20 анализируемых подряд проб воды. С этой целью измеряют массовую концентрацию элемента в контрольном растворе. Рекомендуется использовать контрольный раствор, в котором массовая концентрация кремния близка к значениям массовой концентрации кремния в анализируемых пробах. Контрольный раствор готовят аналогично градуировочным растворам.

Измеряют интегральную абсорбцию кремния в контрольном растворе как при анализе проб (п. 15) и, используя градуировочную характеристику, вычисляют его массовую концентрацию в контрольном растворе,  $C_{Si(IV)}$ , мг/дм<sup>3</sup> (п. 16).

Градуировочная характеристика признается стабильной, если выполняется условие (6):

$$|C - C_{Si(IV)}| \leq \delta_n \cdot C \cdot 0,01, \quad (6)$$

где  $C$  – действительное значение массовой концентрации кремния в контрольном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{Si(IV)}$  – результат контрольного измерения массовой концентрации кремния в этом же контрольном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$\delta_l$  – показатель точности (п. 2.2), соответствующий значению  $C$  контрольного раствора, %;

0,01 – коэффициент пересчета разности концентраций кремния на мг/дм<sup>3</sup>.

В случае невыполнения условия (6) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению. Если условие стабильности не выполняется при повторном измерении контрольного раствора, то устанавливают новую градуировочную характеристику.

При использовании программного обеспечения атомно-абсорбционного спектрометра проводят проверку линейности градуировочной характеристики по коэффициенту корреляции  $R^2$  (п. 12).

#### **14 Отбор и хранение проб воды**

Отбор проб для определения кремния производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861.

Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

Пробы помещают в пластиковую посуду. Кремний является биохимически нестойким компонентом, поэтому анализ должен быть проведен как можно быстрее после отбора.

Определение кремния проводят в фильтрате. Для этого, анализируемые пробы воды непосредственно после их отбора фильтруют через бумагу фильтровальную лабораторную ФБ-II («синяя лента»), отбрасывая первую порцию фильтрата.

Пробы хранят в холодильнике при температуре от 2°C до 5°C не более 5 суток. Более длительное хранение (до 3 месяцев) возможно при замораживании проб при температуре минус 20°C. Замороженные пробы после размораживания должны до анализа не менее 10 часов находиться при комнатной температуре.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 250 см<sup>3</sup>.

Подкисление проб с целью консервации недопустимо.

#### **15 Выполнение измерений**

Пипеткой 2-2-5 отбирают 5,00 см<sup>3</sup> фильтрата и переносят его в полипропиленовую пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup>. К фильтрату пипеткой 1-1-2-5 прибавляют 0,50 см<sup>3</sup> 10%-го раствора нитрата бария. Пробирку закрывают винтовой крышкой и тщательно

перемешивают, образовавшийся в ней осадок (взвесь) фильтруют через шприцевой фильтр Esonofltr Nylн с диаметром пор 0,45μm.

Фильтрация может быть заменена центрифугированием.

Одновременно аналогичным образом подготавливают холостую пробу, заменяя пробу анализируемой воды на такой же объем дистиллированной воды.

Фильтрат (либо надосадочную жидкость) помещают в виалу вместимостью 1,5 см<sup>3</sup> из полистирола. При помощи автосамплера дозируют аликвоту пробы в графитовую печь прибора и нагревают в соответствии с температурной программой, которая включает следующие стадии: сушку, пиролиз (озоление), атомизацию и очистку кюветы (отжиг) (п.10.3, таблица 6).

Объем дозирования, последовательность ввода пробы и химических модификаторов установлены в п. 11 (рисунок 1).

По результатам каждого ввода регистрируют значение интегральной абсорбции в режиме считывания сигнала: площадь пика / 3 pixel пика. Значения массовой концентрации кремния, полученные по значениям интегральной абсорбции, должны быть в пределах диапазона градуировочной характеристики прибора (п. 9.7.3 и п. 12).

Если измеренное значение массовой концентрации кремния превышает верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики, то фильтрат (либо надосадочную жидкость) разбавляют дистиллированной водой и сразу же проводят измерения.

При необходимости определения более высоких концентраций кремния пробу разбавляют не более чем в 100 раз.

Выполнение измерений массовой концентрации кремния в анализируемых пробах воды проводят в двух параллелях.

## 16 Обработка результатов измерений

При обработке результатов измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его растворенных формах, в анализируемой пробе воды следует учитывать разбавление пробы.

Массовую концентрацию кремния ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>) в единичной пробе рассчитывают по формуле (7):

$$X = (C_{Si(IV)} - C_{хол.}) \cdot \eta, \quad (7)$$

где  $C_{Si(IV)}$  –массовая концентрация кремния в анализируемой пробе воды, установленная по градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{хол.}$  - массовая концентрация кремния в холостой пробе установленная по

градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup>;

$\eta$  – кратность разбавления.

Если разбавление не проводят, то принимают, что:

$$X = (C_{Si(IV)} - C_{хол.}), \quad (8)$$

## 17 Оформление результатов измерений

Результат измерений по настоящей методике в документах, предусматривающих ее использование, представляют в виде:

$$(X_{ср.} \pm \Delta_{л}) \text{ мг/дм}^3, (P = 0,95); \quad (9)$$

где  $X_{ср.}$  – среднее арифметическое значение двух параллельных результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости  $g_n$ , при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с п. 18.2;

$\Delta_{л}$  – значение абсолютной погрешности, мг/дм<sup>3</sup>, рассчитанное по формуле (10):

$$\Delta_{л} = \delta_{л} \cdot X_{ср.} \cdot 0,01, \quad (10)$$

$\delta_{л}$  – показатель точности (п. 2.2), %;

0,01 – коэффициент пересчета погрешности на мг/дм<sup>3</sup>.

Численные значения результатов измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики абсолютной погрешности, которые не должны содержать более двух значащих цифр.

## 18 Контроль точности результатов измерений

### 18.1 Общие положения

Контроль точности результатов измерений, проводимых по настоящей методике, осуществляют путем поверки применяемых средств измерений, калибровки применяемого испытательного оборудования, а также путём проведения оперативного контроля процедуры измерений для контроля точности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля точности результатов выполняемых измерений

регламентируют в Руководстве по качеству аккредитованной лаборатории (центра).

## 18.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости при проведении контрольной процедуры

Алгоритм оперативного контроля повторяемости при проведении контрольной процедуры осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу анализируемой воды делят на две части и выполняют измерения в соответствии с п. (14 – 15).

Результат контрольной процедуры  $r_k$ , мг/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формуле (11):

$$r_k = X_1 - X_2, \quad (11)$$

где  $X_1, X_2$  - результаты единичных измерений (параллельных определений) массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>.

Предел повторяемости  $r_n$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле (12):

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r \cdot X_{\text{ср.}} \cdot 0,01, \quad (12)$$

где 2,77 - коэффициент, зависящий от числа контрольных определений ( $n=2$ ) и доверительной вероятности  $P=0,95$ ;

$\sigma_r$  - показатель повторяемости, % (п. 2.2);

$X_{\text{ср.}}$  - результат измерений – среднеарифметическое значение двух результатов параллельных измерений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

0,01 - коэффициент пересчета предела повторяемости на мг/дм<sup>3</sup>.

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию (13):

$$|r_k| \leq r_n. \quad (13)$$

При несоблюдении условия (13) выполняют еще два параллельных определения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным из четырех результатов с нормативом контроля – критическим диапазоном (14):

$$CR_{0,95}(4) = 3,63 \cdot \sigma_r \cdot X'_{\text{ср.}} \cdot 0,01, \quad (14)$$

где 3,63 - коэффициент, зависящий от числа контрольных определений ( $n=4$ ) и

доверительной вероятности  $P=0,95$ ;

$\sigma_r$  - показатель повторяемости, % (п. 2.2);

$X'_{cp.}$  - результат измерений – среднеарифметическое значение четырёх результатов измерений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

0,01 - коэффициент пересчета  $CR_{0,95}(4)$  на мг/дм<sup>3</sup>.

Результат контрольной процедуры в этом случае должен удовлетворять условию (15):

$$X_{max} - X_{min} \leq CR_{0,95}(4) \quad (15)$$

В случае несоблюдения условия (15) поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

### 18.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация кремния в анализируемой пробе воды превышает величину концентрации, соответствующую нижнему пределу диапазона измерений массовой концентрации не менее чем в два раза (чтобы при разбавлении пробы не получить значение массовой концентрации меньше, чем нижняя граница диапазона измерений определяемого компонента). В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно п. 18.4.

Для введения добавок используют ГСО 8934 массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия (п. 5)<sup>21</sup>.

Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K_n$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$ , мг/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формуле (16):

$$K_k = X'_{cp.} // + (\eta - 1) \cdot X'_{cp.} - X_{cp.} - C_d, \quad (16)$$

где  $X_{cp.} //$  – результат контрольного измерения – среднеарифметическое значение

<sup>21</sup> При отсутствии ГСО 8934 допускается использовать раствор, приготовленный из силиката натрия (каталожный номер 307815, Sigma-Aldrich) или из кремния диоксида по ГОСТ 9428.

результатов параллельных определений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, разбавленной в  $\eta$  раз, с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{cp}'$  – результат контрольного измерения – среднеарифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, разбавленной в  $\eta$  раз, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{cp}$  – результат измерений – среднеарифметическое значение результатов параллельных контрольных измерений массовой концентрации кремния в исходной анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_d$  – массовая концентрация добавки, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K_n$ , рассчитывают по формуле (17):

$$K_n = \sqrt{\Delta_{лX_{cp}}'^2 + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{лX_{cp}}^2 + \Delta_{лX_{cp}}^2}, \quad (17)$$

где  $\Delta_{лX_{cp}}''$  – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в разбавленной пробе с добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{лX_{cp}}'$  – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в разбавленной пробе, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{лX_{cp}}$  – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в исходной пробе, мг/дм<sup>3</sup>.

Значения характеристик абсолютной погрешности результатов измерений рассчитывают по формуле (10).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию (18):

$$|K_k| \leq K_n, \quad (18)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (18) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (18) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

#### **18.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок**

Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры  $K_k$  с нормативом контроля  $K_n$ .

Результат контрольной процедуры  $K_k$ , мг/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формуле (19):

$$K_k = X_{\text{ср.}}^{///} - X_{\text{ср.}} - C_d, \quad (19)$$

где  $X_{\text{ср.}}^{///}$  – среднее арифметическое результатов контрольных параллельных измерений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{\text{ср.}}$  – результат измерений – среднеарифметическое значение результатов параллельных контрольных измерений массовой концентрации кремния в исходной анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_d$  – массовая концентрация добавки, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля погрешности  $K_n$ , рассчитывают по формуле (20):

$$K_n = \sqrt{\Delta_{\text{л}X_{\text{ср.}}^{///}}^2 + \Delta_{\text{л}X_{\text{ср.}}}^2}, \quad (20)$$

где  $\Delta_{\text{л}X_{\text{ср.}}^{///}}$  – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в пробе с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{\text{л}X_{\text{ср.}}}$  – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в исходной пробе, мг/дм<sup>3</sup>.

Значения характеристик абсолютной погрешности результатов измерений рассчитывают по формуле (10).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию (18), процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (18) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (18) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### **18.5 Алгоритм оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности при проведении контрольной процедуры**

Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют для результатов измерений, полученных в соответствии с методикой в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные исполнители, и (или) разное время, и (или) разные наборы средств измерений и т. д.). В качестве образцов для контроля используют анализируемые пробы воды: отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерения в условиях внутрилабораторной прецизионности в соответствии с п. (14 – 15).

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении следующего условия (21):

$$|X_{\text{ср.1}} - X_{\text{ср.2}}| \leq R_{\text{л}}, \quad (21)$$

где  $X_{\text{ср.1}}$  и  $X_{\text{ср.2}}$  – результаты измерений массовой концентрации кремния в образцах для контроля, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/дм<sup>3</sup>;

$R_{\text{л}}$  – абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/дм<sup>3</sup>.

Абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности ( $R_{\text{л}}$ , мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле (22):

$$R_{\text{л}} = 2,77 \cdot \sigma_{\text{Рл}} \cdot X_{\text{ср.}} \cdot 0,01, \quad (22)$$

где 2,77 - коэффициент, зависящий от числа контрольных определений ( $n=2$ ) и доверительной вероятности  $P=0,95$ ;

$X_{\text{ср}}$  - среднее арифметическое значение контрольных результатов измерений массовой концентрации кремния в образцах для контроля ( $X_{\text{ср.1}}$  и  $X_{\text{ср.2}}$ ), мг/дм<sup>3</sup>;

$\sigma_{\text{Рл}}$  - показатель внутрилабораторной прецизионности (п. 2.2), %;

0,01 – коэффициент пересчета  $R_{\text{л}}$  на мг/дм<sup>3</sup>.

При выполнении условия (21) говорят об удовлетворительной внутрилабораторной прецизионности результатов измерений.

При превышении предела внутрилабораторной прецизионности анализ повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

**Литература**

- 1 Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 428 с.
- 2 Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 782 с.
- 3 Бурылин М.Ю., Темердашев З.А. Перманентные химические модификаторы в практике электротермического атомно-абсорбционного спектроскопического анализа (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. № 2. С. 16 – 23.
- 4 Алемасова А.С., Сархил М.Р. Новый модификатор при электротермическом атомно-абсорбционном определении кадмия в суспензиях и высокосолевых растворах / Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. 2016. № 3. С.7 – 12.
- 5 Потапова В.Г., Гребенюк Н.Н., Бланк А.Б. Атомно-абсорбционное электротермическое определение кремния в монокристаллах на основе галогенидов щелочных металлов / Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53. № 8. С. 875 – 878.

**Приложение А**  
(справочное)

Т а б л и ц а А.1 – Содержание диоксида кремния в составе стекол некоторых марок [1]

Марка стекла	Содержание кремния диоксида, % (массовая доля)
Йена G 20	76,0
Дюран 50	80,5
Пирекс	81,0
Викор	95-96
Викор № 23	68,4
Викор № 29	68,6
Викор № 846	74,0
Дюборакс	65,7
Нейтральное	72,4
Термометрическое № 59	72,0
Термометрическое № 16	67,3
Водомерное для низких рабочих давлений	75,5
Водомерное для высоких рабочих давлений	81,0
Симакс	80,0
Сиал	75,0
Неутрал	70,2
Палекс	70,0
Супермакс	55,3
Щелочное лантановое стекло	62,0
Нейтральное безборное стекло	55,0



Рисунок А.1 – Просушка стеклянной лабораторной посуды

**Приложение Б**  
(справочное)



Рисунок Б.1.1 – Графитовый коммерческий электротермический атомизатор: печь Массманна поперечного нагрева с интегральной платформой для спектрометра атомно-абсорбционного модели contrAA® 700, «Analitik Jena AG», Йена, Германия (вид сверху)



Рисунок Б.1.2 – Графитовый коммерческий электротермический атомизатор: печь Массманна поперечного нагрева с интегральной платформой для спектрометра атомно-абсорбционного модели contrAA® 700, «Analitik Jena AG», Йена, Германия (вид сбоку)

