ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ (РОСГИДРОМЕТ)

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РД 52.24.467-2008

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МАРГАНЦА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОРМАЛЬДОКСИМОМ

Ростов-на-Дону 2008

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН ГУ «Гидрохимический институт»

2 РАЗРАБОТЧИКИ Л.В. Боева, канд. хим. наук, Т. В. Князева, канд. хим. наук,
Т.С. Евдокимова

3 СОГЛАСОВАН с УМЗА и НПО «Тайфун» Росгидромета

4 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Заместителем Руководителя Росгидромета 1 февраля 2008 г.

5 АТТЕСТОВАН ГУ «Гидрохимический институт» свидетельство об аттестации № 121.24-2006 от 9.01.2007 г.

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ГУ «НПО «Тайфун» за номером РД 52.24.467-2008

7 ВЗАМЕН РД 52.24.467-95 «Методические указания. Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в водах фотометрическим методом с формальдоксимом».

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Приписанные характеристики погрешности измерения 2
4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы, растворы 3
4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства 3
4.2 Реактивы и материалы 5
5 Метод измерений 5
7 Требования к квалификации операторов 6
8 Условия выполнения измерений 6
9 Отбор и хранение проб 7
10 Подготовка к выполнению измерений 7
10.1 Приготовление растворов и реактивов 7
10.2 Приготовление градуировочных растворов 8
10.3 Установление градуировочной зависимости 9
10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики 9
11 Выполнение измерений 10
11.1 Предварительные испытания 10
11.2 Выполнение измерений с предварительным концентрированием пробы 11
11.3 Выполнение измерений без концентрирования пробы 13
11.4 Мешающие влияния и их устранение 14
12 Вычисление и оформление результатов измерений 15
13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории 16
13.1 Общие положения 16
13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости 17
13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием метода добавок 17
14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости 19
Приложение А (рекомендуемое) Методика приготовления аттестованного раствора АР1-Mn 20

Введение

Марганец относится к числу наиболее распространенных металлов. В земной коре он встречается преимущественно в виде соединений с кислородом. Важнейшими минералами марганца являются пиролюзит, манганит, псиломелан.

Естественными источниками поступления марганца в водную среду являются процессы растворения железомарганцевых руд, различных минералов, останков животных и растительных организмов, особенно сине-зеленых и диатомовых водорослей. Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями марганца обусловлено их выносом со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической, химической промышленности.

Марганец является поливалентным металлом, поэтому в водах он может присутствовать в различных степенях окисления: Mn(II), Mn(III), Mn(IV). На состав и формы нахождения соединений марганца в водах оказывают влияние, главным образом, величина pH и Eh, а также присутствие природных комплексообразователей (гуминовых и фульвокислот), содержание растворенного кислорода, сероводорода, диоксида углерода; наличие микроорганизмов, окисляющих и восстанавливающих марганец.

Mn(IV), точнее труднорастворимый диоксид марганца MnO_2, является наиболее устойчивой формой марганца в водах. По этой причине взвешенные формы марганца являются доминирующими. Соединения марганца с более высокой степенью окисления в водной среде неустойчивы и, как правило, не встречаются.

Растворенные формы марганца в воде представлены соединениями Mn(II) - гидратированными катионами, а также комплексами с органическими и неорганическими лигандами. В окрашенных поверхностных водах преобладают комплексы с гумусовыми веществами. Хотя прочность комплексов марганца с гуминовыми и фульвокислотами невелика (по сравнению с другими металлами), они замедляют окисление Mn(II) и способствуют поддержанию его в растворенном состоянии. Фульвокислоты, кроме того, способны восстанавливать Mn(IV) до Mn(II), в их присутствии облегчается растворение природных минералов, в частности, пиролюзита. В природных водах, где содержание органического вещества незначительно, растворен-

ный марганец может существовать в заметных количествах лишь при недостатке кислорода и пониженном значении pH.

