МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й
С Т А Н Д А Р Т

ГОСТ 4974— 2014

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания марганца фотометрическими методами

(ISO 6333:1986, NEQ)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2015

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Обществом с ограниченной ответственностью «Люмэкс-маркетинг»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии, Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 20 октября 2014 № 71-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК(ИСО 3166) 004 — 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ISO 6333:1986 Water quality — Determination of manganese — Formaldoxime spectrometric method) (Качество воды. Определение марганца. Спектрометрический метод с применением формальдоксима), в части раздела 7

Степень соответствия — неэквивалентная (NEQ)

5 ВЗАМЕН ГОСТ 4974-72

6 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2014 г. № 1539-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 4974-2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 г.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Отбор проб 2
4 Требования к условиям проведения измерений 2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы 3
6 Определение содержания марганца с использованием окисления до перманганат-ионов (метод А) 4
7 Определение содержания марганца с использованием формальдоксима (метод Б) 11
Библиография 15

МКС 13.060.50

Поправка к ГОСТ 4974—2014 Вода питьевая. Определение содержания марганца фотометрическим методом

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица согласования	—	Украина	UA	Минэкономразвития Украины

(ИУС № 3 2020 г.)

Поправка к ГОСТ 8.332—2013, ГОСТ 12.2.121—2013, ГОСТ 12.2.122—2013, ГОСТ 108—2014, ГОСТ 490—2006, ГОСТ 745—2014, ГОСТ 1760—2014, ГОСТ 4570—2014, ГОСТ 4974—2014, ГОСТ 5312—2014, ГОСТ 6034—2014, ГОСТ 10444.12—2013, ГОСТ 14138—2014, ГОСТ 21715—2013, ГОСТ 26602.1—99, ГОСТ 26602.2—99, ГОСТ 26602.3—99, ГОСТ 28038—2013, ГОСТ 30324.0.4—2002 (МЭК 60601-1-4:1996), ГОСТ 30324.30—2002 (МЭК 60601-2-30:1995), ГОСТ 30324.35—2002 (МЭК 60601-2-35:1996), ГОСТ 30324.2.41—2012 (IEC 60601-2-41:2000), ГОСТ 30324.2.47—2012 (IEC 60601-2-47:2001), ГОСТ 30494—2011, ГОСТ 31622—2012, ГОСТ 31624—2012, ГОСТ 31698—2013, ГОСТ 32283—2013, ГОСТ 32572—2013, ГОСТ 32573—2013, ГОСТ 32574—2013, ГОСТ 32782—2014, ГОСТ 32930—2014, ГОСТ ISO 5833—2011

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие	—	Узбекистан | UZ | Узстандарт

(ИУС № 7 2016 г.)

Поправка к ГОСТ 4974—2014 Вода питьевая. Определение содержания марганца фотометрическими методами

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подпункт 6.5.1.1. Второй абзац	40 $см^3$ (35±1) г	400 $см^3$ (35±1) мг

(ИУС № 12 2015 г.)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания марганца фотометрическими методами

Drinking water. Determination of manganese content by photometric methods

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду, в том числе расфасованную в емкости, и воду подземных и поверхностных источников питьевого водоснабжения и устанавливает фотометрические методы определения содержания марганца в диапазоне массовых концентраций от 0,01 до 5,00 мг/дм^{3}с применением:

- окисления соединений марганца до перманганат-ионов после устранения мешающего влияния хлорид-ионов (метод А);
- образования окрашенного соединения с формальдоксимом (метод Б).

Если массовая концентрация марганца превышает 5 мг/дм^3, то анализируемую пробу разбавляют дистиллированной водой, но не более чем в 100 раз.

Методы обеспечивают получение сопоставимых результатов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ OIML R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

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

ГОСТ 195–77 Реактивы. Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 1277–75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1625-89 Формалин технический. Технические условия

ГОСТ 1770–74 (ISO 1042–83, ISO 4788–80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4146-74 Реактивы. Калий надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204 — 77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4208–72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Технические условия

ГОСТ 4328–77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461–77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4523 –77 Реактивы. Магний сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4919.1-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 5456-79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ ИСО 5725-6–2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 6552–80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709- 72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10652–73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10733-98 Часы наручные и карманные механические. Общие технические условия

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

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

ГОСТ ИСО МЭК 17025–2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 19908-90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20478–75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 23350-98 Часы наручные и карманные электронные. Общие технические условия

ГОСТ 24147–80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 26272-98 Часы электронно-механические кварцевые наручные и карманные. Общие технические условия

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

ГОСТ 31861–2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862–2012 Вода питьевая. Отбор проб*

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Отбор проб

3.1 Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05 объемом не менее 1000 $см^3$ в емкости из стекла или полимерного материала.

3.2 Если определение марганца по методу А предполагается проводить не ранее чем через 12 ч после отбора, то отобранную пробу консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты из расчета 5 $см^3$ кислоты на 1000 $см^3$ пробы. Если pH законсервированной пробы выше 2, то добавляют азотную кислоту до достижения pH менее 2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге).

3.3 При использовании метода Б пробу консервируют добавлением 10 $см^3$ раствора серной кислоты по 7.3.6. Если pH законсервированной пробы выше 2, то добавляют раствор серной кислоты до достижения pH менее 2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге).