Продолжение  
приложения Б

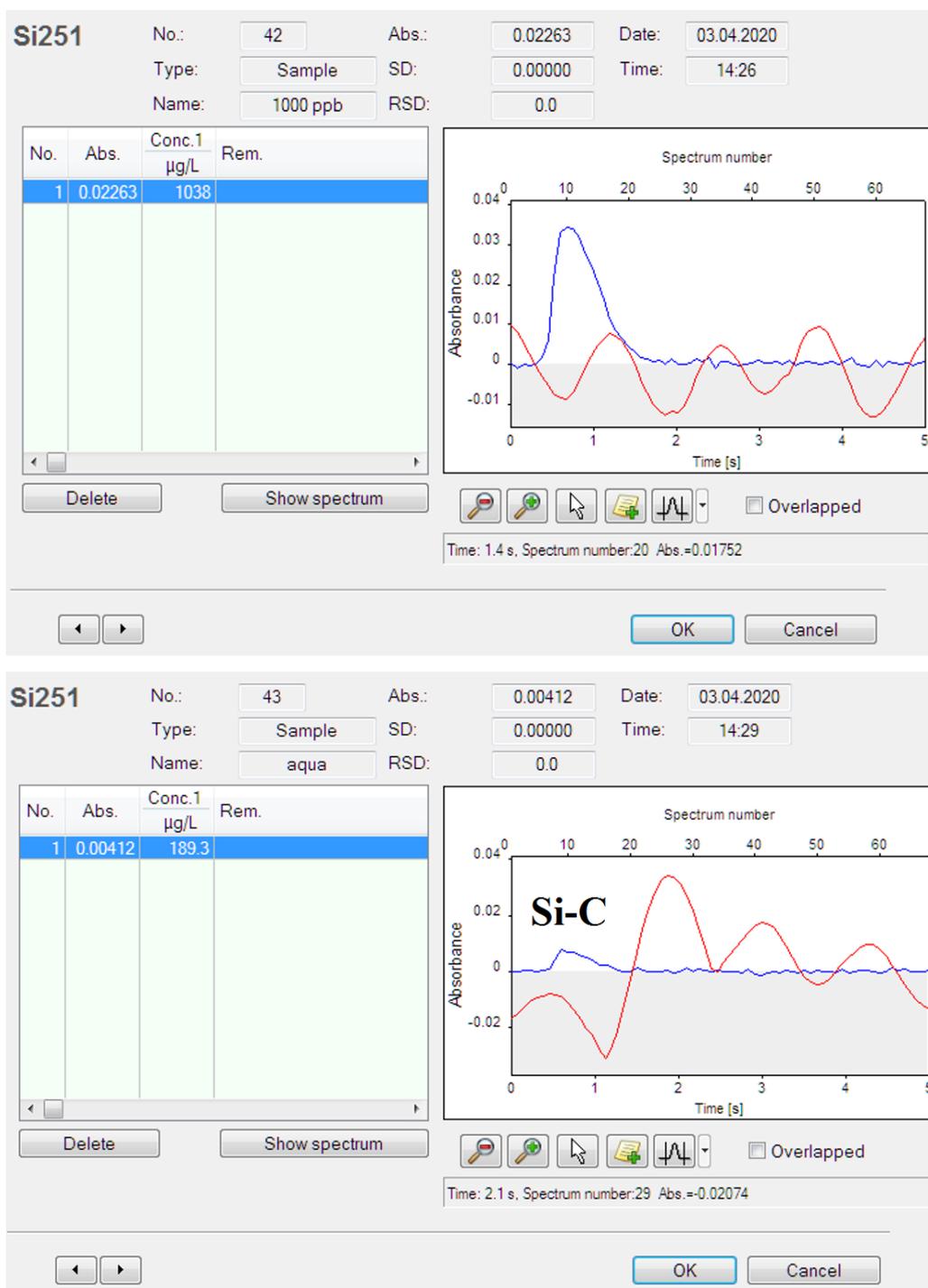


Рисунок Б.2 – Взаимодействие кремния с углеродом графитовой трубки:  
«эффект памяти»

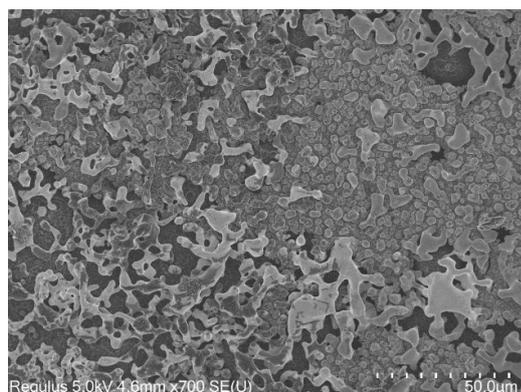


Рисунок Б.3.1 - Фотография с изображением металлических частиц вольфрама с разрешением 50  $\mu\text{m}$  на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфрамом натрия. Сканирующая электронная микроскопия<sup>22</sup>

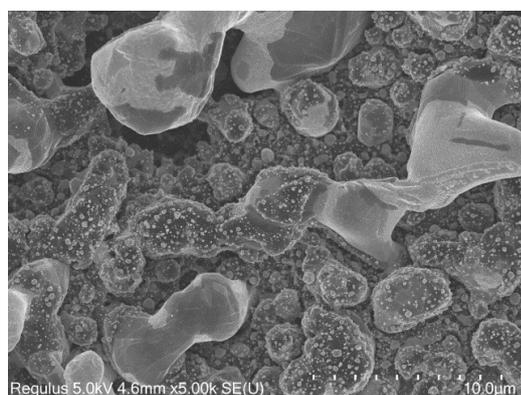


Рисунок Б.3.2 - Фотография с изображением металлических частиц вольфрама с разрешением 10  $\mu\text{m}$  на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфрамом натрия. Сканирующая электронная микроскопия



Рисунок Б.3.3 - Фотография с изображением металлических частиц вольфрама с разрешением 2  $\mu\text{m}$  на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфрамом натрия. Сканирующая электронная микроскопия

---

<sup>22</sup> Сканирующий электронный микроскоп HITACHI Regulus SU8220

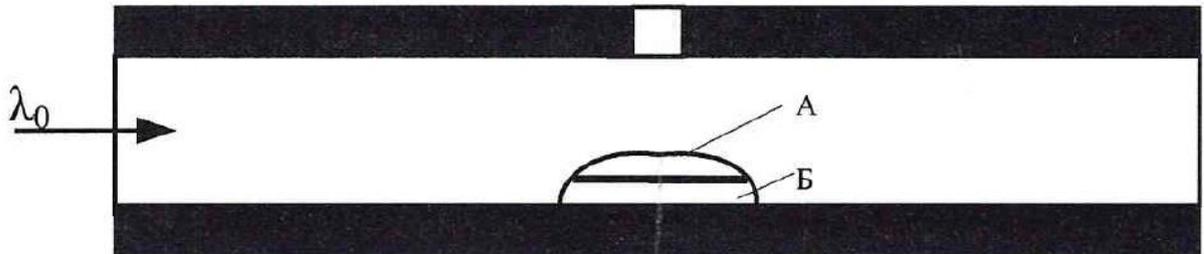


Рисунок Б.4 – Модельные представления «толстого» слоя пробы в графитовой печи:

А и Б – зоны слоя пробы, не контактирующие и контактирующие с материалом поверхности атомизатора,  $\lambda_0$  – поток излучения от селективного источника света

Продолжение  
приложения Б

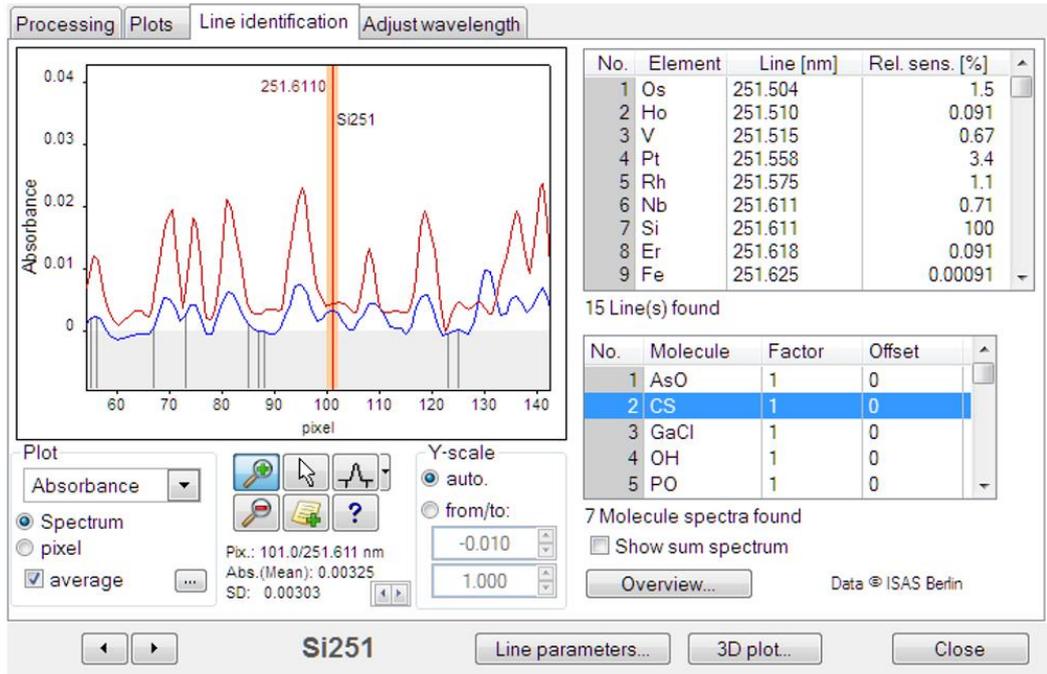


Рисунок Б.5.1 – Матричные помехи при определении кремния в воде с сульфатной матрицей методом ЭТА-ААС

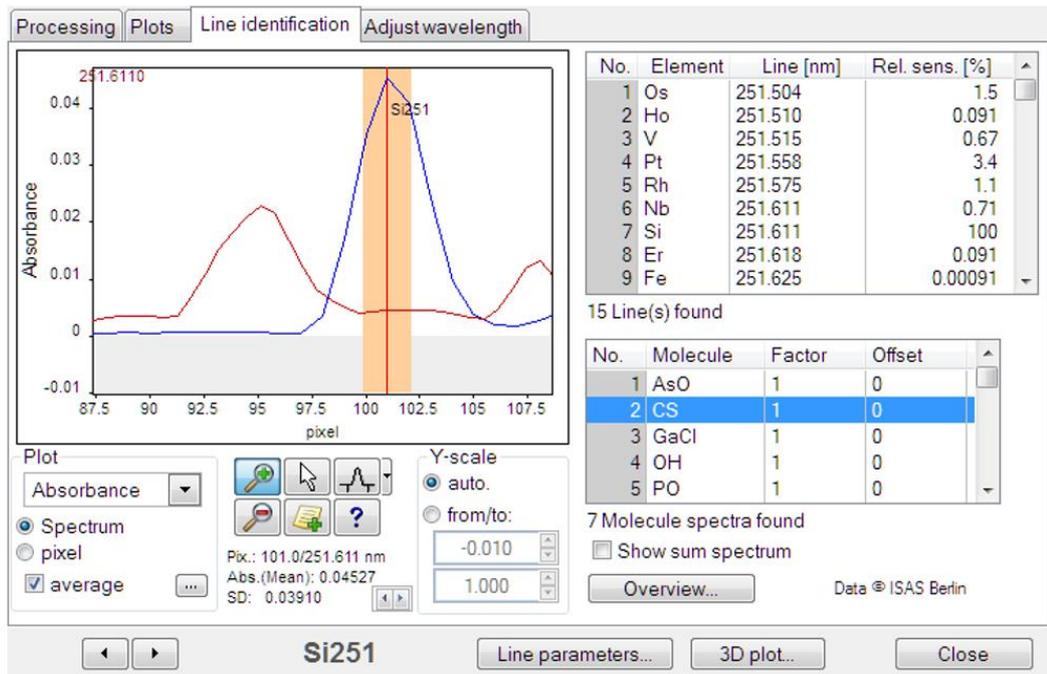


Рисунок Б.5.2 – ЭТА-АА спектр поглощение кремния в воде с сульфатной матрицей после обработки пробы нитратом бария

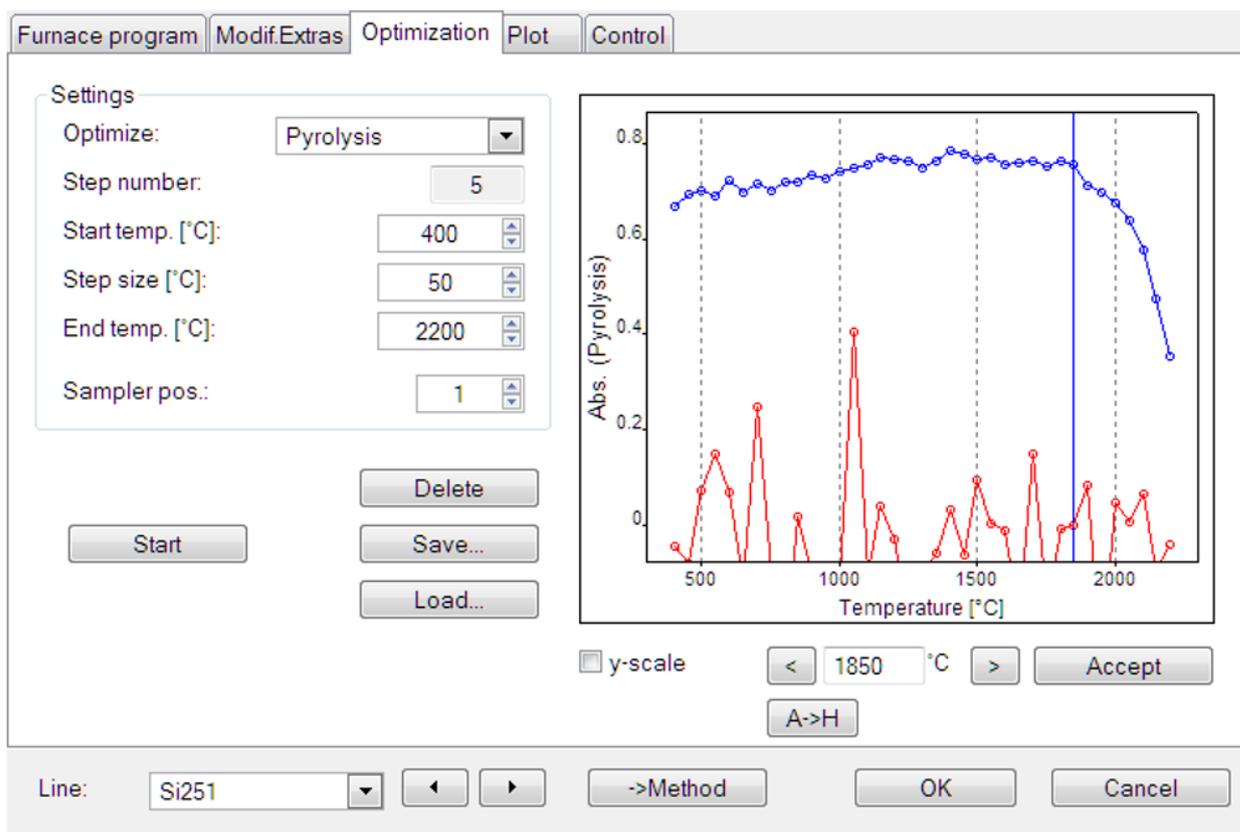


Рисунок Б.6 – Нормированная кривая пиролиза для водного раствора кремния с сульфатной и хлоридной матрицами в присутствии вольфрама, палладия, магния и железа в качестве химических модификаторов. Дозировка Si, нг: 10. Химические формы палладия, магния и железа – нитраты. Химическая форма вольфрама – вольфрамат

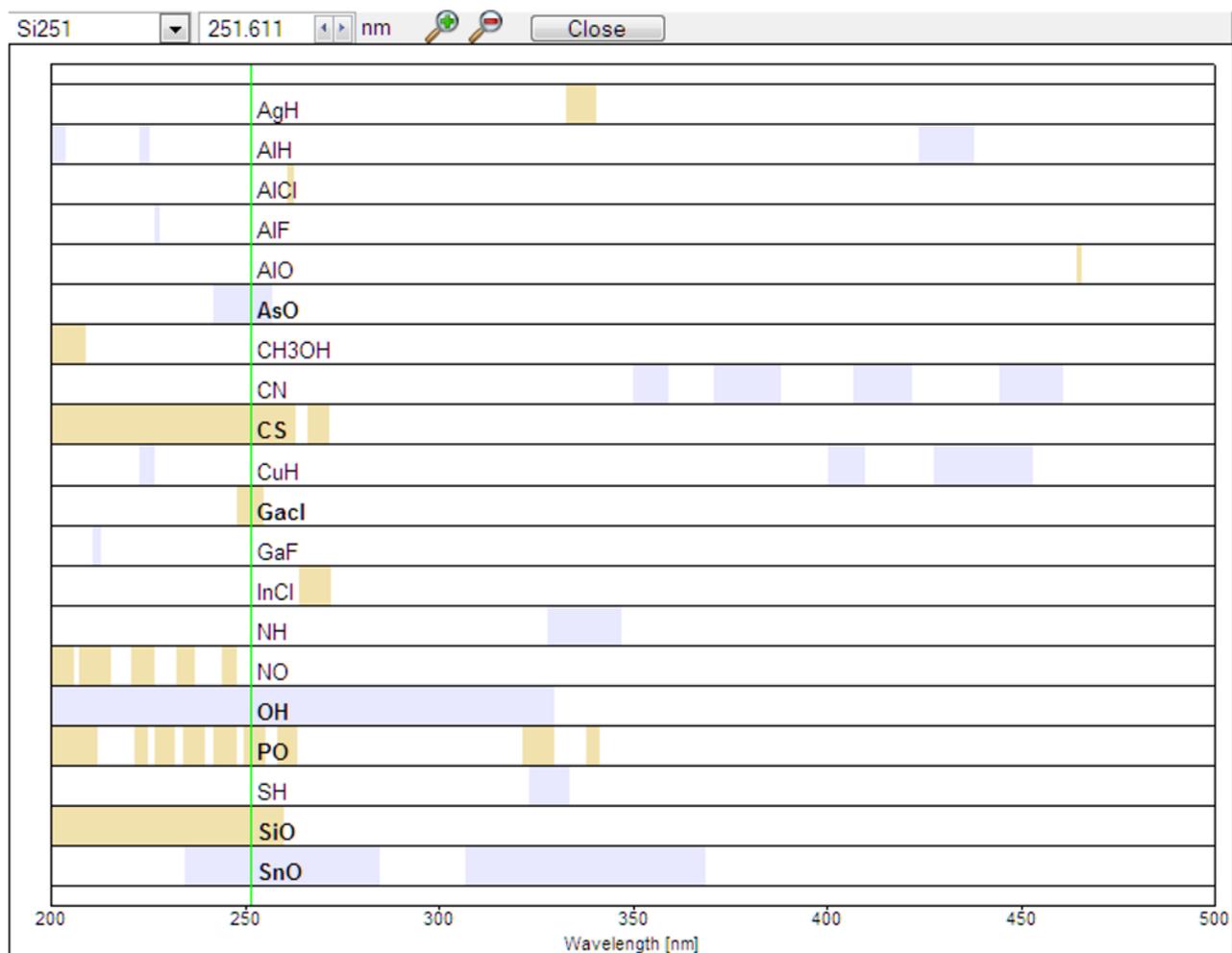


Рисунок Б.7 – Наблюдаемые экспериментально возможные селективные спектральные помехи при определении кремния методом ЭТА-ААС