Марганец принадлежит к числу важных питательных элементов для растений и животных, он принимает участие в процессах фотосинтеза, в реакциях фотолиза воды и выделения кислорода, является активатором энзимных систем.

Концентрация марганца в речных водах подвержена сезонным колебаниям в пределах от единиц до сотен мкг/дм^3.

Содержание марганца в поверхностных водах нормируется. ПДК растворённых форм марганца в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/дм^3, рыбохозяйственного назначения - 0,01 мг/дм^3.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАССОВАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ МАРГАНЦА В ВОДАХ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОРМАЛЬДОКСИМОМ

Дата введения 2008-05-20

1 Область применения

1.1 Настоящий руководящий документ устанавливает методику выполнения измерений (далее - методика) массовой концентрации марганца растворенного и марганца валового в пробах природных и очищенных сточных вод в диапазоне от 0,01 до 1,50 мг/дм^3 фотометрическим методом с формальдоксимом.

При анализе проб воды с массовой концентрацией марганца, превышающей 1,50 мг/дм^3, допускается выполнение измерений после разбавления пробы дистиллированной водой таким образом, чтобы массовая концентрация марганца в разбавленной пробе находилась в пределах указанного выше диапазона измеряемых концентраций.

1.2 Настоящий руководящий документ предназначен для использования в лабораториях, осуществляющих анализ природных и очищенных сточных вод.

2 Нормативные ссылки

В настоящем руководящем документе использованы ссылки на следующие государственные стандарты:

ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны

ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

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

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

МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

Примечание - Ссылки на остальные нормативные документы приведены в разделах 4, А.4.

3 Приписанные характеристики погрешности измерения

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

Таблица 1 – Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измерений массовой концентрации марганца X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0.010 до 0.100 включ.	0,002 + 0,004 X	0,002 + 0,091 X	0,006	0,006 + 0,16 X
Св. 0.100 до 1,500 включ.	0,002 + 0,004 X	0,010 + 0,038 X	0,004 + 0,033 X	0,019 + 0,081 X

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией марганца свыше 1,5 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения массовой концентрации марганца в исходной пробе находят по формуле

$$\pm\Delta=(\pm\Delta_1)\cdot\eta; \quad (1)$$

где $\pm\Delta_1$ - показатель точности измерения массовой концентрации марганца в разбавленной пробе, рассчитанный по уравнению таблицы 1;

η - степень разбавления.

3.2 Значения показателя точности методики используют при:

- оформлении результатов измерений, выдаваемых лабораторией;
- оценке деятельности лабораторий на качество проведения измерений;
- оценке возможности использования результатов измерений при реализации методики в конкретной лаборатории.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы, растворы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

4.1.1 Фотометр или спектрофотометр любого типа, обеспечивающий измерение оптической плотности в диапазоне длин волн от 400 до 500 нм (КФК-3, КФК-2, СФ-46, СФ-56 и др.).

4.1.2 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.3 Весы лабораторные среднего (III) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

4.1.4 Государственный стандартный образец состава раствора ионов марганца(II), ГСО 7266-96.

4.1.5 Колбы мерные 2-го класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74, вместимостью: 50 $см^3$ - 10 шт., 100 $см^3$ - 2 шт.

4.1.6 Пипетки градуированные 2-го класса точности исполнения 1, 2 по ГОСТ 29227-91 вместимостью: 1 $см^3$ - 4 шт., 2 $см^3$ - 2 шт., 5 $см^3$ - 7 шт., 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.7 Пипетки с одной отметкой 2-го класса точности исполнения 2 по ГОСТ 29169-91 вместимостью: 5 $см^3$ - 2 шт., 10 $см^3$ - 2 шт., 25 $см^3$ - 5 шт., 50 $см^3$ -1 шт.

4.1.8 Цилиндры мерные исполнения 1,3 по ГОСТ 1770-74, вместимостью: 25 $см^3$ - 1 шт., 50 $см^3$ - 1 шт., 100 $см^3$ - 1 шт., 250 $см^3$ - 6 шт., 500 $см^3$ - 1 шт.