3.4 Срок хранения пробы, законсервированной по 3.2 или 3.3, - не более 1 мес. при температуре от 2 °С до 8 °С.

4 Требования к условиям проведения измерений

4.1 При подготовке к измерениям и при их проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководствах по эксплуатации или в паспортах средств измерений и вспомогательного оборудования.

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56237-2014 (ИСО 5667-5:2006)

4.2 Измерения объемов воды и растворов проводят при температуре окружающей среды от 15°С до 25°С.

4.3 Все растворы, если это не оговорено особо, следует хранить при температуре окружающей среды от 15 °С до 25 °С в закрытых емкостях.

4.4 Лаборатории, проводящие испытания, должны соответствовать требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Фотометр, спектрофотометр, фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор (далее — прибор), позволяющие измерять оптическую плотность раствора в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм при допускаемой абсолютной погрешности измерений спектрального коэффициента пропускания не более ± 2 % в оптических кюветах с толщиной поглощающего свет слоя от 1 до 10 см.

Межгосударственный стандартный образец состава водных растворов ионов марганца (II) массовой концентрации 1 г/дм^3 с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения не более ± 2 % при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Весы неавтоматического действия по ГОСТ OIML R 76-1 с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,001 г.

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные 2-10-2, 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-1-2-5, 1-1-2-10 или других типов и исполнений по ГОСТ 29227.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919.

Баня водяная любого типа.

Секундомер механический или электронный или часы механические по ГОСТ 10733, или часы электронные по ГОСТ 23350, или часы электронно-механические кварцевые по ГОСТ 26272 любой марки или таймер.

Центрифуга любого типа, пригодная для центрифугирования объемов жидкости до 100 см^3 и обеспечивающая скорость вращения не менее 85 с$^{-1}$ (5000 об./минуту)

Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий температуру от 2 °С до 8 °С.

Колбы конические термостойкие вместимостью 50, 100, 250, 500, 1000, 1500 см^3 по ГОСТ 25336.

Стаканы химические вместимостью 1000 см^3 по ГОСТ 25336.

Чаши для выпаривания фарфоровые ГОСТ 9147 или кварцевые по ГОСТ 19908.

Палочки стеклянные

Фильтры обеззоленные «красная лента»

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478, ч. д. а.

Магний сернокислый 7-водный по ГОСТ 4523, х. ч. или ч. д. а.

Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, х. ч. или ч. д. а.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч. или ч. д. а.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч. д. а.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, ч. д. а.

Ртуть сернокислая окисная, ч. д. а., массовая доля основного вещества не менее 98 %

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Калий надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 4146 или натрий надсернокислый (персульфат), ч. д. а.

Натрий сернистокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 195, безводный, ч. д. а.

Сульфит натрия по ГОСТ 195, безводный, ч. д. а.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, х. ч. или ч. д. а.

Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N′,N′-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652.

Примечание — Допускается использование тетрагидрата ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 4H_2O$) или дигидрата ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 2H_2O$) тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Гидрохлорид гидроксиламина по ГОСТ 5456.

Формальдегид (HCHO), водный раствор (формалин) по ГОСТ 1625.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, х.ч. или по ГОСТ 24147,ос.ч.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,1 % по ГОСТ 4919.1.

Бумага индикаторная универсальная.

Примечание — Допускается применять другие средства измерений, аппаратуру, вспомогательные устройства и материалы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в настоящем стандарте, а также химические реактивы более высокой квалификации.

6 Определение содержания марганца с использованием окисления до перманганат-ионов (метод А)

6.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в каталитическом окислении соединений марганца персульфатом калия или персульфатом натрия до перманганат-ионов с последующим измерением оптической плотности раствора и расчетом массовой концентрации марганца в пробе воды. При использовании прибора, снабженного монохроматором, устанавливают рабочую длину волны 525 нм, при использовании фильтровых приборов - выбирают светофильтр, имеющий максимум поглощения в области (530 ± 20) нм.

В зависимости от способа устранения мешающего влияния хлорид-ионов устанавливаются следующие варианты метода:

1 - с использованием соосаждения с гидроксидом магния;

2 - с выпариванием с серной кислотой;

3 - с использованием комплексообразования с ртутью (II).

6.2 Мешающие влияния

Мешающие влияния устраняют при подготовке пробы. Устранение мешающих влияний в варианте 3 эффективно, если содержание хлорид-ионов в отбираемой для анализа аликвоте пробы не превышает 0,1 г.

6.3 Определение содержания марганца с устранением мешающего влияния хлорид-ионов соосаждением с гидроксидом магния (вариант 1)

6.3.1 Подготовка к проведению измерений

6.3.1.1 Приготовление исходного раствора марганца массовой концентрации 10 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают пипеткой 1 см^3 стандартного образца состава раствора ионов марганца (II) массовой концентрации 1 г/дм^3, разбавляют дистиллированной водой примерно до половины объема колбы, добавляют 0,5 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора - не более 1 мес.

6.3.1.2 Приготовление 10 %-ного раствора сернокислого магния

В коническую колбу (или стакан) вместимостью 100 см^3 вносят 10 г 7-водного сернокислого магния и растворяют в 90 см^3 дистиллированной воды.

Срок хранения раствора - не более 6 мес.