Т а б л и ц а Б.1 – Наблюдаемые экспериментально возможные селективные спектральные помехи при определении кремния методом ЭТА-ААС

Вид спектральных наложений	Аналит		Мешающий элемент	
	Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Наблюдаемые экспериментально	Si	251,611	Os	251,504
			Ho	251,510
			V	251,515
			Pt	251,558
			Rh	251,575
			Nh	251,611
			Er	251,618
			Fe	251,625
			Fe	251,657
			Cr	251,692
			Fe	251,712
			V	251,714
			V	251,750
			Cr	251,758
			Мешающие молекулярные соединения	
			AsO	
			CS	
			GaCl	
			OH	
PO				
SiO				
SnO				

Т а б л и ц а Б.2 – Применение концепции STPF при определении кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде методом ЭТА-ААС

Определение кремния, содержащегося в его растворенных формах, в воде методом ЭТА-ААС с использованием спектрометра атомно-абсорбционного модели contrAA® 700, «Analytik Jena AG», Йена, Германия	
Концепция STPF	Мероприятия
Использование рекомендуемой ширины щели монохроматора	Настраивается автоматически в соответствии с параметрами, хранящимися в памяти прибора
Применение печи с пиропокрытием	Использовать печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием
Проведение атомизации кремния с платформы	
Применение графитовых печей с поперечным нагревом	
Использование карбидного покрытия	Предварительно обрабатывать поверхность графитовой печи перманентным модификатором: вольфрамом. Химическая форма вольфрама – вольфрамат. Дозировка W, нг: 16725.
Проведение предварительного химического разделения компонентов пробы	Устранить «отравление» модификатора на основе палладия (II) сульфат-ионами предварительным их осаждением нитратом бария
Использование химической модификации	Вводить в графитовую печь: 1) химический модификатор для устранения спектральных помех, вызванных хлорид-ионами: нитрат железа; 2) смешанный химический модификатор для стабилизации кремния в двух зонах «толстого» слоя пробы: Pd/Mg. Химические формы палладия, магния – нитраты. Дозировка Fe, нг: 20000. Дозировка Pd, нг: 5000. Дозировка Mg, нг: 2500.
Использование эффективного способа коррекции неселективного поглощения	Привести в действие компенсатор фонового поглощения для его коррекции
Оптимизация температурно-временной программы нагрева	Проводить измерения с использованием температурно-временной программы (п. 10.3, таблица 5)
Регистрация интегральной абсорбции	Проводить режим считывания: Площадь пика / 3 pixel пика

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
АДМИНИСТРАТИВНО-ХОЗЯЙСТВЕННОЕ УПРАВЛЕНИЕ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
Центр метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ»  
(Центр «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН)

## СВИДЕТЕЛЬСТВО

ОБ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИКИ (МЕТОДА) ИЗМЕРЕНИЙ

№ 88-16207-014-RA.RU.310657-2020

*Методика измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в питьевых, природных и сточных водах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии,*

разработанная Федеральным бюджетным учреждением науки «Екатеринбургский медицинский – научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, (620014, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Попова, д. 30),

предназначенная для использования предприятиями и учреждениями, осуществляющими контроль качества и исследование питьевых, природных и сточных вод

и регламентированная в документе «Методические указания. Методы контроля. Химические факторы. Методика измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии», утвержденная в 2020 г., на 53 л.

Методика измерений аттестована в соответствии с приказом Минпромторга России от 15.12.2015 г. № 4091 и ГОСТ Р 8.563.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований и метрологической экспертизы материалов по разработке методики измерений.

В результате аттестации установлено, что методика измерений соответствует предъявленным к ней метрологическим требованиям и обладает показателями точности, приведенными в приложении.

Приложение: показатели точности методики измерений на 1 листе.

Дата выдачи свидетельства

04 июня 2020 г.

Начальник АХУ УрО РАН

Р.В. Зиновьев

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

Л.А.Игнатенкова



**ПРИЛОЖЕНИЕ**

**к свидетельству № 88-16207-014-RA.RU.310657-2020  
об аттестации методики (метода) измерений  
массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах,  
в питьевых, природных и сточных водах  
методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии  
на 1 листе  
(обязательное)**

Показатели точности измерений приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений массовой концентрации кремния в питьевой, природной и сточной воде, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазоны измерений массовой концентрации кремния, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_{\text{п}}$ , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратичное отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{\text{вп}}$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), $\pm \delta_{\text{ст}}$	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta_{\text{т}}$ , %
От 0,01 до 0,1 включ.	7	8	13	20
Св. 0,1 до 1 включ.	5	6	10	15
Св. 1 до 100 включ.	4	5	4	10

Руководитель Центра «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

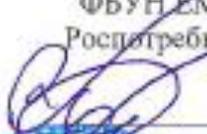
 Л. А. Игнатенкова

Федеральное бюджетное учреждение науки «Екатеринбургский медицинский –  
научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий»  
Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия  
человека

ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора

УТВЕРЖДАЮ:

Научный руководитель  
ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП  
Роспотребнадзора, д.м.н.

  
В.Б. Гурвич

2020 г.

М.П.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ  
МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ КРЕМНИЯ,  
СОДЕРЖАЩЕГОСЯ В ЕГО КОЛЛОИДНЫХ ФОРМАХ, В ПИТЬЕВЫХ,  
ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОДАХ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЙ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ

Аттестована  
Центром метрологии и сертификации  
«СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН

Регистрационный номер в  
Федеральном информационном фонде  
по обеспечению единства измерений  
ФР.1.31.2020. 37836

Екатеринбург

2020

**СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ**

**РАЗРАБОТАНА:** Федеральным бюджетным учреждением науки «Екатеринбургский медицинский - научный центр профилактики и охраны здоровья рабочих промпредприятий» Федеральной службы по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека (ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора), при оказании консультативной помощи:

Заведующего кафедрой аналитической химии и химии окружающей среды Института естественных наук и математики Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, кандидата химических наук, доцента Л.К. Неудачиной.

**ИСПОЛНИТЕЛИ:** Испытательный центр ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора (Т.Н. Штин, В.Б. Гурвич, О.Е. Галашева, И.А. Вольхина, И.Г. Шеломенцев, Д.Н. Мартемьянова; А.А. Ефимов).

620014, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Попова, 30.

Научный руководитель ФБУН ЕМНЦ ПОЗРПП Роспотребнадзора, д.м.н. В.Б. Гурвич.

**СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ**

**АТТЕСТОВАНА:** Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ Уральского отделения Российской академии наук.

Запись в реестре аккредитованных лиц № RA.RU.310657.

Свидетельство об аттестации методики измерений № 88-16207-....- RA.RU.310657-2020 от .....2020 г.

620990 г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, тел/факс (343) 267-87-26.

Начальник АХУ УрО РАН Р. В. Зиновьев.

Руководитель Центра метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» АХУ УрО РАН, эксперт-метролог СДСЭМ Л.А. Игнатенкова.

## Введение

К коллоидным формам кремния относятся кремнийорганические полимеры – синтетические полиорганосилоксаны.

Полиорганосилоксаны - это кислородосодержащие высокомолекулярные кремнийорганические соединения с химической формулой  $[R_2SiO]_n$ , где R - органическая группа (метильная, этильная или фенильная) (рисунок 1).

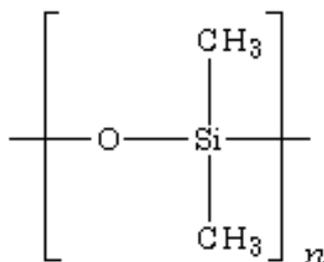


Рисунок 1 – Полидиметилсилоксан – простейший представитель полиорганосилоксанов (силиконов)

Полиорганосилоксаны (силиконы) являются неорганическими полимерами (рисунок 2).

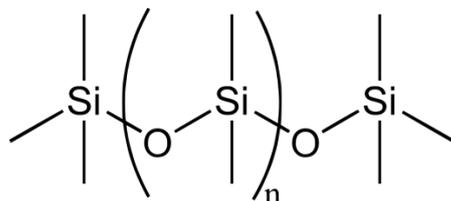


Рисунок 2 – Структурная формула силиконового полимера

Силикон представляет собой полимерный материал, содержащий множество силоксановых функциональных групп (рисунок 3).

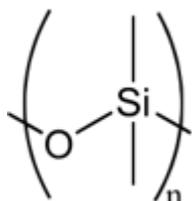


Рисунок 3 – Функциональная группа силоксана

Полиорганосилоксаны незаменимы в авиа- и судостроении, электротехнике, машиностроении, биомедицине и пищевой промышленности. Материалы на их основе широко используются в качестве гидрофобных покрытий, термо- и электроизоляторов, модификаторов поверхности, разделительных мембран, протезов, имплантатов и для изготовления кухонных принадлежностей (приложение А, рисунки А.1 – А.4, таблица А.1).

В зависимости от назначения и применения полиметилсилоксановая жидкость выпускается в виде различных марок (приложение А, таблица А.2).

Полиметилсилоксановые жидкости всех марок имеют плотность при 20 °С равную (0,91 – 0,98) г/см<sup>3</sup>, при минус 60 °С – (1,03 – 1,04) г/см<sup>3</sup><sup>23</sup>

Кремнийорганические соединения на основе силоксановых полимеров попадают в воду через ливневую канализацию или через канализацию от различных антропогенных источников, таких как транспорт (частички шин), промышленность (заводы по переработке или созданию пластика и др.), использования косметических средств, стирки одежды др. (приложение А, рисунок А 5).

Частицы неразлагаемых полимеров попадают в неочищенные сточные воды и в осадок сточных вод, используемый в качестве удобрения в сельском хозяйстве. Они могут превращаться в захороненные твердые отходы или попадать в воды Мирового океана [1] (приложение А, рисунок А 6).

При попадании в воду синтетические полиорганосилоксаны могут плавать по ней бесконечно долго. Под действием ультрафиолета со временем они образуют нано- и микрочастицы. Нано- и микрочастицы, в зависимости от их плотности, занимают любую глубину в водоеме, образуя коллоидную взвесь, или оседают на дно водоема.

В окружающей среде коллоидные формы кремнийорганических соединений разлагаются очень долго и этим наносят вред.

---

<sup>23</sup> Плотность воды при температуре 20 °С равна 0,998 г/см<sup>3</sup> (ГСССД 2-77).

## **1 Назначение и область применения**

Настоящие методические указания устанавливают методику измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в воде методом электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии (ЭТА-ААС) в пробах питьевых, природных и сточных вод в диапазоне измерений от 0,01 мг/дм<sup>3</sup> до 100 мг/дм<sup>3</sup>.

**П р и м е ч а н и е** – Под питьевыми водами подразумеваются воды централизованных и нецентрализованных систем водоснабжения, воды, расфасованные в емкости (упакованная питьевая вода), минеральные воды. Под природными водами подразумеваются поверхностные и подземные воды, в том числе источники питьевого водоснабжения, грунтовые, талые, атмосферные осадки (дождь, снег, град). Под сточными водами подразумеваются воды производственные, хозяйственно-бытовые, ливневые и очищенные.

Допускается применение методики для анализа вод бассейнов и аквапарков, технических вод (открытых и закрытых систем технического водоснабжения, восстановленных), водных вытяжек (из материалов, используемых в системах водоснабжения, из продукции, изготовленной из полимерных материалов, из укупорочных материалов и прочей продукции).

Методические указания предназначены для использования предприятиями и учреждениями, осуществляющими контроль качества и исследование питьевых, природных и сточных вод.

## **2 Требования к показателям точности измерений**

**2.1** Методика измерений должна обеспечивать выполнение измерений с погрешностью, не превышающей норм точности измерений показателей состава и свойств вод, установленных ГОСТ 27384.

**2.2** Метод измерений, установленный настоящими методическими указаниями, обеспечивает получение результатов измерений с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в таблице 1.

Т а б л и ц а 1 – Диапазоны измерений массовой концентрации кремния в питьевой, природной и сточной воде, значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности измерений при доверительной вероятности  $P=0,95$

Диапазон измерений массовой концентрации кремния, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель повторяемости (относительное среднеквадратичное отклонение повторяемости), $\sigma_r$ , %	Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднеквадратическое отклонение внутрилабораторной прецизионности), $\sigma_{Rл}$ , %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности), $\pm \delta_{сл}$ , %	Показатель точности (границы относительной погрешности), $\pm \delta_{л}$ , %
От 0,01 до 0,1 включ.	7	8	13	20
Св. 0,1 до 1 включ.	5	6	10	15
Св. 1 до 100 включ.	4	5	4	10

### 3 Нормативные ссылки

В настоящих методических указаниях использованы нормативные ссылки на следующие стандарты и нормативные документы:

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Пожарная безопасность. Общие требования

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

ГОСТ 12.1.019-2017 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

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 177-88 Водорода перекись. Технические условия

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

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 6563-2016 Изделия технические из благородных металлов и сплавов. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9572-93 Бензол нефтяной. Технические условия

ГОСТ 10157-2016 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 11088-75 Реактивы. Магний нитрат 6-водный. Технические условия

ГОСТ 13032-77 Жидкости полиметилсилоксановые. Технические условия

ГОСТ 13867-68 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 18289-78 Реактивы. Натрий вольфрамвокислый 2-водный. Технические условия

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

ГОСТ 27384-2002 Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств

ГОСТ 29169-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

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

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

ГСССД 2-77 Таблицы стандартных справочных данных. Вода. Плотность при атмосферном давлении и температурах от 0 до 100 °С

ТУ 25-2021.010-89 Термометры технические стеклянные ТТ, ТТМ. Технические условия

ТУ 229-006-96657532-2013 Многоцелевой высокоадгезионный грунт на водной основе

ТУ 2114-004-37925891-2012 Аргон газообразный высокой чистоты. Технические условия

ТУ 2642-001-33813273-97 Стандарт-титры (фиксаналы; нормадозы)

ТУ 431110-003-18446736-11 Измеритель параметров микроклимата «МЕТЕОСКОП-М»

ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»

Весы электронные лабораторные (аналитические) модели AUW, модификации AUW 120D. Руководство по эксплуатации

Высокоточный атомно-абсорбционный спектрометр с источником излучения непрерывного спектра contrAA700. Руководство по эксплуатации

Цифровой мультиметр TRMS модели DT – 932N. Инструкция по эксплуатации

**П р и м е ч а н и е** – При пользовании настоящими методическими указаниями целесообразно проверить действие ссылочных стандартов (официальный сайт Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, размещенный в сети Интернет, ежегодный информационный указатель «Национальные стандарты» и т.п.).

#### **4 Метод измерений**

Метод ЭТА-ААС основан на измерении резонансного поглощения света свободными атомами определяемого элемента при прохождении света через атомный пар исследуемого образца, образующийся в графитовом атомизаторе, с последующим определением кремния по установленной градуировочной характеристике.

Измерение массовой концентрации кремния методом ЭТА-ААС в пробах питьевых, природных и сточных вод предусматривает предварительную жидкость-жидкостную экстракцию полисилоксанов растворителем [2], концентрировании экстрактов по технологии упаривания в вихревом потоке газа и их атомизации в графитовой печи атомно-абсорбционного спектрометра.

Определению кремния мешают несектральные помехи (физические, химические, ионизационные) и сектральные помехи от матричных компонентов пробы, которые устраняются в процессе анализа с применением концепции STPF<sup>24</sup> (п.10).

#### **5 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам, реактивам и материалам**

При выполнении измерений применяют средства измерений, стандартные образцы, реактивы, вспомогательные устройства и материалы, приведенные в таблице 2.

---

<sup>24</sup> Концепция STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace) – основана на рекомендуемых приемах устранения влияний и помех при электротермической атомизации проб (приложение В, таблица В.2).