4.1.9 Стаканы тип В, исполнения 1, ТХС по ГОСТ 25336-82, вместимостью: 100 $см^3$- 1 шт., 250 $см^3$ - 1 шт., 600 $см^3$ - 2 шт.

4.1.10 Пробирка градуированная исполнения 1 по ГОСТ 1770-74, вместимостью 10 $см^3$ - 1 шт.

4.1.11 Колбы конические или плоскодонные Кн или П, исполнения 1 или 2, ХС по ГОСТ 25336-82, вместимостью 100 $см^3$ - 10 шт.

4.1.12 Колбы конические термостойкие Кн исполнения 2, ТХС по ГОСТ 25336-82, вместимостью 100 $см^3$ - 6 шт.

4.1.13 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9, СВ-24/10, СВ-34/12, (бюксы) по ГОСТ 25336-82 - 4 шт.

4.1.14 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336-82, диаметром 56 мм - 6 шт.

4.1.15 Чашки выпарительные № 4, 5 по ГОСТ 9147-80 вместимостью 150, 250 $см^3$ - 6 шт.

4.1.16 Палочки стеклянные по ГОСТ 27460-87 - 6 шт.

4.1.17 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных фильтров.

4.1.18 Посуда темного и светлого стекла для хранения растворов вместимостью 0,1; 0,25; 0,5 $дм^3$.

4.1.19 Посуда полиэтиленовая (полипропиленовая) для отбора и хранения проб вместимостью 0,5 $дм^3$

4.1.20 Баня водяная многоместная любого типа.

4.1.21 Электроплитка, ГОСТ 14919-83 с закрытой спиралью и регулируемой мощностью нагрева.

4.1.22 Холодильник бытовой

Примечание - Допускается использование других типов средств измерений, посуды и вспомогательного оборудования, в том числе импортных, с характеристиками не хуже, чем у приведенных в 4.1.

4.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы:

4.2.1 Калий марганцевокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, х.ч. (при отсутствии ГСО).

4.2.2 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

4.2.3 Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, о.с.ч.

4.2.4 Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456-79, ч.д.а.

4.2.5 Формалин технический по ГОСТ 1625-89.

4.2.6 Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760-79, х.ч.

4.2.7 Соль динатриевая этилендиамин -N,N,N,N-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652-73, ч.д.а.

4.2.8 Натрий сернистокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а

4.2.9 Аммоний надсернокислый (персульфат аммония) по ГОСТ 20478-75, ч.д.а.

4.2.10 Фильтры мембранные "Владипор МФАС-ОС-2", 0,45 мкм, ТУ 6-55-221-1-29-89 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.11 Фильтры бумажные обеззоленные «белая лента», ТУ 6-09-1678-86.

4.2.12 Универсальная индикаторная бумага, ТУ 6-09-1181-76.

4.2.13 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

4.2.14 Вода бидистиллированная.

Примечание - Допускается использование реактивов, изготовленных по другой нормативно-технической документации, в том числе импортных, с квалификацией не ниже указанной в 4.2.

5 Метод измерений

Выполнение измерений массовой концентрации марганца основано на взаимодействии марганца всех степеней окисления с формальдоксимом в щелочной среде (pH 10-13) с образованием комплекса Mn(II), который быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления Mn(II) до Mn(III) кислородом воздуха. Окраска развивается в течение нескольких минут и устойчива длительное время (более 10 час). Максимум оптической плотности образующегося комплекса в спектре поглощения наблюдается при длине волны

455 нм. Для перевода всех соединений марганца в растворенное состояние и разрушения комплексов марганца с органическими и неорганическими лигандами используют предварительную термическую обработку пробы.