6.3.1.3 Приготовление раствора ортофосфорной кислоты объемной долей 20 %

В стакан вместимостью 1000 см^3 помещают 800 см^3 дистиллированной воды и осторожно при перемешивании и при необходимости при внешнем охлаждении приливают 200 см^3 ортофосфорной кислоты.

Срок хранения раствора — не более 1 года.

6.3.1.4 Приготовление 4 %-ного раствора гидроксида натрия

В коническую колбу вместимостью 100 см^3 помещают 96 см^3 дистиллированной воды и вносят 4 г гидроксида натрия. После растворения гидроксида натрия раствор переносят в сосуд из полимерного материала.

Срок хранения раствора — не более 2 мес.

6.3.1.5 Приготовление 1 %-ного раствора азотнокислого серебра

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 1 г азотнокислого серебра, растворяют в дистиллированной воде и затем доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 1 мес.

6.3.1.6 Приготовление градуировочных растворов

В конические термостойкие колбы вместимостью 50 или 100 см^3 вносят пипеткой 0,00; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 см^3 исходного раствора марганца (6.3.1.1). В каждую колбу добавляют по 10 см^3 раствора ортофосфорной кислоты объемной доли 20 % (см.6.3.1.3), по 10 см^3 раствора азотнокислого серебра (см.6.3.1.5) и по 0,3 г персульфата калия или персульфата натрия. Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой примерно до 40 см^3, доводят до кипения на плитке и кипятят в течение 3 мин.

Растворы охлаждают в токе холодной воды, переносят в мерные колбы вместимостью 50 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация марганца в приготовленных градуировочных растворах равна соответственно 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 мг/дм^3.

Градуировочный раствор, не содержащий марганца, является холостой пробой для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

6.3.1.7 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

6.3.1.8 Градуировка прибора

Измеряют оптическую плотность всех градуировочных растворов и холостой пробы для градуировки (6.3.1.6) три раза при длине волны, указанной в 6.1, в оптической кювете с толщиной поглощающего свет слоя от 2 до 4 см, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

Для каждого градуировочного раствора рассчитывают среднеарифметическое значение из полученных значений оптической плотности.

Устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости среднеарифметических значений оптической плотности градуировочных растворов за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы от массовой концентрации марганца в соответствующем растворе. При этом:

- если прибор снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то градуировочную характеристику устанавливают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора;

- если прибор не предусматривает проведения автоматизированной градуировки, то полученные градуировочные характеристики обрабатывают методом линейной регрессии с использованием предназначенного для этих целей программного обеспечения. При отсутствии такой возможности рассчитывают угловой коэффициент градуировочной характеристики b, (единицы оптической плотности)·дм^3·мг$^{-1}$, по формуле

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{\ell} C_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{\ell} (C_i)^2}, \qquad (1)$$

где C_i — массовая концентрация марганца в i-м градуировочном растворе, мг/дм^3;

A_i — среднеарифметическое значение оптической плотности i-го градуировочного раствора за вычетом оптической плотности холостой пробы для градуировки, единицы оптической плотности;

ℓ — число градуировочных растворов.

Примечание — Программное обеспечение к некоторым приборам позволяет вычислять градуировочный коэффициент K, равный $1/b$.

6.3.1.9 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверку приемлемости градуировочной характеристики с использованием компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

Если прибор не имеет программного обеспечения, предусматривающего проведение автоматизированной градуировки, то для каждого градуировочного раствора рассчитывают значение углового коэффициента градуировочной характеристики b_i, (единицы оптической плотности)·дм^3·мг$^{-1}$, по формуле

$$b_i = \frac{A_i}{C_i}, \qquad (2)$$

где A_i и C_i - см. 6.3.1.8.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении в каждой градуировочной точке условия

$$\frac{|b_i - b|}{b} \le 0{,}10, \qquad (3)$$

где b — значение углового коэффициента градуировочной характеристики, вычисляемое по формуле (1), (единицы оптической плотности)·дм^3·мг$^{-1}$.

Если это условие не выполняется, то установление градуировочной характеристики повторяют.

6.3.1.10 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют не реже одного раза в квартал, а также при замене реактивов, после ремонта или длительного простоя прибора. Для контроля используют один или два заново приготовленных градуировочных раствора по 6.3.1.6 (далее - контрольные растворы).

Измеряют оптическую плотность контрольных растворов аналогично 6.3.1.8 и, используя градуировочную характеристику, по полученным значениям оптической плотности вычисляют значение массовой концентрации марганца в контрольных растворах.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении условия

$$\frac{|C_{изм} - C_к|}{C_к} \le 0{,}12, \qquad (4)$$

где $C_{изм}$ - массовая концентрация марганца в градуировочном растворе, полученная при контрольном измерении, мг/дм^3;

$C_к$ - действительное значение массовой концентрации марганца в градуировочном растворе, мг/дм^3.

Если условие (4) не выполняется только для одного контрольного раствора, то заново готовят этот контрольный раствор и проводят повторные измерения. Результаты повторного контроля считают окончательными. При этом если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, то градуировку прибора проводят заново.

6.3.1.11 Подготовка проб воды к анализу

6.3.1.11.1 Если проба воды была законсервирована (3.2), то определяют объем 4 %-ного раствора гидроксида натрия, необходимый для нейтрализации кислоты.