Т а б л и ц а 2 – Средства измерений, стандартные образцы, реактивы вспомогательные устройства и материалы

Наименование средств измерений, стандартных образцов, реактивов, вспомогательных устройств и материалов	Обозначение и наименование документов, в соответствии с которыми выпускают средства измерений, стандартные образцы, реактивы, вспомогательные устройства и материалы	Метрологические, технические характеристики. Требования к качеству реактивов	
1	2	3	
<b>Средства измерений</b>			
Спектрометр атомно-абсорбционный модели contrAA® 700 Номер в государственном реестре: № 44249	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Analitik Jena AG», Йена, Германия	Спектральный диапазон: (185 ÷ 900) нм. Относительное СКО случайной составляющей погрешности при измерении массовой концентрации элементов: не более 3 %. Спектрометр оснащен системой коррекции дейтериевого фона, поперечно нагретым графитовым распылителем и автосемплером contrAA® 700 для непосредственного введения жидких и растворенных проб	
Термометр технический стеклянный ТТМ №2 Номер в государственном реестре: № 276	ТУ 25-2021.010	Диапазон измерений: от минус 35 <sup>0</sup> С до плюс 50 <sup>0</sup> С Пределы допускаемых погрешностей термометра при цене деления шкалы 1 <sup>0</sup> С: ± 1 <sup>0</sup> С <sup>25</sup>	
Мультиметр цифровой TRMS модели DT-932 N Номер в государственном реестре: № 58550	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Shenzhen Everbest Machinery Industry Co., Ltd.», Китай	U, В	Пределы допускаемой основной абсолютной погрешности
		6-60	± (0,015U <sub>изм</sub> + 10 е.м.р <sup>26</sup> ) В
		600-1000	± (0,02U <sub>изм</sub> + 10 е.м.р.) В
		v, Гц	
		9,999-99,99	± (0,015 v <sub>изм</sub> + 5 е.м.р.) Гц
		999,9 (Гц) - 999,9 (кГц)	± (0,012v <sub>изм</sub> + 3 е.м.р.) Гц (кГц)
		10 МГц	± (0,015v <sub>изм</sub> + 4 е.м.р.) кГц

<sup>25</sup> Для термометров, в которых в качестве термометрической жидкости используется не ртуть, пределы допускаемых погрешностей термометра при цене деления шкалы деления 1<sup>0</sup>С: ± 1,5<sup>0</sup>С.

<sup>26</sup> е.м.р.- единица младшего разряда.

## Продолжение таблицы 2

1	2	3
<p>Весы электронные лабораторные AUW120D специального класса точности (I) Номер в государственном реестре: № 26276</p>	ГОСТ Р 53228	<p>Весы, оснащенные встроенным калибровочным грузом с механическим приводом. Наибольший предел взвешивания (НПВ<sub>1/2</sub>), г: 42/120; Наименьший предел взвешивания (НмПВ), г: 0,001; Дискретность отсчета (d<sub>1/2</sub>), мг: 0,01/0,1; Цена поверочного деления (e<sub>1/2</sub>), мг: 0,1/1; Погрешность весов в пределах допуска: от 0,001 до 5 г включ. ± 0,1 мг; св. 5 до 20 г включ. ± 0,2 мг; св. 20 до 42 г включ. ± 0,3 мг; св. 42 до 50 г включ. ± 1,0 мг; св. 50 до 120 г включ. ± 2,0 мг</p>
<p>Весы лабораторные ВМ 512 высокого класса точности (II) Номер в государственном реестре: № 36468</p>	ГОСТ Р 53228	<p>Весы, оснащенные встроенным калибровочным грузом с механическим приводом. Наибольший предел взвешивания (НПВ), г: 510; Наименьший предел взвешивания (НмПВ), г: 0,5; Дискретность отсчета (d), г: 0,01 Цена поверочного деления (e): 0,1 г Погрешность весов в пределах допуска: ± 0,04 г</p>
<p>Пипетка с одной отметкой 2-2-10</p>	ГОСТ 29169	<p>Пипетка исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 10 см<sup>3</sup>. Предел допускаемой погрешности: Δ = ± 0,04 см<sup>3</sup></p>
<p>Пипетка с одной отметкой 2-2-5</p>	ГОСТ 29169	<p>Пипетка исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 5 см<sup>3</sup>. Предел допускаемой погрешности: Δ = ± 0,03 см<sup>3</sup></p>
<p>Пипетка с одной отметкой 2-2-2</p>	ГОСТ 29169	<p>Пипетка исполнения 2, 2-го класса точности, вместимостью 2 см<sup>3</sup>. Предел допускаемой погрешности: Δ = ± 0,02 см<sup>3</sup></p>
<p>Пипетка, градуированная 1-1-2-1</p>	ГОСТ 29227	<p>Пипетка типа 1, исполнения 1, 2-го класса точности, вместимость 1 см<sup>3</sup>. Предел допускаемой погрешности: Δ = ± 0,01 см<sup>3</sup></p>
<p>Пипетка, градуированная 1-1-2-5</p>	ГОСТ 29227	<p>Пипетка типа 1, исполнения 1, 2-го класса точности, вместимость 5 см<sup>3</sup>. Предел допускаемой погрешности: Δ = ± 0,05 см<sup>3</sup></p>

## Продолжение таблицы 2

1	2	3		
Пипетка, градуированная 1-1-2-10	ГОСТ 29227	Пипетка типа 1, исполнения 1, 2-го класса точности, вместимость 10 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,1 \text{ см}^3$		
Колбы мерные 2-10-2	ГОСТ 1770	Вместимость 10 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,05 \text{ см}^3$		
Колбы мерные 2-50-2	ГОСТ 1770	Вместимость 50 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,12 \text{ см}^3$		
Колбы мерные 2-100-2	ГОСТ 1770	Вместимость 100 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,20 \text{ см}^3$		
Колбы мерные 2-200-2	ГОСТ 1770	Вместимость 200 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,30 \text{ см}^3$		
Колбы мерные 2-500-2	ГОСТ 1770	Вместимость 500 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,50 \text{ см}^3$		
Колбы мерные 2-1000-2	ГОСТ 1770	Вместимость 1000 см <sup>3</sup> . Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 0,80 \text{ см}^3$		
Цилиндр 1-250-2	ГОСТ 1770	Цилиндр исполнения 1, вместимостью 250 см <sup>3</sup> , 2-го класса точности. Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 2,0 \text{ см}^3$		
Цилиндр 1-500-2	ГОСТ 1770	Цилиндр исполнения 1, вместимостью 500 см <sup>3</sup> , 2-го класса точности. Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 5,0 \text{ см}^3$		
Цилиндр 1-1000-2	ГОСТ 1770	Цилиндр исполнения 1, вместимостью 1000 см <sup>3</sup> , 2-го класса точности. Предел допускаемой погрешности: $\Delta = \pm 10,0 \text{ см}^3$		
Измеритель параметров микроклимата «МЕТЕОСКОП-М» Номер в государственном реестре: № 32014	ТУ 431110-003-18446736	Температура от минус 40°С до плюс 85°С	Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения температуры: $\pm 0,2^\circ\text{C}$	
		Влажность (3-97) %	Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения влажности: $\pm 3,0 \%$	
		Скорость ветра (0,1-20) м/с	Скорость ветра (V)	Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения
			(0,1-1) м/с	$\pm (0,05+0,05V)$
(1-20) м/с	$\pm (0,1+0,05V)$			
Давление (80-110) кПа (600-825) мм.рт.ст.	Предел допускаемой абсолютной погрешности измерения давления: $\pm 0,13 \text{ кПа}$ $\pm 1 \text{ мм.рт.ст.}$			

Продолжение таблицы 2

1	2	3
<b>Стандартные образцы</b>		
Государственный стандартный образец (ГСО) массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия (НК-ЭК)	ГСО 8934	Аттестованное значение: 1,00 г/дм <sup>3</sup> . Границы относительной погрешности аттестованного значения СО при Р = 0,95: ± 2 %
<b>Реактивы</b>		
Натрия силикат	Sigma-Aldrich, США Каталожный номер: 307815	-
Водорода перекись	ГОСТ 177	Медицинская
Кислота соляная	ГОСТ 3118	Чистота не ниже II группы, 2 подгруппы по ГОСТ 13867
Кислота азотная	ГОСТ 4461	Чистота не ниже II группы, 2 подгруппы по ГОСТ 13867
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328	Чистота не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867
Бензол	ГОСТ 9572	Чистота не ниже III группы, 5 подгруппы по ГОСТ 13867
Магний азотнокислый 6-водный	ГОСТ 11088	Чистота не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867
Натрий вольфрамвокислый 2-водный	ГОСТ 18289	Чистота не ниже II группы, 3 подгруппы по ГОСТ 13867
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709	-
Палладиевый матричный модификатор для графитовой печи ААС	Merck, Германия Каталожный номер: 1.07289.0050	Нитрат палладия в 15%-ом растворе азотной кислоты с массовой концентрацией по палладию (10,0±0,2) г/дм <sup>3</sup>
Трилон Б	ТУ 2642-001-33813273	стандарт-титр
<b>Вспомогательные устройства, материалы</b>		
Стакан В-1-1000 ТС	ГОСТ 25336	Стакан типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 1000 см <sup>3</sup> , из термически стойкого стекла группы ТС
Стакан В-1-400 ТС	ГОСТ 25336	Стакан типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 400 см <sup>3</sup> , из термически стойкого стекла группы ТС
Стакан В-1-100 ТС	ГОСТ 25336	Стакан типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 100 см <sup>3</sup> , из термически стойкого стекла группы ТС
Стакан В-1-50 ТС	ГОСТ 25336	Стакан типа В исполнения 1, номинальной вместимостью 50 см <sup>3</sup> , из термически стойкого стекла группы ТС

## Продолжение таблицы 2

1	2	3
Чашка со сферическим дном из платины	ГОСТ 6563	Номер изделия 115-4, вместимость 100 см <sup>3</sup>
Холодильник бытовой	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
Виала	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Analitik Jena AG», Йена, Германия Каталожный номер: 407-218.852	Вместимостью 1,5 см <sup>3</sup> из полистирола
Аргон	ГОСТ 10157 ТУ 2114-004-37925891	Высокой чистоты
Печь поперечного нагрева	Выпускается в соответствии с технической документацией фирмы «Analitik Jena AG», Йена, Германия Каталожный номер: 407-A81.025	Печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием
Настенная сплит-система	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	Кондиционер
Шкаф лабораторный вытяжной	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
Сушилка для лабораторной посуды	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
Лабораторные пластиковые бутылки для хранения химических реактивов	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	Материал для изготовления бутылей: полиэтилен, полипропилен, поликарбонат
Воронка ВД-3-100 ХС	ГОСТ 25336	Воронка типа ВД исполнения 3, номинальной вместимостью 100 см <sup>3</sup> , из химически стойкого стекла группы ХС

Окончание таблицы 2

1	2	3
Воронка ВД-3-250 ХС	ГОСТ 25336	Воронка типа ВД исполнения 3, номинальной вместимостью 250 см <sup>3</sup> , из химически стойкого стекла группы ХС
Воронка ВД-3-500 ХС	ГОСТ 25336	Воронка типа ВД исполнения 3, номинальной вместимостью 500 см <sup>3</sup> , из химически стойкого стекла группы ХС
Воронка ВД-3-1000 ХС	ГОСТ 25336	Воронка типа ВД исполнения 3, номинальной вместимостью 1000 см <sup>3</sup> , из химически стойкого стекла группы ХС
Вентилятор бытовой	Выпускаются в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
Часы песочные	Выпускаются в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	5 мин
Ультразвуковая ванна УЗВ-Х/У-МП-РЭЛТЕК	Выпускаются в соответствии с технической документацией завода-изготовителя ООО «ТД «РЭЛТЕК»	-
Плитка электрическая	Выпускается в соответствии с технической документацией завода-изготовителя	-
<p><b>Примечания</b></p> <p>1 Допускается использование других средств измерений (СИ) утвержденных типов с аналогичными или лучшими метрологическими характеристиками.</p> <p>2 Допускается применение вспомогательного оборудования, отличного от указанного, с аналогичными или лучшими техническими характеристиками.</p> <p>3 Допускается применение других реактивов с характеристиками не хуже указанных.</p> <p>4 Метрологическое обеспечение СИ (поверку СИ) осуществляют организации, аккредитованные на данный вид деятельности.</p>		

## 6 Требования безопасности

**6.1** Помещение лаборатории должно соответствовать требованиям пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004, а также соблюдаться требования по электробезопасности в соответствии с ГОСТ 12.1.019.

**6.2** Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны определены в ГОСТ 12.1.005.

Массовая концентрация вредных веществ в воздухе не должна превышать гигиенических нормативов<sup>27</sup>.

## 7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке результатов допускаются специалисты, имеющие высшее или средне-специальное образование, прошедшие специальную подготовку по выполнению аналитических работ, имеющие опыт работы в химической лаборатории и навыки работы с аналитическим оборудованием и компьютерной техникой, освоившие метод в процессе стажировки и ознакомленные:

- с технической документацией на аналитическое оборудование;
- с нормативными документами и стандартами, обозначенными в п. 3 настоящих методических указаний.

## 8 Условия выполнения измерений

**8.1** При выполнении аналитических работ в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура окружающего воздуха<sup>28</sup>, °С (20 ± 5);
- атмосферное давление, кПа (мм. Рт. ст.) 84,0 – 106,7 (630 - 800);
- относительная влажность воздуха<sup>29</sup>, %, не более 80.

**8.2** При выполнении аналитических работ в лаборатории системы электропитания должны соответствовать следующим параметрам:

- напряжение питания, В (220±22);
- частота, Гц (50 ±1).

## 9 Подготовка к выполнению измерений

### 9.1 Подготовка посуды

Лабораторную посуду:

- посуду мерную лабораторную стеклянную: цилиндры, колбы по ГОСТ 1770;
- посуду и оборудование лабораторные стеклянные по ГОСТ 25336;
- посуду лабораторную стеклянную: пипетки градуированные по ГОСТ 29227;

<sup>27</sup> ГН 2.2.5.3532-18 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

<sup>28</sup> Температура окружающего воздуха в специальном помещении, в т. ч. в «весовой», °С (20 ± 2).

<sup>29</sup> Относительная влажность в специальном помещении («весовой»), % в пределах ±5 от фактически установленного (действительного) значения.

- посуду лабораторную стеклянную: пипетки с одной отметкой по ГОСТ 29169 изготавливают из борсиликатного стекла различных сортов с высоким содержанием диоксида кремния (приложение Б, таблица Б.1).

Стеклянную посуду допускается использовать для приготовления растворов веществ при определении массовой концентрации кремния в анализируемых пробах воды. Изделия из стекла не следует оставлять на длительное время в контакте с растворами.

Все растворы следует хранить в пластиковой посуде. Наиболее пригодна для аналитических целей посуда из полиэтилена, полипропилена и поликарбоната.

### **9.1.1 Подготовка стеклянной посуды**

Для устранения влияния выщелачиваемых компонентов из стекла, в т. ч. диоксида кремния, новую стеклянную посуду, перед проведением аналитических работ, следует замочить на 1 сутки в дистиллированной воде.

Всю используемую для анализа проб посуду из стекла промывают раствором азотной кислоты с объемной долей 1:1 (п. 9.2.1), затем большим количеством водопроводной воды и ополаскивают дистиллированной водой.

Для предотвращения образования пленки  $\text{SiO}_2$  на поверхности стекла<sup>30</sup> лабораторную посуду следует сушить в помещении при параметрах микроклимата, указанных в п. 8.1 (приложение Б, рисунок Б.1).

### **9.1.2 Подготовка пластиковой посуды**

Пластиковую посуду промывают большим количеством водопроводной воды и в заключении ополаскивают три-четыре раза составным реактивом для обработки пластиковых бутылей (п. 9.3) или 0,1 н раствором трилона Б (п. 9.4).

Бутыли заполняют раствором азотной кислоты с объемной долей (1:1) (п. 9.2.1) или раствором соляной кислоты с объемной долей (1:1) (п. 9.2.2) и оставляют примерно на (2 – 3) часа. По истечению времени водный раствор кислоты сливают, а бутылки тщательно промывают дистиллированной водой.

Просушку пластиковой посуды проводят в помещении при параметрах микроклимата, указанных в п. 8.1.

## **9.2 Приготовление водных растворов минеральных кислот**

Процедуру приготовления водных растворов минеральных кислот следует проводить в помещении, оборудованном приточно-вытяжной вентиляцией, в вытяжном шкафу.

### **9.2.1 Раствор азотной кислоты с объемной долей 1:1**

---

<sup>30</sup> При просушке посуды в сушильном шкафу на поверхности стекла под воздействием пара образуется  $\text{SiO}_2$ .

Раствор азотной кислоты готовят разбавлением концентрированной кислоты в стакане В-1-1000 ТС. Для приготовления 500 см<sup>3</sup> раствора берут 250,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты (плотность при 20 °С 1,40 г/см<sup>3</sup>), отмеренной цилиндром 1-250-2. Отмеренный объем кислоты приливают к 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Приготовленный раствор азотной кислоты тщательно перемешивают.

Раствор хранят в пластиковой бутылки до изменения внешнего вида.

### **9.2.2 Раствор соляной кислоты с объемной долей 1:1**

Раствор соляной кислоты готовят разбавлением концентрированной кислоты в стакане В-1-1000 ТС. Для приготовления 500 см<sup>3</sup> раствора берут 250,0 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты (плотность при 20 °С 1,20 г/см<sup>3</sup>), отмеренной цилиндром 1-250-2. Отмеренный объем кислоты приливают к 250 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Приготовленный раствор соляной кислоты тщательно перемешивают.

