

ПОЧВЫ

Определение обменного марганца
методами ЦИНАОSoils. Determination of exchangeable
manganese by CINAО methodsГОСТ
26486—85Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 26 марта
1985 г. № 820 срок действия установлен

с 01.07.86

до 01.07.96

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт устанавливает методы определения обменного марганца в почвах, вскрышных и вмещающих породах при проведении почвенного, агрохимического, мелиоративного обследований угодий, контроля за состоянием почв и других изыскательских и исследовательских работ.

Суммарная относительная погрешность для фотометрического и атомно-абсорбционного методов составляет 15% при массовой доле марганца в почве до 7 млн^{-1} , 10% — св. 7 млн^{-1} .

1. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО МАРГАНЦА

Сущность метода заключается в извлечении обменного марганца из почвы раствором хлористого калия, получении окрашенного комплекса марганца с формальдоксимом и последующем фотометрировании окрашенного раствора. Влияние сопутствующих элементов устраняют гидроксиламином гидрохлоридом и трилоном Б.

1.1. Метод отбора проб

1.1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483—85.

1.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Для проведения анализа применяют:

фотоэлектроколориметр;

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104—80;

электроплитку;



дозаторы с погрешностью дозирования не более 1% или пипетки и бюретки 2-го класса точности по ГОСТ 20292—74;

кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов, или колбы конические вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336—82;

посуду мерную лабораторную 2-го класса точности по ГОСТ 1770—74;

кислоту серную по ГОСТ 4204, х.ч. или ч.д.а., разбавленную дистиллированной водой 1:4;

аммиак водный по ГОСТ 3760—79, ч.д.а., разбавленный дистиллированной водой 1:40;

гидроксиламин гидрохлорид по ГОСТ 5456—79, ч.д.а.;

калий марганцовокислый, стандарт-титр с ($1/5$ KMnO₄) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.);

калий хлористый по ГОСТ 4234—77, х.ч., раствор концентрации с (KCl) = 1 моль/дм³ (1 н.);

натрий сернистокислый по ГОСТ 429—76, ч.д.а., раствор массовой концентрации 100 г/дм³;

соль динатриевую этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водную (трилон Б) по ГОСТ 10652—73, х.ч. или ч.д.а.;

формалин;

воду дистиллированную по ГОСТ 6709—72;

бумагу фильтровальную по ГОСТ 12026—76.

1.3. Подготовка к анализу

1.3.1. Приготовление раствора формальдоксима
20 г гидроксиламина гидрохлорида, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 200 см³ дистиллированной воды, прибавляют 10 см³ формалина и дистиллированной водой доводят объем раствора до 500 см³.

Раствор готовят в день проведения анализа.

1.3.2. Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорида массовой концентрации 100 г/дм³

Раствор готовят из расчета 100 г гидроксиламина гидрохлорида, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, на 1000 см³ раствора.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой в холодильнике не более недели.

1.3.3. Приготовление раствора трилона Б

Раствор готовят из расчета 18,6 г трилона Б, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г на 1000 см³ раствора.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 мес.

1.3.4. Приготовление маскирующего раствора
1000 см³ раствора трилона Б, приготовленного по п. 1.3.3, смешивают с 500 см³ раствора гидроксиламина гидрохлорида, приготовленного по п. 1.3.2.

Раствор готовят в день проведения анализа.

1.3.5. Приготовление раствора марганца массовой концентрации $1,1 \text{ мг/см}^3$

Содержимое одной ампулы стандарт-титра для приготовления раствора марганцовокислого калия помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см^3 , приливают примерно 500 см^3 дистиллированной воды и 50 см^3 разбавленной 1:4 серной кислоты. Раствор нагревают до температуры $40\text{--}50^\circ\text{C}$, перемешивают стеклянной палочкой до растворения навески и обесцвечивают, прибавляя по каплям раствор сернистокислого натрия. Обесцвеченный раствор кипятят до исчезновения запаха сернистого газа и растворяют в нем 75 г хлористого калия, взвешенного с погрешностью не более $0,1 \text{ г}$. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и дистиллированной водой доводят объем до метки.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

1.3.6. Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 250 см^3 помещают указанные в таблице объемы раствора, приготовленного по п. 1.3.5, и раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм^3 доводят объемы до меток.

Характеристика раствора	Номер раствора сравнения							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Объем раствора, приготовленного по п. 1.3.5, см^3	0	1	2	4	6	8	10	12
Концентрация марганца в растворе сравнения, мг/дм^3	0	4,4	8,8	17,6	26,4	35,2	44,0	52,8
в пересчете на массовую долю в почве, млн^{-1}	0	11	22	44	66	88	110	132

Растворы сравнения используют для градуировки фотоэлектроколориметра в день проведения анализа. Окрашивание растворов сравнения проводят аналогично окрашиванию анализируемых вытяжек и одновременно с ними.

1.4. Проведение анализа

1.4.1. Приготовление вытяжки из почвы

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

1.4.2. Определение марганца

В технологические емкости или конические колбы отбирают по 5 см^3 фильтратов вытяжек и растворов сравнения. К пробам прибавляют по 2 см^3 раствора формальдоксима, по 20 см^3 водного аммиака, разбавленного дистиллированной водой 1:40, и перемешивают. Через 2—5 мин прибавляют по 5 см^3 маскирующего раствора и перемешивают. Окрашенные растворы не ранее чем

через 10 мин и не позднее чем через 30 мин после прибавления маскирующего раствора фотометрируют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 1 см относительно раствора сравнения № 1 при длине волны 490 нм или используя светофильтр с максимумом пропускания в области 450—500 нм.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1%.