Для этого отбирают аликвоту воды объемом V_1 = 100 см^3, добавляют от 3 до 5 капель 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина и приливают из градуированной пипетки 4 %-ный раствор гидроксида натрия (6.3.1.4) до появления неисчезающей в течение 30 с розовой окраски. Отмечают объем израсходованного раствора гидроксида натрия и при необходимости пересчитывают его на объем аликвоты пробы, отбираемой для проведения определения по 6.3.1.11.2. Аликвоту, использованную для нахождения объема раствора гидроксида натрия, отбрасывают.

6.3.1.11.2 Если проба воды не была законсервирована при отборе, то к аликвоте 100 см^3 пробы добавляют 2 см^3 4 %-ного раствора гидроксида натрия (6.3.1.4), перемешивают, добавляют 2 см^3

10 %-ного раствора сернокислого магния (6.3.1.2), опять перемешивают и оставляют до оседания осадка гидроксида магния, с которым происходит соосаждение марганца, на дно стакана. В зависимости от ожидаемого значения массовой концентрации марганца объем аликвоты может быть увеличен до 500 см^3. При этом объем добавляемых растворов гидроксида натрия и сернокислого магния изменяют пропорционально.

Если проба воды была законсервирована при отборе, то к аликвоте пробы добавляют определенный по 6.3.1.11.1 объем раствора гидроксида натрия и затем проводят все операции, предусмотренные для незаконсервированной пробы, начиная с добавления раствора сернокислого магния.

6.3.1.11.3 После отстаивания большую часть раствора над осадком декантируют, а остаток отфильтровывают через обеззоленный фильтр «красная лента». Осадок на фильтре промывают два-три раза дистиллированной водой и растворяют в 10 см^3 раствора ортофосфорной кислоты (6.3.1.3), собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью V_2 = 50 см^3.

Промывают фильтр дистиллированной водой два-три раза так, чтобы общий объем фильтрата и промывных вод в колбе составлял примерно 35 см^3. Затем добавляют 10 см^3 1 %-ного раствора азотнокислого серебра (6.3.1.5) и перемешивают. При этом не должно наблюдаться помутнения раствора вследствие образования хлорида серебра. К раствору добавляют примерно 0,3 г персульфата аммония или персульфата калия, доводят до кипения на плитке и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин.

После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки и проводят измерение оптической плотности по 6.3.2.

6.3.1.11.4 Если после добавления раствора азотнокислого серебра (6.3.1.5) образуется белый осадок или помутнение, то колбу с раствором резко встряхивают до тех пор, пока осадок не соберется в комья и раствор не осветлится. Затем раствор центрифугируют или фильтруют через сухой фильтр «красная лента» в другую мерную колбу вместимостью 50 см^3, осадок промывают 2-3 раза небольшим количеством дистиллированной воды и отбрасывают. К фильтрату с промывными водами добавляют 0,3 г персульфата аммония или персульфата калия (раздел 5), доводят до кипения на плитке и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки и проводят измерение оптической плотности по 6.3.2.

6.3.1.11.5 Аналогично подготавливают холостую пробу, заменяя пробу анализируемой воды дистиллированной водой. Если пробу воды консервировали (см.3.2), то перед анализом холостой пробы к ней добавляют азотную кислоту в том же объеме, что и при консервировании пробы воды.

6.3.2 Проведение измерений

Проводят не менее трех раз измерение оптической плотности пробы и холостой пробы, подготовленных по 6.3.1.11 относительно дистиллированной воды в тех же условиях, в которых были проведены измерения градуировочных растворов (см.6.3.1.8).

Рассчитывают среднеарифметическое значение полученных значений.

Если значение оптической плотности подготовленной пробы выходит за верхний предел диапазона градуировочной характеристики, то анализ пробы повторяют, отобрав меньшую аликвоту, либо пробу воды до начала анализа разбавляют дистиллированной водой и проводят с разбавленной пробой все операции по 6.3.1.11.1 - 6.3.1.11.4.

Коэффициент разбавления f рассчитывают по формуле

$$f = \frac{V_к}{V_а}, \qquad (5)$$

где $V_к$ — объем мерной колбы, использованный для разбавления пробы, см^3;

$V_а$ — объем аликвоты пробы, отобранный для разбавления, см^3.

6.3.3 Обработка результатов измерений

6.3.3.1 При наличии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации порядок обработки результатов определяется руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

6.3.3.2 При отсутствии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации массовую концентрацию марганца в пробе воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(A - A_0) \cdot V_2 \cdot f}{b \cdot V_1}, \quad (6)$$

где A — оптическая плотность подготовленной пробы воды (6.3.2), единицы оптической плотности;

A_0 — оптическая плотность холостой пробы воды (6.3.2), единицы оптической плотности;

V_2 — объем подготовленной по 6.3.1.11.3 пробы, $см^3$;

f — коэффициент разбавления [формула (5)].

b — угловой коэффициент градуировочной характеристики [формула (1)], (единицы оптической плотности)·$дм^3 \cdot мг^{-1}$;

V_1 — объем аликвоты пробы (исходной или разбавленной по 6.3.2), взятой для проведения определения по 6.3.1.11.1 или 6.3.1.11.2, $см^3$;

6.3.3.3 За результат измерений массовой концентрации марганца принимают среднеарифметическое значение результатов двух измерений X_1 и X_2, полученных в условиях повторяемости, при выполнении условия

$$200|X_1 - X_2| \le r(X_1 + X_2), \quad (7)$$

где r — значение предела повторяемости по таблице 1.