Раствор хранят в пластиковой бутылки до изменения внешнего вида.

### **9.2.3 Раствор азотной кислоты с массовой долей 5%**

Пипеткой 2-2-10 переносят 10,00 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты (плотность при 20 °С 1,40 г/см<sup>3</sup>) в мерную колбу 2-200-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в пластиковой бутылки до изменения внешнего вида.

## **9.3 Приготовление составного реактива для обработки пластиковых бутылей**

На весах высокого класса точности (II) в стакане В-1-400 ТС берут навеску 100,00 г гидроксида натрия и растворяют примерно в 200 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании на электрической плитке. Раствор охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу 2-1000-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. В мерную колбу 2-1000-2 с содержимым добавляют 60 см<sup>3</sup> пероксида водорода (массовая доля перекиси водорода (30-40) %). Доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят до изменения внешнего вида в пластиковой бутылки.

## **9.4 Приготовление 0,1 н раствора трилона Б**

Раствор трилона Б готовят из стандарт-титра, согласно инструкции по применению.

Раствор хранят в пластиковой бутылки до изменения внешнего вида в темном месте.

## 9.5 Приготовление градуировочных растворов

### 9.5.1 Приготовление основного градуировочного раствора кремния с массовой концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup> (раствора А)

#### 9.5.1.1 Приготовление основного градуировочного раствора кремния из ГСО (раствора А1)

Основной градуировочный раствор А1 готовят из государственного стандартного образца ГСО 8934 массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия в соответствии с рекомендацией в инструкции по применению.

Вскрывают флакон со СО, содержащий 1,00 мг/см<sup>3</sup> массовой концентрации кремния. Осторожно пипеткой 2-2-5 переносят 5,00 см<sup>3</sup> ГСО в мерную колбу 2-50-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор А1 содержит 100 мкг/см<sup>3</sup> кремния.

Основной градуировочный раствор А1 хранят в пластиковой бутылки в течение месяца.

#### 9.5.1.2 Приготовление основного градуировочного раствора кремния из натрия силиката (раствора А2)

При отсутствии ГСО 8934 допускается в качестве основного градуировочного раствора использовать раствор, приготовленный из натрия силиката (каталожный номер 307815, Sigma-Aldrich<sup>31</sup>).

На весах специального класса точности (I) в чашке со сферическим дном из платины № 115-4 берут навеску 0,2174 г натрия силиката, растворяют примерно в 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании на электрической плитке. Раствор охлаждают до комнатной температуры и количественно переносят в мерную колбу 2-500-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Полученный основной градуировочный раствор А2 содержит 100 мкг/см<sup>3</sup> кремния.

Основной градуировочный раствор А2 хранят в пластиковой бутылки в течение месяца.

При отборе навески натрия силиката, отличной от значения 0,2174 г, концентрацию основного градуировочного раствора А2 кремния ( $C_{Si(IV)}$ , мкг/см<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле (1):

$$C_{Si(IV)} = \frac{m \cdot 28,086 \cdot 1000 \cdot 1000}{500 \cdot 122,064}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса навески натрия силиката, г;

<sup>31</sup> Допускается использовать натрия силикат производства другой фирмы.

28,086 – молярная масса кремния, г/моль;

122,064 - молярная масса натрия силиката, г/моль;

500 – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;

1000 - коэффициент пересчета кремния в основном градуировочном растворе А2 на мг;

1000 - коэффициент пересчета кремния в основном градуировочном растворе А2 на мкг.

### 9.5.2 Приготовление рабочего градуировочного раствора с массовой концентрацией кремния 1 мкг/см<sup>3</sup> (раствора Б)

Пипеткой 2-2-2 переносят 2,00 см<sup>3</sup> раствора А (п. 9.5.1.1 или п. 9.5.1.2) в мерную колбу 2-200-2, предварительно заполненную на ¼ раствором азотной кислоты с массовой долей 5% (п. 9.2.3). Доводят объем раствора в колбе до метки раствором азотной кислоты (п. 9.2.3) и тщательно перемешивают.

Полученный рабочий градуировочный раствор Б содержит 1 мкг/см<sup>3</sup> кремния.

Рабочий градуировочный раствор используют в день приготовления.

### 9.5.3 Приготовление шкалы градуировочных растворов кремния

Шкалу градуировочных растворов кремния готовят из рабочего градуировочного раствора Б в соответствии с таблицей 3 в мерных колбах 2-10-2. Пипетками 1-1-2-10 и 1-1-2-5 отбирают аликвоты рабочего градуировочного раствора Б в мерные колбы 2-10-2, предварительно заполненные на ¼ раствором азотной кислоты с массовой долей 5% (п. 9.2.3). Доводят объем раствора в колбе до метки раствором азотной кислоты (п. 9.2.3) и тщательно перемешивают.

Допускается приготовление растворов для установления градуировочной характеристики в автосамплере прибора. При использовании автосамплера допускается готовить меньшие объемы растворов кремния.

Растворы для установления градуировочной характеристики используют в день приготовления.

Т а б л и ц а 3 – Приготовление шкалы градуировочных растворов кремния

Номер градуировочного раствора	0	1	2	3	4	5
Объем рабочего градуировочного раствора Б, см <sup>3</sup>	0	1,00	2,50	5,00	7,50	10,00
Объем раствора азотной кислоты с массовой долей 5%, см <sup>3</sup>	10,00	9,00	7,50	5,00	2,50	0
Концентрация кремния в градуировочном растворе <sup>32</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	0	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00

<sup>32</sup> 1 мг/дм<sup>3</sup> = 1 мкг/см<sup>3</sup> = 1·10<sup>3</sup> мкг/дм<sup>3</sup>

## 9.6 Приготовление растворов модификаторов матрицы

### 9.6.1 Приготовление раствора нитрата магния с массовой концентрацией

5,0 г/дм<sup>3</sup> (по магнию)

На весах высокого класса точности (II) в стакане В-1-100 ТС берут навеску 5,26 г магния нитрата 6-водного и растворяют примерно в 25 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу 2-100-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – не более 1 месяца при температуре (2-10) °С в пластиковой бутылки.

При отборе навески магния нитрата 6-водного, отличной от значения 5,26 г, массовую концентрацию модификатора нитрата магния (по магнию) ( $C_{Mg}$ , г/дм<sup>3</sup>), рассчитывают по формуле (2)<sup>33</sup>:

$$C_{Mg} = \frac{m_{\text{модификатора}} \cdot M_{\text{Ме}} \cdot 1000}{100 \cdot M_{\text{модификатора}}}, \quad (2)$$

где  $m_{\text{модификатора}}$  – масса модификатора магния нитрата 6-водного, г;  
 $M_{\text{Ме}}$  – молярная масса магния, г/моль;  
 $M_{\text{модификатора}}$  – молярная масса модификатора магния нитрата 6-водного, г/моль;  
 100 – вместимость мерной колбы, см<sup>3</sup>;  
 1000 – коэффициент пересчета магния на 1 дм<sup>3</sup> раствора.

### 9.6.2 Приготовление раствора, смешанного палладиево-магниевого химического модификатора

Пипеткой 2-2-5 переносят 5,00 см<sup>3</sup> раствора нитрата магния (п. 9.6.1) с массовой концентрацией 5 г/дм<sup>3</sup> (по магнию) в мерную колбу 2-50-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. В эту же мерную колбу 2-50-2 пипеткой 2-2-5 добавляют 5,00 см<sup>3</sup> палладиевого матричного модификатора для графитовой печи ААС (каталожный номер 1.07289.0050, Merck<sup>34</sup>). Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

<sup>33</sup> Молярная масса магния,  $M_{\text{Mg}} = 24,305$  г/моль. Молярная масса нитрата магния 6-ти водного,

$M_{\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 256,407$  г/моль.

<sup>34</sup> Допускается использовать раствор нитрата палладия с массовой концентрацией 10 г/дм<sup>3</sup> (по палладию) производства другой фирмы, например, фирмы Perkin Elmer, США.

Срок хранения раствора – не более 1 месяца при температуре (2-10) °С в пластиковой бутылки.

### **9.6.3 Приготовление раствора вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму)**

На весах высокого класса точности (II) в стакане В-1-100 ТС берут навеску 19,91 г натрия вольфраматовокислого 2-водного и растворяют примерно в 40 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Раствор количественно переносят в мерную колбу 2-100-2, предварительно заполненную на ¼ дистиллированной водой. Доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Срок хранения раствора – не более 1 месяца при температуре (2-10) °С в пластиковой бутылки.

При отборе навески натрия вольфраматовокислого 2-водного, отличной от значения 19,91 г, массовую концентрацию модификатора вольфрамата натрия (по вольфраму) ( $C_w$ , г/дм<sup>3</sup>), рассчитывают по формуле (2)<sup>35</sup>.

### **9.7 Подготовка спектрометра к работе**

Подготовку спектрометра проводят в соответствии с Руководством по эксплуатации и настоящими методическими указаниями:

- устанавливают графитовую печь внутрь атомизатора;
- включают прибор (силовую и газовую линии);
- устанавливают источник света;
- проводят настройку температурных и спектральных параметров<sup>36</sup>.

С целью устранения загрязнений новой графитовой кюветы кремнием перед началом измерений градуировочных растворов и анализируемых проб проводят ее отжиг по программе для данного элемента, добиваясь при этом снижения значения выходного сигнала прибора. Отжиг также рекомендуется проводить при переходе от анализа проб с высоким содержанием определяемого элемента к более чистым пробам.

При проведении измерений над атомизатором должна быть расположена вытяжная вентиляция для удаления отходящих паров и газов. Массовая концентрация вредных веществ в воздухе должна соответствовать требованиям, установленным в п.6.2.

---

<sup>35</sup> Молярная масса вольфрама,  $M_w = 183,85$  г/моль. Молярная масса вольфрамата натрия 2-х водного,  $M_{Na_2WO_4 \cdot 2H_2O} = 329,84$  г/моль.

<sup>36</sup> Для каждого типа приборов оптимальные режимы измерений для элементов периодической системы, поддающихся анализу ЭТА-ААС, predetermined и могут быть использованы в качестве справочных при элементном анализе. Рабочие режимы измерений аналитов в исследуемых объектах подбирают экспериментально.

Процедура установки и технического обслуживания спектрометра регламентируются в Руководстве по эксплуатации.

## **10 Устранение мешающего влияния матричных компонентов пробы**

Устранение мешающего влияния матричных компонентов пробы обобщено в концепции STPF (приложение В, таблица В.2).

### **10.1 Устранение физических помех**

Матрица анализируемой пробы влияет на процесс ее распределения внутри графитовой печи. Растекание образца, дозируемого в центральную часть графитовой печи, приводит к ухудшению сходимости результатов, в том числе и вследствие изменения степени его возможного разбрызгивания по поверхности атомизатора на стадии сушки. Использование спектрометров с автоматическим дозатором растворов образцов (автосамплером) и графитовой трубкой с боковым подводом электропитания, печи поперечного нагрева (приложение В, рисунки В.1.1 – В.1.2), обеспечивает наилучшую сходимость и воспроизводимость результатов определений. В трубчатой графитовой печи с поперечным нагревом происходит равномерное температурное распределение вдоль оси печи, это позволяет достичь на стадии атомизации условий, близких к изотермическим. Температурные градиенты и переиспарение на концах печи поперечного нагрева отсутствуют, аналит испаряется равномерно с поверхности графитовой трубки, улучшается чувствительность определения [4].

Вязкость анализируемой пробы воды влияет на процесс ее дозирования в графитовую печь, следовательно, состав градуировочных растворов должен достаточно близко соответствовать составу анализируемых проб.

### **10.2 Устранение химических помех**

При определении кремния методом ЭТА-ААС имеют место химические помехи, т.к. материал атомизатора оказывает воздействие на степень атомизации аналита. Поверхность графитовой трубки сама по себе уже ведет к возникновению неспектральных помех, поскольку кремний взаимодействует с углеродом с образованием карбидов [4]. Возникновение карбида кремния приводит к существенному снижению аналитической чувствительности, появлению значительного «эффекта памяти», отчетливо наблюдаемое при последующем цикле атомизации без добавления образца (приложение В, рисунок В.2).

Эффект образования карбида кремния предотвращают созданием защитного покрытия из более тугоплавкого карбида<sup>37</sup> в точке дозирования пробы путем внесения на

---

<sup>37</sup> Карбид кремния не плавится, но способен сублимировать при температурах выше 1700 °С.

платформу печи раствора вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму) и прокали печи с образованием карбидного покрытия.

Температурно-временная программа и инструментальные параметры нанесения вольфрамового модификатора на платформу печи представлены в таблице 4.

Т а б л и ц а 4 – Температурно-временная программа и инструментальные параметры, используемые для нанесения раствора вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму) на платформу печи при работе с атомно-абсорбционным спектрометром модели contrAA® 700, «Analytik Jena AG», Йена, Германия

Температурно-временная программа				
Шаг	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Время выдержки, с	Поток аргона
Сушка	3 стадии			
	90	5	40	Max
	110	1	40	Max
	130	1	40	Max
Пиролиз	3 стадии			
	350	50	20	Max
	1900	300	10	Max
	1900	0	5	Stop
Атомизация	1 стадия			
	2700	1500	3	Stop
Чистка (отжиг печи)	1 стадия			
	2800	500	4	Max
Число циклов нанесения перманентного модификатора	5 циклов			
«Холостая» проба	(3-5) раз отжиг по программе для данного элемента			

Продолжение таблицы 4

Техническое обслуживание спектрометра	Очистка окон печи (при необходимости)	
Инструментальные параметры		
Длина волны	251,611 nm	
Ширина щели	Настраивается автоматически в соответствии с параметрами, хранящимися в памяти прибора	
Источник света	Ксеноновая короткодуговая лампа с УФ-дугой с режимом «hot spot»	
Ток лампы	13 mA	
Печь поперечного нагрева	Печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием	
Объем модификатора	20 μl	

Формирование покрытия из карбида вольфрама создает благоприятные условия для испарения анализируемой пробы. Сухой остаток формируется без закипания жидкости с равномерным ее испарением и стягиванием вещества в центральную часть графитовой печи. В ходе термической обработки вольфрамом натрия в графитовой печи формируется «островная» структура металлических частиц на графитовой поверхности (приложение В, рисунки В.3.1 – В.3.3). В таких условиях, при высыхании капли от дозированной пробы, формирование точечной локализации сухого остатка не наблюдается, атомы кремния полностью окружены атомами вольфрама [5].

Применение химических модификаторов является неотъемлемой составляющей ЭТА-ААС, т.к. позволяет удерживать аналит на поверхности атомизатора до высоких температур стадии пиролиза и отделить его от матрицы пробы, что особенно важно для сложных матриц сточных вод. Термическая стабилизация кремния в графитовой печи достигается в присутствии смешанного палладиево-магниевого модификатора в нитратной форме.

Смешанный палладиево-магниевый модификатор относится к неорганическим химическим модификаторам металлического и оксидного типа, т.к. палладий, используемый в виде нитрата палладия, при максимальной температуре термостабилизации

в графитовой печи (более 1200 °С) существует в виде элементарного металла, а магний, используемый в солевой форме нитрата – в виде оксида магния.

Анализируемая проба с палладиево-магниевым модификатором в графитовой печи образует две зоны «толстого» слоя: зона химического взаимодействия с поверхностью атомизатора (нижняя зона) и зона, не контактирующая с ней (верхняя зона) (приложение В, рисунок В.4). Для термостабилизации кремния в верхней зоне слоя пробы необходим химический модификатор в виде нитрата магния, который образует индивидуальное соединение с оксидной формой определяемого элемента и сам присутствует в форме оксида магния.

В результате взаимодействия оксидов образуется конденсированный раствор оксидного типа. В нижней зоне слоя пробы протекает процесс восстановления аналита до элементарного кремния. Для термостабилизации кремния в данной зоне необходим химический модификатор в виде нитрата палладия, который образует индивидуальное соединение с элементарной формой аналита и сам находится в элементарной форме для более эффективного образования конденсированного раствора металлического типа. Следовательно, для термической стабилизации кремния в двух зонах «толстого» слоя пробы, снижения его потерь и увеличения чувствительности измерений используют смешанный палладиево-магниевый модификатор.

Неорганические формы кремния при использовании химического модификатора металлического и оксидного типа не влияют на температуру стадии пиролиза [4].

При анализе кремния в воде совместное применение перманентного вольфрамового модификатора и смешанного химического палладиево-магниевого модификатора (Pd/Mg) позволяет повысить температуру стадии пиролиза на 700 °С в сравнении с системой введения смешанного модификатора Pd/Mg, рекомендуемого производителем спектрометра модели contrAA® 700, при атомизации в поперечно нагреваемой печи (приложение В, рисунок В.5). При этом свойства перманентного модификатора сохраняются свыше 300 циклов измерений при использовании температуры отжига печи 2750 °С.