При анализе пробы, отфильтрованной через мембранный фильтр, выполняют измерения массовой концентрации растворенного марганца. Массовую концентрацию валового марганца (суммы растворенных и взвешенных форм) измеряют, анализируя тщательно перемешанную нефильтрованную пробу.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

6.1 При выполнении измерений массовой концентрации марганца в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в национальных стандартах и соответствующих нормативных документах.

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

6.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.1.005.

6.4 Особых требований по экологической безопасности не предъявляется.

7 Требования к квалификации операторов

К выполнению измерений и обработке их результатов допускаются лица со средним профессиональным образованием, имеющие стаж работы в лаборатории не менее года, освоившие методику.

8 Условия выполнения измерений

При выполнении измерений в лаборатории должны быть соблюдены следующие условия:

- температура воздуха (22±5) °С ;
- атмосферное давление 84,0-106,7 кПа (630-800) мм рт. ст.);
- влажность воздуха не более 80 % при 25 °С
- напряжение в сети (220±10) В;
- частота переменного тока (50±1) Гц.

9 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р 51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ 17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592.

Для определения растворенных форм марганца пробу как можно быстрее после отбора (не позже 2 ч) фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 10 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты, а затем в дистиллированной воде. Первые порции фильтрата отбрасывают. Пробу консервируют концентрированной азотной кислотой до pH<2 из расчета 1 $см^3$ кислоты на 0,5 $дм^3$ воды (если этого недостаточно, добавляют еще кислоты). Для определения суммарного содержания в воде всех форм марганца (валового марганца) консервируют азотной кислотой до pH <2 нефильтрованную пробу. Законсервированную пробу хранят до анализа в полиэтиленовой (полипропиленовой) посуде не более 1 мес. Объем отбираемой пробы 0,5 $дм^3$.

10 Подготовка к выполнению измерений

10.1 Приготовление растворов и реактивов

10.1.1 Раствор формальдоксима

Растворяют 20 г гидрохлорида гидроксиламина в 200 $см^3$ дистиллированной воды, добавляют 10 $см^3$ формалина, перемешивают, добавляют еще 280 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

10.1.2 Раствор гидроксиламина гидрохлорида, 10 %-ный

Растворяют 50 г гидроксиламина гидрохлорида в 450 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике не более 3 мес.

10.1.3 Раствор аммиака, 3:1

Смешивают 375 $см^3$ аммиака водного с 125 $см^3$ дистиллированной воды. Раствор хранят в плотно закрытой склянке.

10.1.4 Раствор трилона Б, 0,1 моль/$дм^3$

Растворяют 9,3 г трилона Б в 250 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят не более 1 мес.

10.1.5 Раствор азотной кислоты 1:1

К 100 $см^3$ дистиллированной воды приливают 100 $см^3$ концентрированной азотной кислоты и перемешивают. Хранят в плотно закрытой склянке.

10.1.6 Раствор персульфата аммония, 20 %.

Растворяют 20 г персульфата аммония при нагревании в 100 $см^3$ дистиллированной воды, затем охлаждают. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике.

10.1.7 Раствор азотной кислоты, 1 % (для очистки мембранных фильтров).

Приливают 7,6 $см^3$ концентрированной азотной кислоты к 500 $см^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

10.2 Приготовление градуировочных растворов

10.2.1 Градуировочные растворы готовят из ГСО с массовой концентрацией марганца 1,00 $мг/см^3$. Вскрывают ампулу и ее содержимое переносят в сухую чистую градуированную пробирку. Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией марганца 0,0500 $мг/см^3$ отбирают 5,0 $см^3$ раствора с помощью чистой сухой пипетки с одной отметкой вместимостью 5 $см^3$ и переносят его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Добавляют 1,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты, доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 3 мес.

10.2.2 Для приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией марганца 0,0050 $мг/см^3$ пипеткой с одной отметкой отбирают 10,0 $см^3$ градуировочного раствора с массовой концентрацией марганца 0,0500 $мг/см^3$, помещают его в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Раствор хранят не более 3 дней.