При невыполнении условия (7) используют методы проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, и установления окончательного результата измерений согласно ГОСТ ИСО 5725-6, подраздел 5.2.

Примечание — При получении результатов измерений в двух лабораториях за результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в двух лабораториях $\overline{X}_{1лаб}$ и $\overline{X}_{2лаб}$ при выполнении условия

$$200\left|\overline{X}_{1лаб} - \overline{X}_{2лаб}\right| \le R\left(\overline{X}_{1лаб} + \overline{X}_{2лаб}\right), \quad (8)$$

где R — значение предела воспроизводимости по таблице 1.

При невыполнении условия (8) для проверки приемлемости в условиях воспроизводимости каждая лаборатория должна выполнить процедуры согласно ГОСТ ИСО 5725-6 пункты 5.2.2, 5.3.2.2.

6.3.4 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации марганца, мг/дм^3	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости при P = 0,95) r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при P = 0,95) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при вероятности P = 0,95) ± δ, %
От 0,01 до 0,05 включ.	22	35	25
Св. 0,05 до 5,00 включ.	14	21	15
* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата k = 2.			

Если пробу воды разбавляли согласно 6.3.2, то используют значения метрологических характеристик по таблице 1 для разбавленной пробы.

6.3.5 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 или рекомендаций [1].

6.3.6 Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025. При этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт с указанием метода измерений.

Результаты измерений массовой концентрации марганца, мг/дм^3, представляют в виде

$$\bar{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X} \text{ при } P = 0,95 \text{ или } \bar{X} \pm 0,01 \cdot U_{отн} \cdot \bar{X} \text{ при } k = 2, \quad (9)$$

где δ — доверительные границы относительной погрешности измерений массовой концентрации марганца по таблице 1, %;

$U_{отн}$ — относительная расширенная неопределенность, %, при коэффициенте охвата k = 2 по таблице 1.

Численное значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение показателя точности измерений, выраженное в миллиграммах на кубический дециметр. Абсолютное значение показателя точности измерений представляют двумя значащими цифрами, если первая цифра не превышает трех. В остальных случаях оставляют одну значащую цифру.

6.4 Определение содержания марганца с устранением мешающего влияния хлорид-ионов выпариванием с серной кислотой (вариант 2)

6.4.1 Подготовка к измерениям — по 6.3.1 с ниже следующими уточнениями.

6.4.1.1 Приготовление раствора азотнокислого серебра молярной концентрации 0,1 моль/дм^3

В коническую колбу вместимостью 1500 см^3 растворяют 17 г азотнокислого серебра в 1000 см^3 дистиллированной воды.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 1 мес.

Примечание — Допускается приготовление меньшего объема раствора, исходя из потребности.

6.4.1.2 Приготовление раствора серной кислоты объемной долей 33,3 %

В термостойкий стакан вместимостью 1000 см^3 помещают 500 см^3 дистиллированной воды и осторожно при перемешивании и внешнем охлаждении приливают 250 см^3 концентрированной серной кислоты.

Срок хранения раствора не ограничен.

6.4.1.3 Подготовка проб воды к анализу

В фарфоровую чашу вносят аликвоту пробы воды, отмеренную цилиндром, осторожно прибавляют 5 $см^3$ раствора серной кислоты (6.4.1.2) и выпаривают сначала на водяной бане, а затем на электрической плитке для полного удаления кислоты.

Примечание — Рекомендуемый объем аликвоты пробы составляет 100 $см^3$ при ожидаемом значении массовой концентрации марганца в пробе от 0,05 до 1 $мг/дм^3$. При более низком содержании марганца (от 0,01 до 0,05 $мг/дм^3$) объем аликвоты должен быть увеличен до 250 - 500 $см^3$, а при более высоком (свыше 1 $мг/дм^3$) - уменьшен до 20 или 25 $см^3$.

Сухой остаток смачивают небольшим количеством дистиллированной воды, прибавляют 5 $см^3$ концентрированной азотной кислоты (раздел 5), 10 $см^3$ горячей дистиллированной воды и нагревают до растворения осадка. Раствор переносят в термостойкую коническую колбу вместимостью 50 $см^3$, добавляют 3 $см^3$ раствора азотнокислого серебра молярной концентрации 0,1 $моль/дм^3$ (см.6.4.1.1), вносят 0,2 г персульфата аммония (раздел 5), нагревают до кипения и кипятят на плитке в течение 3 мин.

Колбу охлаждают под струей холодной воды, ее содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ и доводят ее объем дистиллированной водой до метки, затем проводят измерения по 6.4.2.

6.4.1.4 Подготовка холостой пробы - по 6.3.1.11.5.

6.4.2 Проведение измерений — по 6.3.2 с использованием градуировочной характеристики по 6.3.1.8. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

6.4.3 Обработка результатов измерений — по 6.3.3.

6.4.4 Метрологические характеристики — по 6.3.4.

6.4.5 Контроль качества результатов измерений — по 6.3.5.

6.4.6 Оформление результатов измерений — по 6.3.6.