### 10.3 Устранение спектральных помех

При анализе проб со сложными матрицами наблюдаются спектральные помехи. Спектральные помехи проявляются в том, что в результирующий сигнал поглощения на резонансной линии кремния при  $\lambda = 251,611$  nm могут вносить свой вклад абсорбция или эмиссия молекул, радикалов или атомов других, неопределяемых, элементов. В приложении В, на рисунке В.6 и в таблице В.1 приведены наблюдаемые экспериментально

возможные селективные спектральные помехи при определении кремния методом ЭТА-ААС.

Использование спектральных приборов высокого разрешения, применение коррекции фонового поглощения, сочетание однократной обработки перманентным модификатором и введением в графитовую печь химического модификатора (п.10.2), температурно-временная программа позволяют минимизировать возможность проявления спектральных помех. Температурно-временная программа и инструментальные параметры определения кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в воде представлены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5 – Температурно-временная программа и инструментальные параметры, используемые для определения кремния, содержащегося в его коллоидных формах в воде методом ЭТА-ААС с использованием атомно-абсорбционного спектрометра модели contrAA® 700, «Analytik Jena AG», Йена, Германия

Температурно-временная программа				
Шаг	Температура, °С	Скорость нагрева, °С/с	Время выдержки, с	Поток аргона
Сушка	3 стадии			
	80	6	20	Max
	90	3	20	Max
	110	5	10	Max
Пиролиз	4 стадии			
	350	50	20	Max
	1250	300	10	Max
	1900	300	10	Max
Атомизация	1 стадия			
	2650	1500	3	Stop
Чистка (отжиг печи)	1 стадия			
	2750	500	4	Max

## Продолжение таблицы 5

Инструментальные параметры	
Длина волны	251,611 nm
Ширина щели	Настраивается автоматически в соответствии с параметрами, хранящимися в памяти прибора
Источник света	Ксеноновая короткодуговая лампа с УФ-дугой с режимом «hot spot»
Ток лампы	13 mA
Печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием	Обработка поверхности печи перманентным модификатором (п. 10.2, таблица 4)
Объем анализируемой пробы воды	20µl
Объем смешанного химического модификатора (Pd/Mg)	5µl
Режим считывания	Площадь пика / 3 pixel пика

### 11. Введение химических модификаторов в графитовую печь

Модифицирование поверхности графитовой печи перманентным модификатором, карбидом вольфрама, проводят путем ее предварительной обработки раствором вольфрамата натрия с массовой концентрацией 111,0 г/дм<sup>3</sup> (по вольфраму).

Температурно-временная программа и инструментальные параметры нанесения вольфрамового модификатора на платформу печи представлены в п. 10.2.

Химический модификатор, в виде нитратов палладия и магния добавляют к анализируемой пробе непосредственно в графитовой печи, используя программное обеспечение спектрометра. Последовательность ввода пробы и химического модификатора представлена на рисунке 4.



Рисунок 4 – Автоматическая подача пробы и химического модификатора в систему

Во избежание возможных загрязнений отдельных растворов друг другом при такой последовательности засасывания растворов используют прием отбора в носик дозатора только одного раствора, промывки носика дозатора растворителем (дистиллированной водой), переход к дозированию следующего раствора и введения их в графитовую печь.

## 12 Установление градуировочной характеристики

Градуировочные растворы кремния, используемые для построения градуировочной характеристики, готовят в соответствии с п. 9.5.3.

Градуировочные растворы последовательно вводят в графитовую печь, поверхность которой обработана перманентным модификатором (раствором вольфрамата натрия с массовой концентрацией  $111,0 \text{ г/дм}^3$  (по вольфраму) (п. 10.2)) и измеряют значение интегральной абсорбции в режиме считывания сигнала: площадь пика / 3 pixel пика.

Объем дозирования, последовательность ввода пробы и химического модификатора установлены в п. 11 (рисунок 4).

Градуировочные растворы измеряют в порядке возрастания массовой концентрации кремния.

При помощи программного обеспечения к прибору устанавливают градуировочную характеристику, выражающую зависимость интегральной абсорбции от массовой концентрации элемента (кремния).

Проверяют приемлемость градуировочной характеристики, используя коэффициент корреляции  $R^2$ , он должен быть не менее 0,99.

Градуировочные характеристики устанавливаются перед измерением массовой концентрации кремния в анализируемых пробах, а также после замены графитовой печи или спектральной лампы.

### 13 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют не менее чем через каждые 20 анализируемых подряд проб воды. С этой целью измеряют массовую концентрацию элемента в контрольном растворе. Рекомендуется использовать контрольный раствор, в котором массовая концентрация кремния близка к значениям массовой концентрации кремния в анализируемых пробах. Контрольный раствор готовят аналогично градуировочным растворам.

Измеряют интегральную абсорбцию кремния в контрольном растворе как при анализе проб (п. 15) и, используя градуировочную характеристику, вычисляют его массовую концентрацию в контрольном растворе,  $C_{Si(пос)}$ , мг/дм<sup>3</sup> (п. 16).

Градуировочная характеристика признается стабильной, если выполняется условие (3):

$$|C - C_{Si(IV)}| \leq \delta_{ГХ} \cdot C \cdot 0,01, \quad (3)$$

где  $C$  – действительное значение массовой концентрации кремния в контрольном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{Si(IV)}$  – результат контрольного измерения массовой концентрации кремния в этом же контрольном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;

$\delta_{ГХ}$  – погрешность установления градуировочной зависимости, %, ( $\delta_{ГХ} = \pm 16$  %);

0,01 – коэффициент пересчета разности концентраций кремния на мг/дм<sup>3</sup>.

В случае невыполнения условия (3) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению. Если условие стабильности не выполняется при повторном измерении контрольного раствора, то устанавливают новую градуировочную характеристику.

При использовании программного обеспечения атомно-абсорбционного спектрометра проводят проверку линейности градуировочной характеристики по коэффициенту корреляции  $R^2$  (п. 12).

#### 14 Отбор и хранение проб воды

Отбор проб для определения кремния производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ 31861.

Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ 31861.

Пробы помещают в пластиковую посуду.

Срок хранения проб в холодильнике при температуре от 2°C до 5°C не более 1 месяца.

Объем отбираемой пробы должен быть не менее 5 дм<sup>3</sup>.

Подкисление проб с целью консервации недопустимо.

#### 15 Выполнение измерений

В зависимости от ожидаемой массовой концентрации определяемого аналита в пробе цилиндром (п. 5, таблица 2) отбирают от 100,00 до 1000,00 см<sup>3</sup> анализируемой пробы воды.

Для определения массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в воде проводят экстракцию полиорганосилоксанов бензолом. Для этого небольшую порцию анализируемой воды помещают в воронку ВД-3 (п. 5, таблица 2). К содержимому в воронке ВД-3 прибавляют 25 см<sup>3</sup> бензола и интенсивно перемешивают в течение 5 мин. После полного разделения слоев водный слой экстракта отбрасывают. Следующую порцию анализируемой воды помещают в эту же воронку ВД-3, содержащую бензол, описанную процедуру экстракции повторяют. Число циклов экстракции зависит от объема анализируемой пробы воды.

Экстракт полиорганосилоксанов в бензоле сливают в стакан В-1-50 ТС и упаривают в вихревом потоке газа в помещении при параметрах микроклимата, указанных в п. 8.1.

Воронку ВД-3 ополаскивают два-три раза раствором азотной кислоты с массовой долей 5 % (п. 9.2.3). Для обработки воронки ВД-3 используют небольшие порции раствора азотной кислоты (п. 9.2.3), примерно 10 см<sup>3</sup>, каждый раз объединяя порции в мерной колбе 2-100-2.

Осадок после упаривания вихревом потоке газа количественно переносят в мерную колбу 2-100-2, предварительно заполненную раствором азотной кислоты с массовой долей 5% (п. 9.2.3) после обработки воронки ВД-3. Доводят объем раствора в колбе до метки раствором азотной кислоты (п. 9.2.3), тщательно перемешивают и диспергируют с использованием ультразвуковой ванны УЗВ-Х/У-МП-РЭЛТЕК в течение 15 мин.

Одновременно аналогичным образом подготавливают холостую пробу, заменяя пробу анализируемой воды на такой же объем дистиллированной воды.

Обработанную анализируемую пробу воды помещают в виалу вместимостью 1,5 см<sup>3</sup>

из полистирола. При помощи автосамплера дозируют аликвоту пробы в графитовую печь прибора и нагревают в соответствии с температурной программой, которая включает следующие стадии: сушку, пиролиз (озоление), атомизацию и очистку кюветы (отжиг) (п.10.3, таблица 5).

Объем дозирования, последовательность ввода пробы и химического модификатора установлены в п. 11 (рисунок 4).

По результатам каждого ввода регистрируют значение интегральной абсорбции в режиме считывания сигнала: площадь пика / 3 pixel пика. Значения массовой концентрации кремния, полученные по значениям интегральной абсорбции, должны быть в пределах диапазона градуировочной характеристики прибора (п. 9.5.3 и п. 12).

Если измеренное значение массовой концентрации кремния превышает верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики, то обработанную пробу воды разбавляют раствором азотной кислоты с массовой долей 5% (п. 9.2.3) не более чем в 100 раз, тщательно перемешивают и диспергируют с использованием ультразвуковой ванны УЗВ-Х/У-МП-РЭЛТЕК в течение 15 мин, а затем проводят измерения.

Выполнение измерений массовой концентрации кремния в анализируемых пробах воды проводят в двух параллелях.

## 16 Обработка результатов измерений

При обработке результатов измерений массовой концентрации кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в анализируемой пробе воды следует учитывать разбавление пробы.

Массовую концентрацию кремния ( $X$ , мг/дм<sup>3</sup>) в единичной пробе рассчитывают по формуле (4):

$$X = \frac{(C_{Si(пос)} - C_{хол.}) \cdot V_{обр.}}{V} \cdot \eta, \quad (4)$$

где  $C_{Si(пос)}$  –массовая концентрация кремния в анализируемой пробе воды, установленная по градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{хол.}$  - массовая концентрация кремния в холостой пробе установленная по градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup>;

$V_{обр.}$  – объем обработанной анализируемой пробы – 100 см<sup>3</sup>, см<sup>3</sup>;

$V$  – анализируемый объем пробы воды, от 100,00 до 1000,00 см<sup>3</sup>, см<sup>3</sup>;

$\eta$  – кратность разбавления.

## 17 Оформление результатов измерений

Результат измерений по настоящей методике в документах, предусматривающих ее использование, представляют в виде:

$$(X_{\text{ср.}} \pm \Delta_{\text{л}}) \text{ мг/дм}^3, (P = 0,95); \quad (5)$$

где  $X_{\text{ср.}}$  – среднее арифметическое значение двух параллельных результатов измерений, разность между которыми не превышает предела повторяемости  $r_n$ , при превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с п. 18.2;

$\Delta_{\text{л}}$  – значение абсолютной погрешности,  $\text{мг/дм}^3$ , рассчитанное по формуле (6):

$$\Delta_{\text{л}} = \delta_{\text{л}} \cdot X_{\text{ср.}} \cdot 0,01, \quad (6)$$

где  $\delta_{\text{л}}$  – показатель точности (п. 2.2), %;

0,01 – коэффициент пересчета погрешности на  $\text{мг/дм}^3$ .

Численные значения результатов измерений должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики абсолютной погрешности, которые не должны содержать более двух значащих цифр.

## 18 Контроль точности результатов измерений

### 18.1 Общие положения

Контроль точности результатов измерений, проводимых по настоящей методике, осуществляют путем поверки применяемых средств измерений, а также путём проведения оперативного контроля процедуры измерений для контроля точности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры.

Периодичность контроля исполнителем процедуры выполнения измерений, а также реализуемые процедуры контроля точности результатов выполняемых измерений регламентируют в Руководстве по качеству аккредитованной лаборатории (центра).

## 18.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости при проведении контрольной процедуры

Алгоритм оперативного контроля повторяемости при проведении контрольной процедуры осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу анализируемой воды делят на две части и выполняют измерения в соответствии с п. (14 – 15).

Результат контрольной процедуры  $r_k$ , мг/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формуле (7):

$$r_k = X_1 - X_2, \quad (7)$$

где  $X_1, X_2$  - результаты единичных измерений (параллельных определений) массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>.

Предел повторяемости  $r_n$ , мг/дм<sup>3</sup>, рассчитывают по формуле (8):

$$r_n = 2,77 \cdot \sigma_r \cdot X_{\text{ср.}} \cdot 0,01, \quad (8)$$

где 2,77 - коэффициент, зависящий от числа контрольных определений (n=2) и доверительной вероятности P=0,95;

$\sigma_r$  - показатель повторяемости, % (п. 2.2);

$X_{\text{ср.}}$  - результат измерений – среднеарифметическое значение двух результатов параллельных измерений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

0,01 - коэффициент пересчета предела повторяемости на мг/дм<sup>3</sup>.

Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию (9):

$$|r_k| \leq r_n. \quad (9)$$

При несоблюдении условия (9) выполняют еще два параллельных определения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным из четырех результатов с нормативом контроля – критическим диапазоном (10):

$$CR_{0,95}(4) = 3,63 \cdot \sigma_r \cdot X'_{\text{ср.}} \cdot 0,01, \quad (10)$$

где 3,63 - коэффициент, зависящий от числа контрольных определений (n=4) и доверительной вероятности P=0,95;

$\sigma_r$  - показатель повторяемости, % (п. 2.2);

$X'_{\text{ср.}}$  - результат измерений – среднеарифметическое значение четырёх результатов измерений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

0,01 - коэффициент пересчета  $CR_{0,95}(4)$  на мг/дм<sup>3</sup>.

Результат контрольной процедуры в этом случае должен удовлетворять условию (11):

$$X_{\text{max}} - X_{\text{min}} \leq CR_{0,95}(4) \quad (11)$$

В случае несоблюдения условия (11) поступают в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-6 (раздел 5).

### **18.3 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления проб**

Оперативный контроль процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы проводят, если массовая концентрация кремния в анализируемой пробе воды превышает величину концентрации, соответствующую нижнему пределу диапазона измерений массовой концентрации не менее чем в два раза (чтобы при разбавлении пробы не получить значение массовой концентрации меньше, чем нижняя граница диапазона измерений определяемого компонента). В противном случае оперативный контроль проводят с использованием метода добавок согласно п. 18.4.

Для введения добавок используют ГСО 8934 массовой концентрации кремния в растворе силиката натрия (п. 5)<sup>38</sup>.

Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$  с нормативом контроля  $K_{\text{н}}$ .

Результат контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$ , мг/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формуле (12):

$$K_{\text{к}} = X_{\text{ср.}}'' + (\eta - 1) \cdot X_{\text{ср.}}' - X_{\text{ср.}} - C_{\text{д}}, \quad (12)$$

где  $X_{\text{ср.}}''$  – результат контрольного измерения – среднеарифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, разбавленной в  $\eta$  раз, с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

<sup>38</sup> При отсутствии ГСО 8934 допускается использовать раствор, приготовленный из силиката натрия (каталожный номер 307815, Sigma-Aldrich).

$X_{\text{ср.}}'$  – результат контрольного измерения – среднеарифметическое значение результатов параллельных определений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды, разбавленной в  $\eta$  раз, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{\text{ср.}}$  – результат измерений – среднеарифметическое значение результатов параллельных контрольных измерений массовой концентрации кремния в исходной анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{д}}$  – массовая концентрация добавки, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля  $K_{\text{н}}$ , рассчитывают по формуле (13):

$$K_{\text{н}} = \sqrt{\Delta_{\text{л}X_{\text{ср}}}^{\prime\prime\prime 2} + (\eta - 1)^2 \cdot \Delta_{\text{л}X_{\text{ср}}}^{\prime 2} + \Delta_{\text{л}X_{\text{ср}}}^2}, \quad (13)$$

где  $\Delta_{\text{л}X_{\text{ср}}}^{\prime\prime\prime}$  – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в разбавленной пробе с добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{\text{л}X_{\text{ср}}}^{\prime}$  – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в разбавленной пробе, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{\text{л}X_{\text{ср}}}$  – значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в исходной пробе, мг/дм<sup>3</sup>.

Значения характеристик абсолютной погрешности результатов измерений рассчитывают по формуле (6).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию (14):

$$|K_{\text{к}}| \leq K_{\text{н}}, \quad (14)$$

процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

#### **18.4 Алгоритм оперативного контроля процедуры выполнения измерений с использованием метода добавок**

Оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$  с нормативом контроля  $K_{\text{н}}$ .

Результат контрольной процедуры  $K_{\text{к}}$ , мг/дм<sup>3</sup> рассчитывают по формуле (15):

$$K_{\text{к}} = X_{\text{ср.}}^{\prime\prime\prime} - X_{\text{ср.}} - C_{\text{д}}, \quad (15)$$

где  $X_{\text{ср.}}^{///}$  – среднее арифметическое результатов контрольных параллельных измерений массовой концентрации кремния в анализируемой пробе воды с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$X_{\text{ср.}}$  - результат измерений – среднеарифметическое значение результатов параллельных контрольных измерений массовой концентрации кремния в исходной анализируемой пробе воды, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_{\text{д}}$  – массовая концентрация добавки, мг/дм<sup>3</sup>.