1.5. Обработка результатов

1.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн^{-1}), а по оси ординат — соответствующие им показания фотоэлектроколориметра. Массовую долю обменного марганца в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из него результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/ дм^3 . Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения марганца.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн^{-1}) с округлением до целых.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализа.

1.5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют 25% при массовой доле марганца в почве до 7 млн^{-1} , 15% — св. 7 млн^{-1} .

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБМЕННОГО МАРГАНЦА

Сущность метода заключается в извлечении обменного марганца из почвы раствором хлористого калия и последующем измерении поглощения света свободными атомами марганца, образующимися в пламени при введении в него анализируемого раствора. При использовании газовой смеси состава пропан—бутан—воздух для устранения влияния сопутствующих элементов, образующих с марганцем труднодиссоциируемые соединения, в атомизируемые растворы вводят избыток стронция.

2.1. Метод отбора проб

2.1.1. Отбор проб — по ГОСТ 26483—85.

2.2. Аппаратура, материалы и реактивы

Для проведения анализа применяют:

атомно-абсорбционный спектрофотометр с лампой с полым катодом для определения марганца (допустимо использование газовой смеси состава пропан—бутан—воздух и ацетилен—воздух);

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104—80;

дозаторы с погрешностью дозирования не более 1% или цилиндры 2-го класса точности по ГОСТ 1770—74;

кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями из материала, устойчивого к действию применяемых реактивов, или колбы конические вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336—82;

посуду мерную лабораторную 2-го класса точности по ГОСТ 1770—74;

калий марганцовокислый, стандарт-титр с ($\frac{1}{5}$ KMnO₄) = 0,1 моль/дм³ (0,1 н.);

кислоту соляную по ГОСТ 3118—77, х.ч. или ч.д.а.;

стронций 6-водный хлористый по ГОСТ 4140—74, ч.д.а.;

воду дистиллированную по ГОСТ 6709—72.

2.3. Подготовка к анализу

2.3.1. Приготовление запасного раствора стронция массовой концентрации 20 мг/см³

60,8 г 6-водного хлористого стронция, взвешенного с погрешностью не более 0,1 г, растворяют в 600 см³ дистиллированной воды, приливают 164 см³ концентрированной соляной кислоты, дистиллированной водой доводят объем раствора до 1000 см³ и тщательно перемешивают.

Раствор хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

2.3.2. Приготовление рабочего раствора стронция

1 объем раствора, приготовленного по п. 2.3.1, смешивают с 8 объемами дистиллированной воды.

Раствор готовят в день проведения анализа.

2.3.3. Приготовление растворов сравнения

Растворы сравнения готовят по пп. 1.3.5—1.3.6.

Растворы сравнения используют для градуировки атомно-абсорбционного спектрофотометра в день проведения анализа.

2.4. Проведение анализа

2.4.1. Приготовление вытяжки из почвы

Для анализа используют фильтраты вытяжек, приготовленных по ГОСТ 26483—85.

2.4.2. Определение марганца с использованием газовой смеси состава пропан—бутан—воздух

В технологические емкости или конические колбы отбирают

по 5 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 25 см³ рабочего раствора хлористого стронция, приготовленного по п. 2.3.2. Разбавленные растворы вводят в пламя и измеряют поглощение света при длине волны 279,5 нм.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб вытяжек, растворов сравнения и рабочего раствора хлористого стронция при погрешности дозирования не более 1%.

2.4.3. Определение марганца с использованием газовой смеси состава ацетилен—воздух

В технологические емкости или конические колбы отбирают по 1 см³ фильтратов и растворов сравнения. К пробам приливают по 25 см³ дистиллированной воды. Разбавленные растворы фотометрируют при длине волны 279,5 нм.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб анализируемых вытяжек, растворов сравнения и дистиллированной воды при погрешности дозирования не более 1%.

2.5. Обработка результатов

2.5.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовую долю в почве (млн⁻¹), а по оси ординат—соответствующие им показания атомно-абсорбционного спектрофотометра. Массовую долю обменного марганца в анализируемой почве определяют непосредственно по градуировочному графику и вычитают из нее результат холостого опыта. Если результат определения выходит за пределы градуировочного графика, определение повторяют, предварительно разбавив фильтрат раствором хлористого калия концентрации 1 моль/дм³. Результат, найденный по графику, увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен фильтрат.

За результат анализа принимают значение единичного определения марганца.

Результат анализа выражают в миллионных долях (млн⁻¹) с округлением до целых.

При проведении массовых анализов вместо построения градуировочного графика допускается градуирование шкалы прибора по растворам сравнения в день проведения анализов.

2.5.2. Допускаемые относительные отклонения от среднего арифметического результатов повторных анализов при выборочном статистическом контроле при доверительной вероятности $P=0,95$ составляют 25% при массовой доле марганца в почве до 7 млн⁻¹, 15% — св. 7 млн⁻¹.