6.5 Определение содержания марганца с устранением мешающего влияния хлорид-ионов добавлением сернокислой ртути (вариант 3)

6.5.1 Подготовка к измерениям — по 6.3.1 с ниже следующими уточнениями.

6.5.1.1 Приготовление смешанного реагента

В термостойкую коническую колбу вместимостью 1000 $см^3$ вносят 200 $см^3$ дистиллированной воды, 40 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и 75 г окисной сернокислой ртути, затем добавляют 200 $см^3$ ортофосфорной кислоты (раздел 5) и (35 ± 1) г азотнокислого серебра (раздел 5). После охлаждения содержимое колбы переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения смешанного реагента — не более 6 мес.

Примечание — Допускается приготовление меньшего объема смешанного реагента в зависимости от потребности.

6.5.1.2 Приготовление градуировочных растворов

В термостойкие конические колбы вместимостью 100 $см^3$ пипетками вносят 0,00; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00; 6,0; 8,0 и 10,0 $см^3$ исходного раствора марганца (6.3.1.1).

Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой до объема 80 – 90 $см^3$ и в каждую колбу добавляют по 5 $см^3$ смешанного реагента (6.5.1.1), 1,0 г персульфата аммония (раздел 5), доводят раствор до кипения и кипятят на электрической плитке 3 мин.

Колбы быстро охлаждают под струей холодной воды, их содержимое переносят в мерные колбы вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Градуировочный раствор, не содержащий марганца (с массовой концентрацией марганца, равной нулю), является холостой пробой для градуировки. Массовая концентрация марганца в остальных градуировочных растворах равна соответственно 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 $мг/дм^3$.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

6.5.1.3 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

6.5.1.4 Градуировка прибора - по 6.3.1.8 с использованием градуировочных растворов по 6.5.1.2, проверка приемлемости градуировочной характеристики - по 6.3.1.9, контроль стабильности градуировочной характеристики - по 6.3.1.10.

6.5.1.5 Подготовка проб воды к анализу

В термостойкую коническую колбу вместимостью 100, 250 или 500 $см^3$ вносят цилиндром аликвоту пробы воды, добавляют 1 каплю пероксида водорода (раздел 5), 5 $см^3$ смешанного реагента (6.5.1.1) и пробу концентрируют упариванием на плитке до 90 $см^3$ или разбавляют дистиллированной водой до того же объема. Затем добавляют 1,0 г персульфата аммония (раздел 5) и на электрической плитке доводят раствор до кипения и кипятят 3 мин.

Колбу охлаждают под струей холодной воды, ее содержимое переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Примечание — Рекомендуемый объем аликвоты пробы составляет 100 $см^3$ при ожидаемом значении массовой концентрации марганца в пробе от 0,05 до 1 $мг/дм^3$. При более низком содержании марганца (от 0,01 до 0,05 $мг/дм^3$) объем аликвоты должен быть увеличен до 250 - 500 $см^3$, а при более высоком (свыше 1 $мг/дм^3$) - уменьшен до 20 или 25 $см^3$.

6.5.1.6 Подготовка холостой пробы - по 6.3.1.11.5.

6.5.2 Проведение измерений — по 6.3.2 с использованием градуировочной характеристики по 6.5.1.4. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

6.5.3 Обработка результатов измерений — по 6.3.3.

6.5.4 Метрологические характеристики — по 6.3.4.

6.5.5 Контроль качества результатов измерений — по 6.3.5.

6.5.6 Оформление результатов измерений — по 6.3.6.

7 Определение содержания марганца с использованием формальдоксима (метод Б)

7.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в образовании комплексного соединения марганца с формальдоксимом в щелочной среде с последующим измерением оптической плотности раствора и расчетом массовой концентрации марганца в пробе воды. При использовании прибора, снабженного монохроматором, устанавливают рабочую длину волны 455 нм, при использовании фильтровых приборов - выбирают светофильтр, имеющий максимум поглощения в области (440 ± 20) нм.

7.2 Мешающие влияния

Ионы железа (II) образуют фиолетовый комплекс с формальдоксимом, который мешает определению марганца. Это влияние устраняют при подготовке пробы добавлением растворов этилендиаминтетраацетата натрия (7.3.1), смешанного раствора гидроксиламина гидрохлорид и аммиака (7.3.5), а также соли Мора (7.3.7), содержащего ионы железа (II), во все градуировочные растворы, холостую пробу и аликвоту пробы воды.

Присутствие 1 $мг/дм^3$ кобальта (что маловероятно для воды, входящей в область применения настоящего стандарта) дает отклик, эквивалентный 40 $мкг/дм^3$ марганца.

В присутствии кальция ортофосфат-ионы при содержании выше 2 $мг/дм^3$ (в пересчете на фосфор) могут занижать результаты. Совместное присутствие кальция и магния при суммарном значении массовой концентрации выше 300 $мг/дм^3$ вызывает завышение результатов. Указанные мешающие влияния устраняют при подготовке пробы воды по 7.3.13.

7.3 Подготовка к измерениям

7.3.1 Приготовление раствора этилендиаминтетраацетата натрия молярной концентрации 0,24 $моль/дм^3$

В мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, наполовину заполненную водой, вносят 90 г трилона Б, добавляют 19 г гидроксида натрия и после полного растворения доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала — не более 2 мес.