Норматив контроля погрешности  $K_n$ , рассчитывают по формуле (16):

$$K_n = \sqrt{\Delta_{\text{л}X_{\text{ср.}}^{///}}^2 + \Delta_{\text{л}X_{\text{ср.}}}^2}, \quad (16)$$

где  $\Delta_{\text{л}X_{\text{ср.}}^{///}}$  - значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в пробе с известной добавкой, мг/дм<sup>3</sup>;

$\Delta_{\text{л}X_{\text{ср.}}}$  - значение абсолютной погрешности, соответствующее массовой концентрации кремния в исходной пробе, мг/дм<sup>3</sup>.

Значения характеристик абсолютной погрешности результатов измерений рассчитывают по формуле (6).

Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию (14), процедуру анализа признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (14) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (14) выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

### **18.5 Алгоритм оперативного контроля внутрилабораторной прецизионности при проведении контрольной процедуры**

Контроль внутрилабораторной прецизионности осуществляют для результатов измерений, полученных в соответствии с методикой в условиях внутрилабораторной прецизионности (разные исполнители, и (или) разное время, и (или) разные наборы средств измерений и т. д.). В качестве образцов для контроля используют анализируемые пробы воды: отобранную пробу воды делят на две части и выполняют измерения в условиях внутрилабораторной прецизионности в соответствии с п. (14 – 15).

Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении следующего условия (17):

$$|X_{\text{ср.1}} - X_{\text{ср.2}}| \leq R_{\text{л}}, \quad (17)$$

где  $X_{cp1}$  и  $X_{cp2}$  – результаты измерений массовой концентрации кремния в образцах для контроля, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/дм<sup>3</sup>;

$R_L$  – абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности, мг/дм<sup>3</sup>.

Абсолютное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в одной лаборатории в условиях внутрилабораторной прецизионности ( $R_L$ , мг/дм<sup>3</sup>) рассчитывают по формуле (18):

$$R_L = 2,77 \cdot \sigma_{R_L} \cdot X_{cp} \cdot 0,01, \quad (18)$$

где 2,77 - коэффициент, зависящий от числа контрольных определений ( $n=2$ ) и доверительной вероятности  $P=0,95$ ;

$X_{cp}$  - среднее арифметическое значение контрольных результатов измерений массовой концентрации кремния в образцах для контроля ( $X_{cp1}$  и  $X_{cp2}$ ), мг/дм<sup>3</sup>;

$\sigma_{R_L}$  - показатель внутрилабораторной прецизионности (п. 2.2), %;

0,01 – коэффициент пересчета  $R_L$  на мг/дм<sup>3</sup>.

При выполнении условия (17) говорят об удовлетворительной внутрилабораторной прецизионности результатов измерений.

При превышении предела внутрилабораторной прецизионности анализ повторяют. При повторном превышении указанного предела выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

**Литература**

- 1 Саванина Я.В., Барский Е.Л., Фомина И.А., Лобакова Е.С. Загрязнение водной среды микропластиком: воздействие на биологические объекты, очистка / Информационные технологии в науке, образовании и управлении. 2019. № 2. С. 54 – 58.
- 2 Joana Angelica de Azeredo Amaro, Sergio L. C. Ferreira. Application of factorial design and Doehlert matrix in the optimization of instrumental parameters for direct determination of silicon in naphtha using graphite furnace atomic absorption spectrometry / Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2004. № 19. P. 246 – 249.
- 3 Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984. – 428 с.
- 4 Пупышев А.А. Атомно-абсорбционный спектральный анализ. – М.: Техносфера, 2009. – 782 с.
- 5 Бурылин М.Ю., Темердашев З.А. Перманентные химические модификаторы в практике электротермического атомно-абсорбционного спектроскопического анализа (обзор) / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т.78. № 2. С. 16 – 23.

**Приложение А**  
(справочное)



Рисунок А.1 – Полиметилсилоксан (полидиметилсилоксан)



Рисунок А.2 – Полиорганосилоксаны в косметических средствах

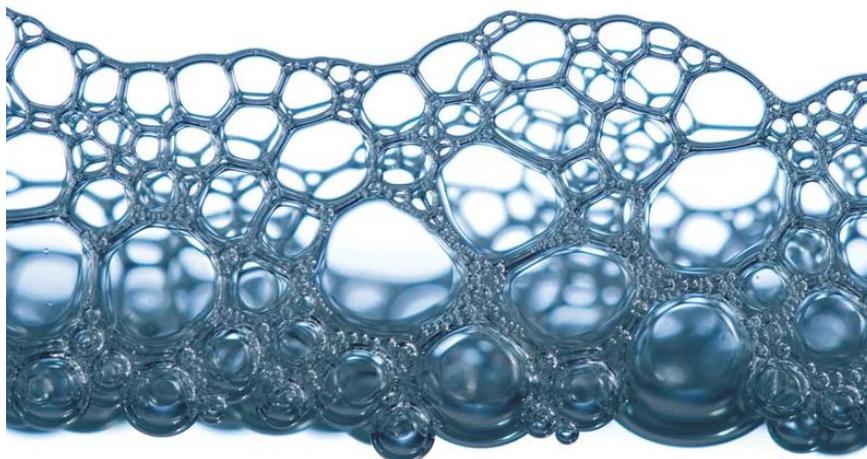


Рисунок А.3 – Пеногаситель на основе полисилоксана



Рисунок А.4 – Использование кремнийорганической композиции на основе  
силоксанового полимера: Антилед (ТУ 2229–006–96657532–2013)

Т а б л и ц а А.1 – Применение полиорганосилоксанов

Применение полиорганосилоксанов	
Основы для низкотемпературных и высокотемпературных жидкостей (рабочая температура от минус 100 °С до плюс 300 °С)	консистентные смазки, пасты и вазелины
	моторные и трансмиссионные масла
	пищевые масла
Жидкости для приборов и механизмов	охлаждающая
	амортизационная
	гидравлическая
	демпфирующая
	диэлектрическая
	антиадгезионная
разделительная	
Теплоносители от минус 100 °С до плюс 300 °С	-
Добавки в:	полирующие составы и мастики
	полирующие составы для мебели
	полирующие составы для автомобилей
	средства бытовой химии
	косметические средства, основа кремов от загара, губной помады и т.п.
	составы по уходу за волосами
	составы по уходу за обувью, кожаных изделий
мастики для пола	
Замасливатели для шерстяных полуфабрикатов в чесальном и ткацком производствах	-
Разделительные и антиадгезионные смазки прессформ	при производстве резинотехнических и пластмассовых изделий
	шинной промышленности
	конвейерных лент
	при производстве каучука
при производстве пластмассовых изделий	
Охлаждающие и диэлектрические жидкости силовых трансформаторов (в т.ч. замена совтола-10)	-
Неподвижные фазы в газожидкостной хроматографии	-
Жидкости для повышения прочности и бездефектности при обработке стеклоизделий и стерилизации медицинских инструментов	-
Реагенты для заключительной отделки хлопчатобумажных тканей	-
Основы пеногасителей	для текстильной промышленности
	буровых растворов нефтяной и газовой промышленности
	для любых процессов и производств
	в пищевой промышленности (стабилизирующая, противопенная добавка E900)

Т а б л и ц а А.2 – Марки полиметилсилоксановых жидкостей (ГОСТ 13032)

Марка	Массовая доля кремния, %	Назначение/Применение
ПМС-5	35,5 -37,0	Теплоносители высоко- и низкотемпературные для приборов, демпфирующие жидкости
ПМС-6	35,5 -37,0	
ПМС-10	36,0 – 37,5	
ПМС-20	37,0 – 38,5	Амортизаторные, гидравлические, разделительные, демпфирующие жидкости в приборах, основа пластичных смазок
ПМС-25	37,0 – 38,5	
ПМС-40	37,0 – 38,5	Добавки в политуры и различные средства бытовой химии, амортизаторные, гидравлические, демпфирующие жидкости
ПМС-50	37,0 – 38,5	
ПМС-100	37,0 – 38,5	
ПМС-200	37,0 – 38,5	
ПМС-300	37,5 – 38,5	Основа вазелиновых паст, в виде водной эмульсии в качестве антиадгезионной смазки форм в производстве резинотехнических, пластмассовых изделий, конвейерных лент в производстве каучука, в виде водной эмульсии для обработки стеклянной тары, демпфирующие жидкости
ПМС-400	37,5 – 38,5	
ПМС-500	37,5 – 38,5	Демпфирующие жидкости
ПМС-1000	37,5 – 38,5	
ПМС-100p	37,0 – 38,5	Основа пластичных низкотемпературных смазок, хладагенты и низкотемпературные жидкости для приборов

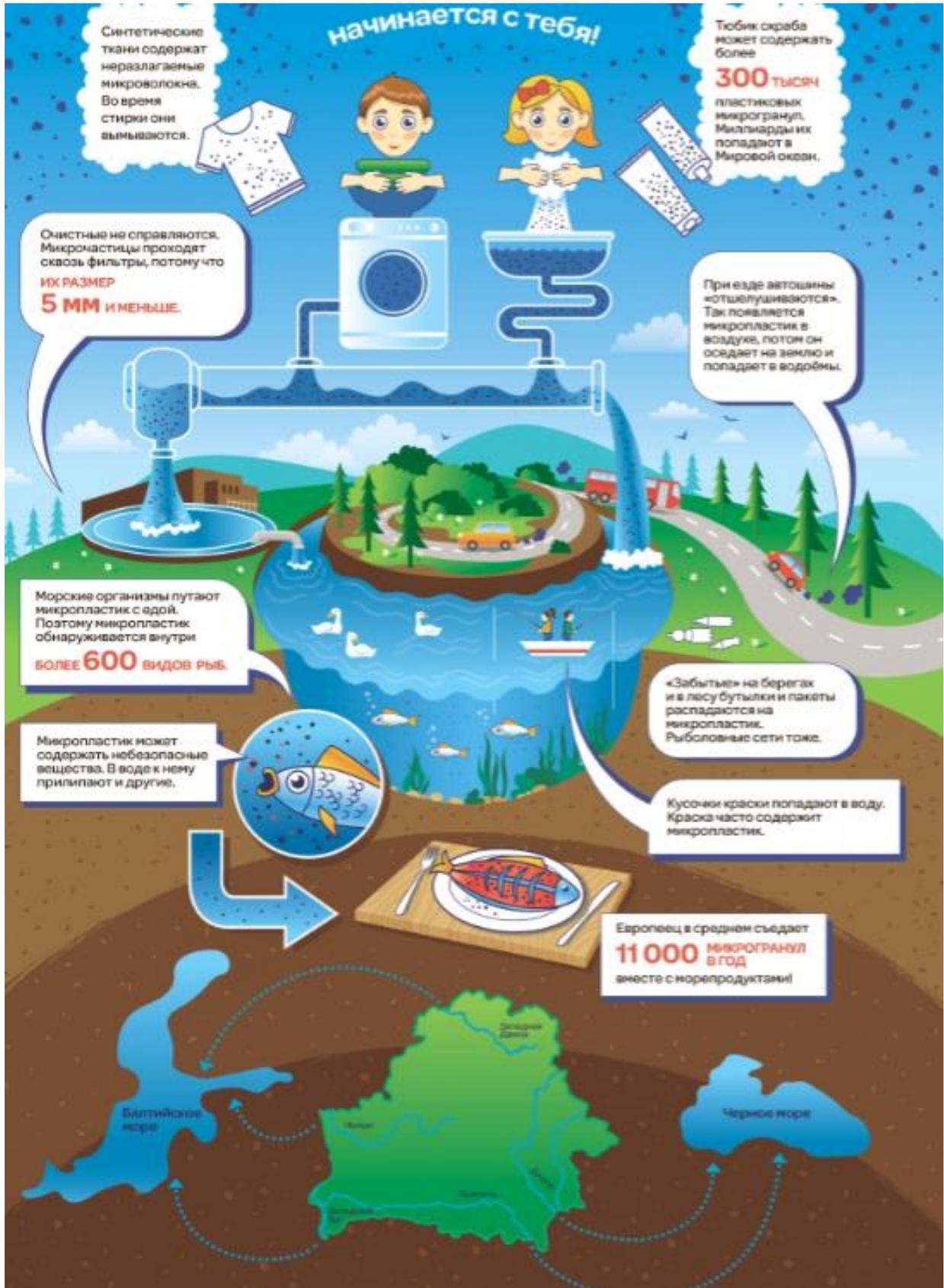


Рисунок А.5 – Полиорганосилоксаны – антропогенные источники загрязнения водного бассейна

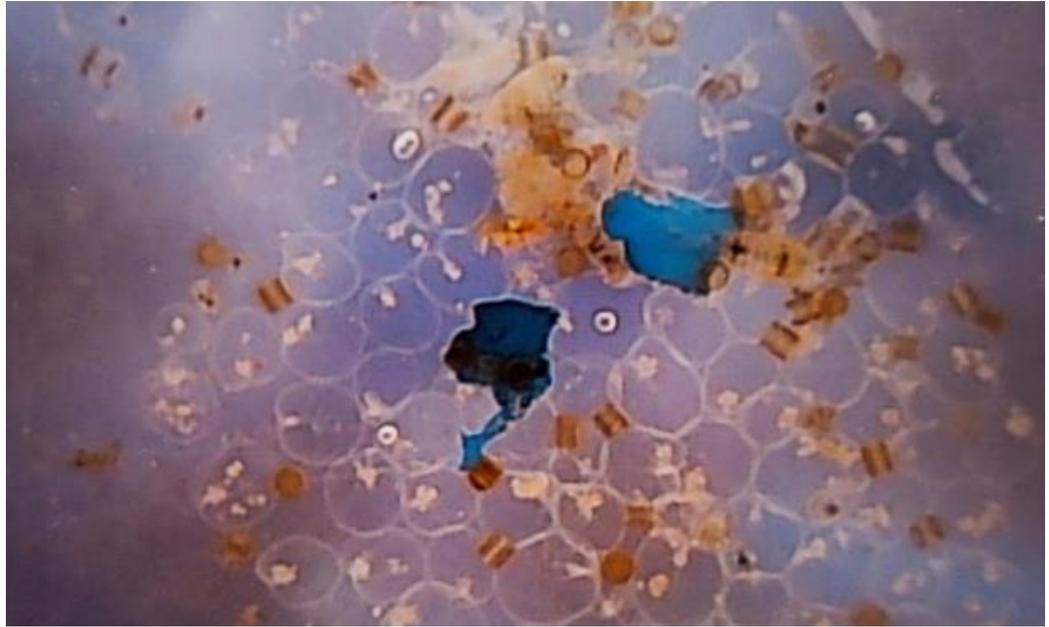


Рисунок А.6 – Содержание полиорганосилоксанов в пресном водоеме (Белоруссия)

**Приложение Б**  
(справочное)

Т а б л и ц а Б.1 – Содержание диоксида кремния в составе стекол некоторых марок [3]

Марка стекла	Содержание кремния диоксида, % (массовая доля)
Йена G 20	76,0
Дюран 50	80,5
Пирекс	81,0
Викор	95-96
Викор № 23	68,4
Викор № 29	68,6
Викор № 846	74,0
Дюборакс	65,7
Нейтральное	72,4
Термометрическое № 59	72,0
Термометрическое № 16	67,3
Водомерное для низких рабочих давлений	75,5
Водомерное для высоких рабочих давлений	81,0
Симакс	80,0
Сиал	75,0
Неутрал	70,2
Палекс	70,0
Супермакс	55,3
Щелочное лантановое стекло	62,0
Нейтральное безборное стекло	55,0



Рисунок Б.1 – Просушка стеклянной лабораторной посуды

**Приложение В**  
(справочное)



Рисунок В.1.1 – Графитовый коммерческий электротермический атомизатор: печь Массманна поперечного нагрева с интегральной платформой для спектрометра атомно-абсорбционного модели contrAA® 700, «Analitik Jena AG», Йена, Германия (вид сверху)



Рисунок В.1.2 – Графитовый коммерческий электротермический атомизатор: печь Массманна поперечного нагрева с интегральной платформой для спектрометра атомно-абсорбционного модели contrAA® 700, «Analitik Jena AG», Йена, Германия (вид сбоку)