10.2.3 Если массовая концентрация марганца в ГСО не равна точно 1,00 $мг/см^3$, рассчитывают массовую концентрацию марганца в полученных градуировочных растворах в соответствии с концентрацией ГСО.

10.2.4 При отсутствии ГСО допускается использовать аттестованный раствор марганца, приготовленный из перманганата калия.

Методика приготовления аттестованного раствора приведена в приложении А.

10.3 Установление градуировочной зависимости

Для приготовления градуировочных образцов в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ помещают с помощью градуированной пипетки вместимостью 5 $см^3$ 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 $см^3$ градуировочного раствора марганца с массовой концентрацией 0,0050 $мг/см^3$ и с помощью градуированной пипетки вместимостью 2 $см^3$ 1,0 и 1,5 $см^3$ градуировочного раствора марганца с массовой концентрацией 0,050 $мг/см^3$. В каждую колбу прибавляют 0,2 $см^3$ азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация марганца в полученных образцах составит соответственно 0; 0,050; 0,100; 0,200; 0,500; 1,00; 1,50 $мг/дм^3$. Растворы полностью переносят в конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 $см^3$. Далее выполняют обработку полученных образцов, в соответствии с 11.3.1. Измерения повторяют дважды и для расчета градуировочной зависимости используют средние значения оптических плотностей. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности растворов, содержащих марганец.

Градуировочные зависимости оптической плотности образцов от массовой концентрации марганца рассчитывают методом наименьших квадратов.

Градуировочные зависимости устанавливают один раз в год, а также при замене измерительного прибора.

10.4. Контроль стабильности градуировочной характеристики

10.4.1 Контроль стабильности градуировочной характеристики проводят при приготовлении нового раствора формальдоксима. Средствами контроля являются градуировочные образцы, используемые для установления градуировочной зависимости по 10.3 (не менее 3 образцов). Градуировочная характеристика считается стабильной при выполнении следующих условий:

$$|X - C_m| \le \sigma_R \qquad (1)$$

где X – результат контрольного измерения массовой концентрации марганца в градуировочном образце, мг/дм^3;

C_m – приписанное значение массовой концентрации марганца в градуировочном образце, мг/дм^3;

σ_R – значение показателя воспроизводимости для концентрации C_m, мг/дм^3 (таблица 1).

Если условие стабильности не выполняется для одного градуировочного образца, необходимо выполнить повторное измерение этого образца для исключения результата, содержащего грубую погрешность. При повторном невыполнении условия, выясняют причины нестабильности, устраняют их и повторяют измерение с использованием других образцов, предусмотренных методикой. Если градуировочная характеристика вновь не будет удовлетворять условию (1), устанавливают новую градуировочную зависимость.

10.4.2 При выполнении условия (1) учитывают знак разности между измеренными и приписанными значениями массовой концентрации марганца в образцах. Эта разность должна иметь как положительное, так и отрицательное значение, если же все значения имеют один знак, это говорит о наличии систематического отклонения. В таком случае требуется установить новую градуировочную зависимость.

11 Выполнение измерений

11.1 Предварительные испытания

Объем аликвоты анализируемой пробы выбирают в зависимости от концентрации марганца в воде. При анализе проб с неизвестным уровнем концентраций следует провести предварительные испытания. Для этого отбирают 25 см^3 законсервированной пробы анализируемой воды в коническую или плоскодонную колбу вместимостью 100 см^3, приливают 2,5 см^3 раствора формальдоксима, перемешивают, сразу же добавляют 2,5 см^3 раствора аммиака, вновь энергично перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем приливают 2,5 см^3 раствора трилона Б, 2,5 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина и хорошо перемешивают.

При анализе нефильтрованной пробы ее предварительно фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», промытый 20-25 $см^3$ 1%-ного раствора азотной кислоты.

Одновременно выполняют холостой опыт, используя 25 $см^3$ дистиллированной воды.