Примечание — Аналогично можно получить указанный раствор, растворяя в дистиллированной воде 109 г тетрагидрата ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 4H_2O$) или 100 г дигидрата ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 2H_2O$) тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в дистиллированной воде и довести до метки дистиллированной водой.

7.3.2 Приготовление раствора формальдоксима

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 50 см^3 дистиллированной воды, добавляют 10 г гидроксиламина гидрохлорид и после его растворения добавляют 5 см^3 водного раствора формальдегида (формалина) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора при температуре от 2 °С до 8 °С — не более 1 мес.

7.3.3 Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорид молярной концентрации 6 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 вносят 42 г гидроксиламина гидрохлорид, растворяют в дистиллированной воде и затем доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора при температуре от 2 °С до 8 °С– не более 1 мес.

7.3.4 Приготовление раствора аммиака молярной концентрации 4,7 моль/дм^3

В мерную колбу вместимостью 200 см^3 вносят 50 см^3 дистиллированной воды, добавляют 70 см^3 концентрированного водного раствора аммиака (раздел 5) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в плотно закрытой емкости из полимерного материала — не более 2 мес.

7.3.5 Приготовление смешанного раствора гидрохлорида гидроксиламина и аммиака

Смешивают равные объемы растворов аммиака (7.3.4) и гидрохлорида гидроксиламина (7.3.3).

Срок хранения раствора при температуре от 2 °С до 8 °С в плотно закрытой емкости из полимерного материала — не более 7 сут.

7.3.6 Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрации примерно 3 моль/дм^3

В термостойкий стакан вместимостью 1000 см^3 вносят 750 см^3 дистиллированной воды, осторожно при перемешивании и при необходимости охлаждении добавляют 170 см^3 концентрированной серной кислоты. Содержимому стакана дают остыть, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более 1 года.

7.3.7 Приготовление раствора соли Мора массовой концентрации 700 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 1000 см^3 вносят 500 см^3 дистиллированной воды, добавляют 700 мг соли Мора [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], после растворения добавляют 1 см^3 раствора серной кислоты (7.3.6) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора при температуре от 2 °С до 8 °С в темном месте — не более 3 мес.

7.3.8 Приготовление раствора гидроокиси натрия молярной концентрацией 4 моль/дм^3

В стакан или коническую колбу помещают от 500 до 600 см^3 дистиллированной воды, вносят 160 г гидроокиси натрия и после полного растворения переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала — не более 2 мес.

7.3.9 Приготовление исходного раствора марганца массовой концентрации 100 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 5 см^3 стандартного образца состава раствора ионов марганца (II), добавляют 0,5 см^3 раствора серной кислоты (7.3.6), доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

7.3.10 Приготовление рабочего раствора марганца массовой концентрации 5 мг/дм^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 вносят 2,5 см^3 исходного раствора марганца (7.3.9), добавляют 0,5 см^3 раствора серной кислоты (7.3.6) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более 1 мес.

7.3.11 Приготовление градуировочных растворов

7.3.11.1 Приготовление градуировочных растворов марганца в диапазоне массовой концентрации от 0,05 до 1,00 мг/дм^3

В ряд из восьми мерных колб вместимостью 50 см^3 каждая вносят пипетками 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см^3 рабочего раствора марганца по 7.3.10, добавляют 0,5 см^3 раствора серной кислоты по 7.3.6 и доводят дистиллированной водой до метки. Массовая концентрация марганца в рабо-

чих градуировочных растворах составляет соответственно 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 и 1,00 мг/дм^3.

Градуировочные растворы готовят перед применением.

7.3.11.2 Приготовление градуировочных растворов для диапазона массовой концентрации марганца от 0,5 до 5,0 мг/дм^3

В ряд из семи мерных колб вместимостью 50 см^3 каждая вносят 0,00; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 и 2,50 см^3 исходного раствора марганца по 7.3.9, добавляют 0,5 см^3 раствора серной кислоты по 7.3.6 и доводят дистиллированной водой до метки. Массовая концентрация марганца в градуировочных растворах составляет соответственно 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мг/дм^3.

Градуировочные растворы готовят перед применением.

7.3.11.3 Обработка градуировочных растворов для образования окрашенного соединения

Градуировочные растворы (7.3.11.1 и 7.3.11.2) переносят в конические колбы вместимостью 100 см^3.

В каждую коническую колбу с градуировочными растворами (7.3.11.1 , 7.3.11.2) вносят 1 см^3 раствора соли Мора (II) (7.3.7), 2 см^3 раствора этилендиаминтетраацетата (7.3.1) и перемешивают, затем вносят 1 см^3 раствора формальдоксима (7.3.2) и сразу же добавляют 2 см^3 раствора гидроксида натрия (7.3.8).

Содержимое каждой колбы тщательно перемешивают и через 5 — 10 мин добавляют в каждую колбу, перемешивая ее содержимое, 3 см^3 смешанного раствора гидрохлорида гидроксиламина и аммиака (7.3.5). Растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 1 ч, но не более 4 ч и затем проводят измерения по 7.3.12.

Градуировочные растворы, не содержащие марганца (с массовой концентрацией марганца, равной нулю), являются холостой пробой для градуировки.