Продолжение  
приложения В

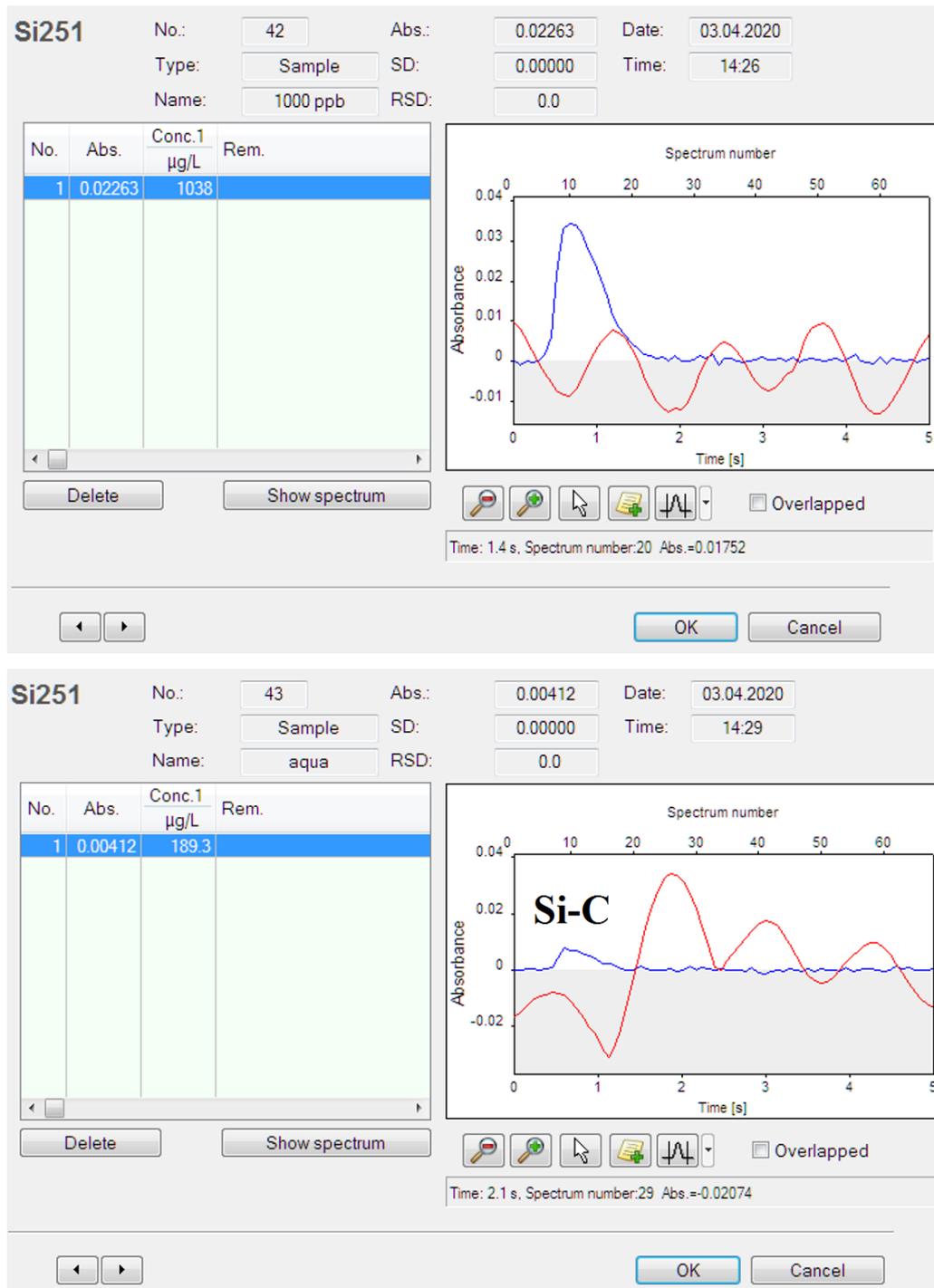


Рисунок В.2 – Взаимодействие кремния с углеродом графитовой трубки:  
«эффект памяти»

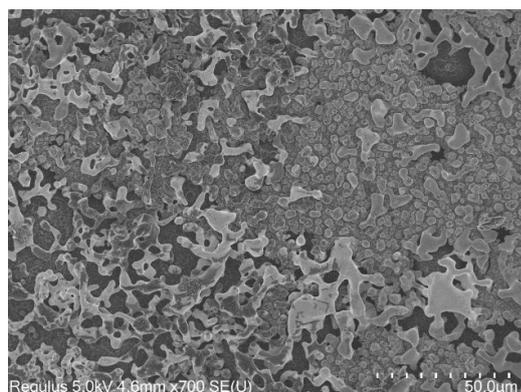


Рисунок В.3.1 - Фотография с изображением металлических частиц вольфрама с разрешением 50 µm на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфрамом натрия. Сканирующая электронная микроскопия<sup>39</sup>

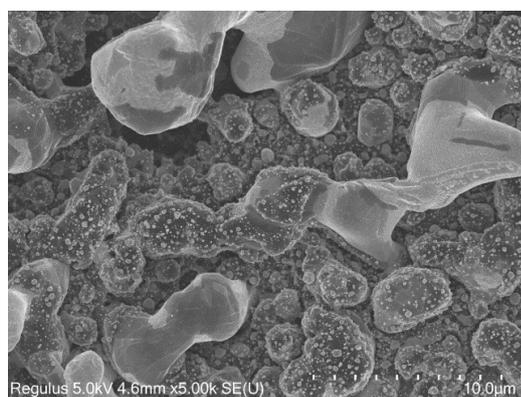


Рисунок В.3.2 - Фотография с изображением металлических частиц вольфрама с разрешением 10 µm на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфрамом натрия. Сканирующая электронная микроскопия

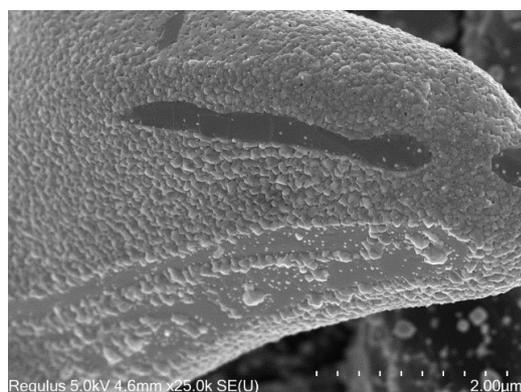


Рисунок В.3.3 - Фотография с изображением металлических частиц вольфрама с разрешением 2 µm на графитовой поверхности печи после термической обработки вольфрамом натрия. Сканирующая электронная микроскопия

<sup>39</sup> Сканирующий электронный микроскоп HITACHI Regulus SU8220

*Продолжение  
приложения В*

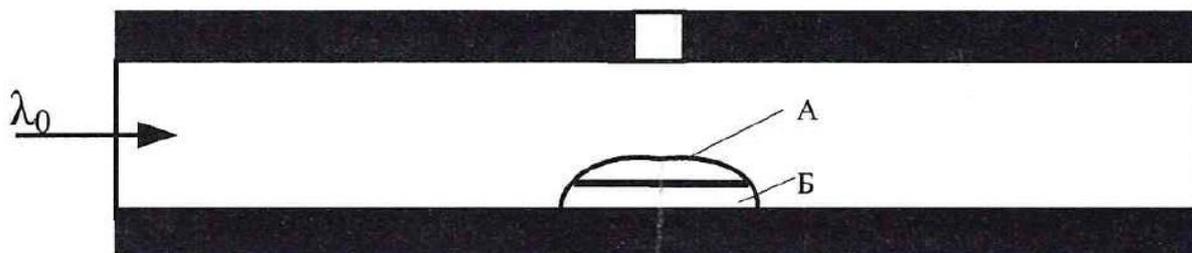


Рисунок В.4 – Модельные представления «толстого» слоя пробы в графитовой печи:

А и Б – зоны слоя пробы, не контактирующие и контактирующие с материалом поверхности атомизатора,  $\lambda_0$  – поток излучения от селективного источника света

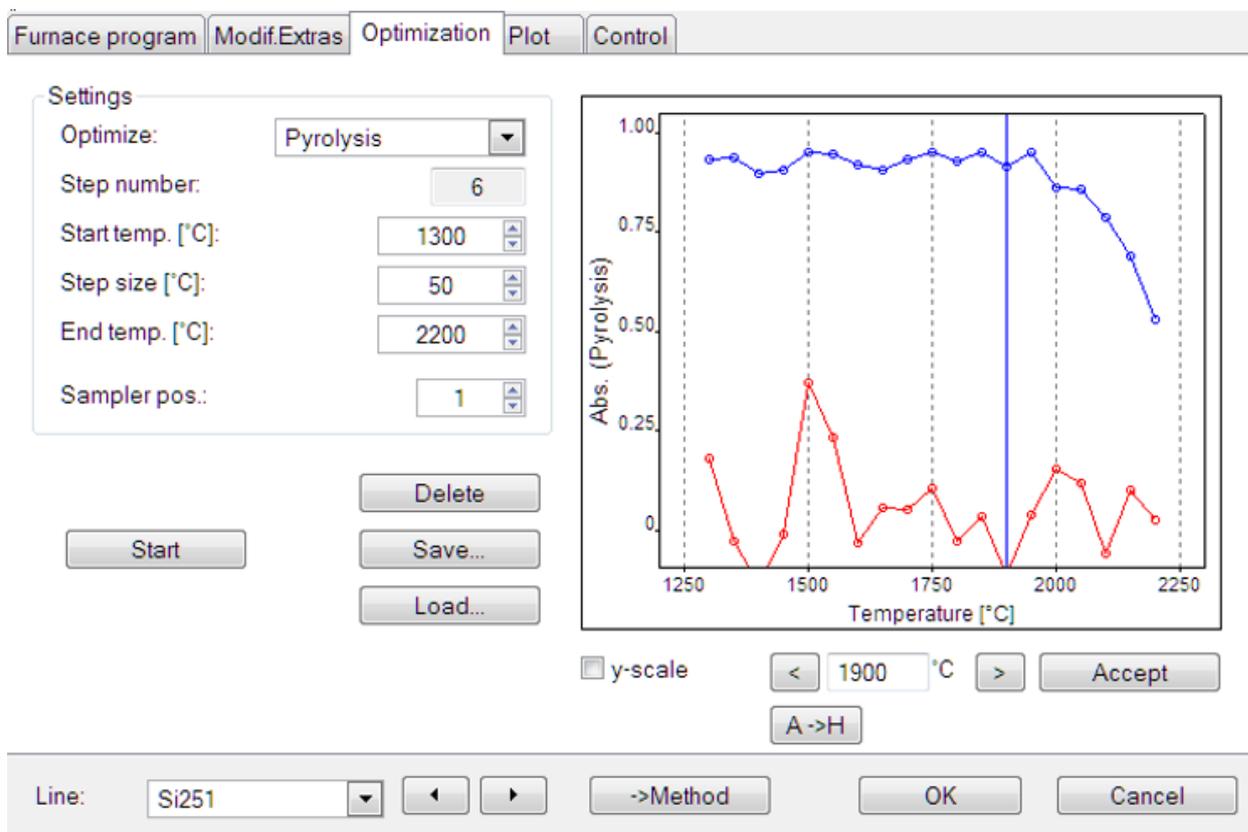


Рисунок В.5 – Нормированная кривая пиролиза для полиорганосилоксана в присутствии вольфрама, палладия и магния в качестве химических модификаторов. Дозировка Si(пос), мг: 100. Химические формы палладия и магния – нитраты. Химическая форма вольфрама – вольфрамат

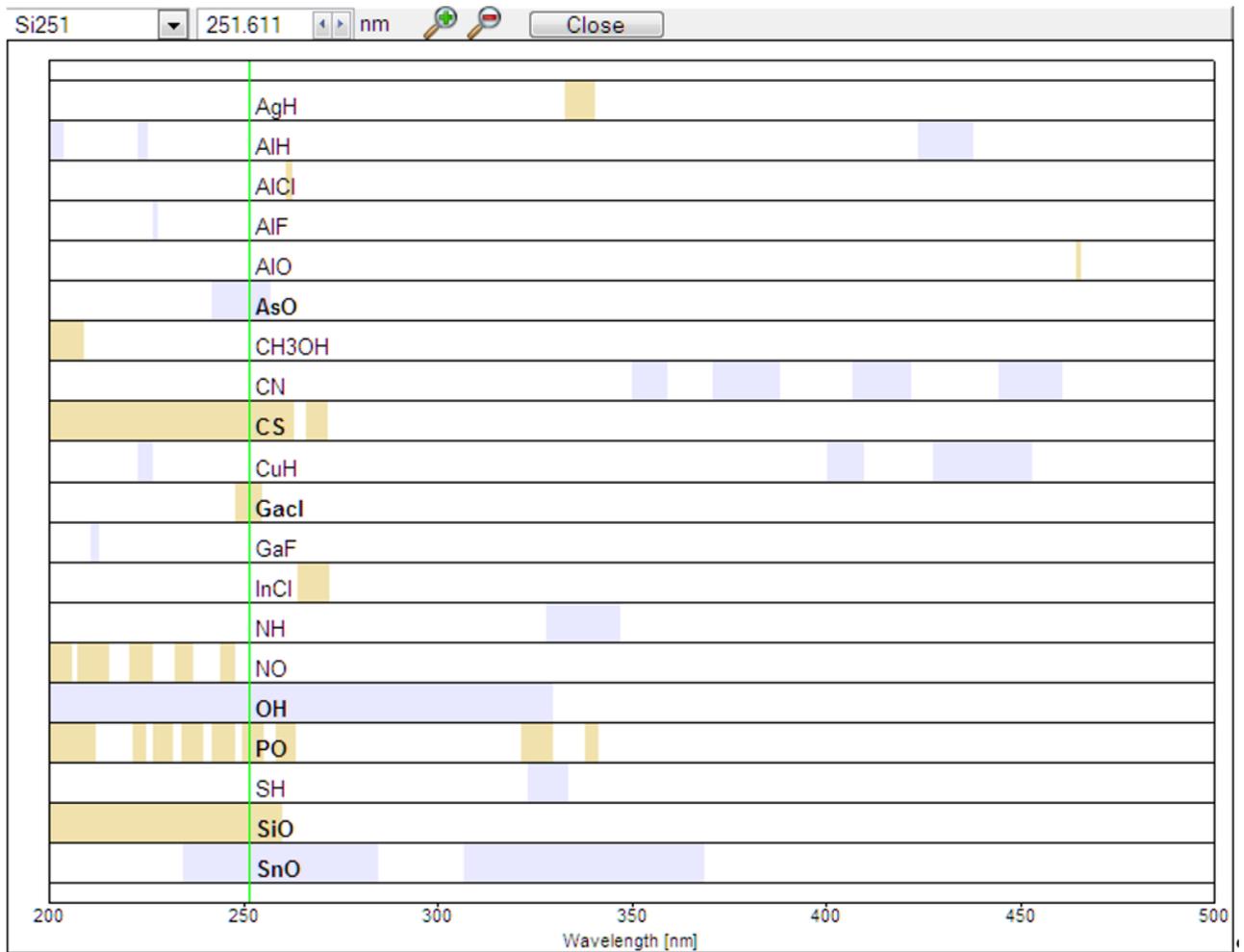


Рисунок В.6 – Наблюдаемые экспериментально возможные селективные спектральные помехи при определении кремния методом ЭТА-ААС

Т а б л и ц а В.1 – Наблюдаемые экспериментально возможные селективные спектральные помехи при определении кремния методом ЭТА-ААС

Вид спектральных наложений	Аналит		Мешающий элемент	
	Элемент	Длина волны, нм	Элемент	Длина волны, нм
Наблюдаемые экспериментально	Si	251,611	Os	251,504
			Ho	251,510
			V	251,515
			Pt	251,558
			Rh	251,575
			Nh	251,611
			Er	251,618
			Fe	251,625
			Fe	251,657
			Cr	251,692
			Fe	251,712
			V	251,714
			V	251,750
			Cr	251,758
			Мешающие молекулярные соединения	
			AsO	
			CS	
			GaCl	
OH				
PO				
SiO				
SnO				

Т а б л и ц а В.2 – Применение концепции STPF при определении кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в воде методом ЭТА-ААС

Определение кремния, содержащегося в его коллоидных формах, в воде методом ЭТА-ААС с использованием спектрометра атомно-абсорбционного модели contrAA® 700, «Analytik Jena AG», Йена, Германия	
Концепция STPF	Мероприятия
Использование рекомендуемой ширины щели монохроматора	Настраивается автоматически в соответствии с параметрами, хранящимися в памяти прибора
Применение печи с пиропокрытием	Использовать печь поперечного нагрева с интегральной платформой из графита с пиропокрытием
Проведение атомизации аналита с платформы	
Применение графитовых печей с поперечным нагревом	
Использование карбидного покрытия	Предварительно обрабатывать поверхность графитовой печи перманентным модификатором: вольфрамом. Химическая форма вольфрама – вольфрамат. Дозировка W, нг: 16725.
Проведение предварительного химического разделения компонентов пробы	Использовать жидкость-жидкостную экстракцию бензолом для извлечения полиорганосилоксанов из матрицы пробы
Использование химической модификации	Вводить в графитовую печь: смешанный химический модификатор для стабилизации кремния в двух зонах «толстого» слоя пробы: Pd/Mg. Химические формы палладия, магния – нитраты. Дозировка Pd, нг: 5000. Дозировка Mg, нг: 2500.
Использование эффективного способа коррекции неселективного поглощения	Привести в действие компенсатор фонового поглощения для его коррекции
Оптимизация температурно-временной программы нагрева	Проводить измерения с использованием температурно-временной программы (п. 10.3, таблица 5)
Регистрация интегральной абсорбции	Проводить режим считывания: Площадь пика / 3 pixel пика