7.3.12 Градуировка прибора — по 6.3.1.8 с использованием градуировочных растворов, обработанных по 7.3.11.3, и установлением отдельных градуировочных характеристик для диапазона от 0,05 до 1,00 мг/дм^3 с применением кювет с толщиной поглощающего свет слоя от 4 до 10 см (рекомендуемое значение 5 см) и от 0,5 до 5,0 мг/дм^3 с использованием кювет с толщиной поглощающего свет слоя 1 см. Значение оптической плотности холостой пробы для градуировки относительно дистиллированной воды используют при проверке приемлемости оптической плотности холостой пробы по 7.3.14.

Проверка приемлемости градуировочных характеристик - по 6.3.1.9, контроль стабильности градуировочных характеристик — по 6.3.1.10.

7.3.13 Подготовка проб воды

7.3.13.1 Если пробу не консервировали, то ее подкисляют в соответствии с 3.3.

7.3.13.2 Если ожидаемое значение массовой концентрации марганца в пробе не менее 0,05 мг/дм^3, то отбирают цилиндром аликвоту анализируемой пробы (3.3, 7.3.13.1) объемом 50 см^3 и переносят ее в коническую колбу вместимостью 100 см^3.

7.3.13.3 Если ожидаемое значение массовой концентрации марганца в пробе воды менее 0,05 мг/дм^3, то отбирают цилиндром аликвоту анализируемой воды (3.3, 7.3.13.1) объемом 250 см^3. Помещают пробу в чашку для упаривания и упаривают на водяной бане или электроплитке, при необходимости в несколько приемов, до объема примерно 30 см^3. При упаривании на электроплитке проба не должна кипеть во избежание разбрызгивания. Упаренную пробу переносят в коническую колбу вместимостью 100 см^3, добавляют 2,5 см^3 раствора гидроксида натрия (7.3.8) и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Необходимо убедиться, что после добавления раствора гидроксида натрия pH пробы не превышает 3 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Если это условие не выполняется, то добавляют по каплям раствор серной кислоты по 7.3.6 до достижения значения pH менее 3.

7.3.13.4 К пробе (7.3.13.2, 7.3.13.3) добавляют (225 ± 25) мг персульфата калия или персульфата натрия в качестве окислителя (раздел 5) и кипятят в течение 40 мин, охлаждают, содержимое колбы переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, доводят до метки дистиллированной водой и добавляют примерно 0,5 г сульфита натрия (раздел 5) для удаления избытка окислителя.

7.3.13.5 Обработанную по 7.3.13.4 пробу переносят в коническую колбу вместимостью 100 см^3.

К содержимому конической колбы добавляют 1 см^3 раствора соли Мора (7.3.7), 2 см^3 раствора этилендиаминтетрацетата натрия (7.3.1) и перемешивают, затем вносят 1 см^3 раствора формальдоксима (7.3.2) и сразу же добавляют 2,5 см^3 раствора гидроксида натрия (7.3.6) и тщательно перемешивают.

Через 5 — 10 мин в анализируемую пробу добавляют, перемешивая, 3 $см^3$ смешанного раствора гидроксиламина гидрохлорид и аммиака (7.3.5) и выдерживают при комнатной температуре не менее 1 ч.

Помутневшие пробы перед измерениями по 7.4 центрифугируют.

7.3.14 Анализ холостой пробы

В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, объем которой равен объему аликвоты анализируемой воды. Холостую пробу подготавливают к измерениям по 7.3.13 одновременно с пробами воды.

Если оптическая плотность подготовленной холостой пробы, измеренная относительно дистиллированной воды, существенно (более чем на 0,02 единицы оптической плотности) отличается от значения оптической плотности холостой пробы для градуировки (7.3.11.3), измеренной относительно дистиллированной воды, то следует установить и устранить причины этого отличия. Наиболее вероятная причина — загрязнение используемых химических реактивов и/или дистиллированной воды, недостаточная чистота посуды.

7.4 Проведение измерений — аналогично 6.3.2 с учетом требований по 7.3.12. В качестве раствора сравнения используют холостую пробу, приготовленную по 7.3.14.

7.5 Обработка результатов измерений - по 6.3.3 с использованием метрологических характеристик по таблице 2.

7.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности P = 0,95.

Таблица 2

Диапазон измерений массовой концентрации марганца, $мг/дм^3$	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях повторяемости при P = 0,95) r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при P = 0,95) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при вероятности P = 0,95) ± δ, %
От 0,01 до 0,05 включ.	28	42	30
Св. 0,05 до 0,20 включ.	20	35	25
Св. 0,2 до 5,0 включ.	14	21	15
* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата k = 2.			

Если пробу воды разбавляли (6.3.2, 7.4) то используют значения метрологических характеристик по таблице 2 для разбавленной пробы.

7.7 Контроль качества результатов измерений — по 6.3.5.

7.8 Оформление результатов измерений — по 6.3.6 с использованием метрологических характеристик по таблице 2.

Библиография

[1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76–2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

УДК 628.1.033:006.354 МКС 13.060.50 ТН ВЭД 220100000

220110000

Ключевые слова: питьевая вода, вода подземных источников, вода поверхностных источников, массовая концентрация марганца, фотометрические методы, испытания

Подписано в печать 03.03.2015. Формат 60х84⅛.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 31 экз. Зак. 1096

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,
123995 Москва, Гранатный пер., 4.

gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru

gost.e-ecolog.ru