Если анализируемая проба воды заметно окрашена, для учета собственной окраски пробы холостой опыт выполняют с этой же водой, но вместо раствора формальдоксима добавляют 2,5 $см^3$ дистиллированной воды.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность окрашенных растворов относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами - при 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. Оптическую плотность холостого опыта вычитают из оптической плотности пробы. По градуировочной зависимости находят ориентировочную концентрацию марганца в анализируемой пробе воды.

11.2 Выполнение измерений с предварительным концентрированием пробы

11.2.1 Если массовая концентрация марганца в пробе воды составляет 0,10 $мг/дм^3$ или менее, для выполнения измерений цилиндрами вместимостью 250 $см^3$ отбирают две аликвоты законсервированной воды объемом 200-250 $см^3$. Помещают воду в выпарительные чашки в один-два приема и упаривают на водяной бане или электроплитке до объема примерно 30 $см^3$. При упаривании на электроплитке проба не должна кипеть во избежание разбрызгивания. Далее поступают согласно 11.2.2 -11.2.3 в зависимости от вида анализируемой пробы.

11.2.2 Если анализируют фильтрованную неокрашенную воду, чашку охлаждают и упаренную пробу количественно переносят в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, дважды ополаскивая чашку небольшим количеством бидистилированной воды (по 4-5 $см^3$), доводят содержимое колбы до метки бидистиллированной водой и перемешивают.

Полученные растворы переносят в конические или плоскодонные колбы вместимостью 100 $см^3$, приливают 5 $см^3$ раствора формальдоксима, перемешивают, сразу же добавляют 5 $см^3$ раствора аммиака, вновь энергично перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем приливают 5 $см^3$ раствора трилона Б, 5 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина и вновь хорошо перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами - при 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см.

Одновременно с пробами выполняют холостой опыт, используя 200 $см^3$ бидистиллированной воды, к которой добавлено 0,4 $см^3$ концентрированной азотной кислоты. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности анализируемых проб.

11.2.3 При анализе окрашенных, либо нефильтрованных проб упаренную пробу из чашки переносят в конические термостойкие колбы вместимостью 100 $см^3$, два-три раза ополаскивая чашку небольшим количеством бидистилированной воды (по 4-5 $см^3$). Приливают в колбы 0,5 $см^3$ раствора персульфата аммония и кипятят на электроплитке в течение 30 мин, отсчитывая время с момента закипания. Если анализируемая проба после упаривания имеет интенсивную окраску, объем персульфата аммония следует увеличить до 1 $см^3$.

По окончании кипячения в еще горячие колбы добавляют 1 $см^3$ раствора гидроксиламина, перемешивают и охлаждают. Количественно переносят полученный раствор в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, дважды ополаскивая коническую колбу небольшим количеством бидистилированной воды (по 4-5 $см^3$). При анализе нефильтрованных проб при переносе в мерную колбу их фильтруют через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый 1 %-ным раствором азотной кислоты. После отфильтровывания всей пробы и воды после ополаскивания конической колбы, фильтр дополнительно промывают бидистиллированной водой.

Содержимое мерных колб доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают и далее выполняют измерения согласно 11.2.2.

11.2.4 Если после выполнения процедур по 11.2.1-11.2.3 проба в мерной колбе останется окрашенной, либо появится опалесценция, не устраняемая фильтрованием, из мерной колбы следует отобрать пипеткой 25 $см^3$ раствора и далее выполнить измерения согласно 11.1. Оставшиеся в колбе 25 $см^3$ раствора используют для выполнения холостого опыта, учитывающего окраску или опалесценцию пробы.

11.3 Выполнение измерений без концентрирования пробы

11.3.1 В том случае, если массовая концентрация марганца превышает 0,10 $мг/дм^3$, для выполнения измерений отбирают дважды по 50 $см^3$ анализируемой воды. При выполнении измерения массовой концентрации растворенного марганца в неокрашенных водах, аликвоты пробы помещают в конические или плоскодонные колбы, приливают в каждую колбу 5 $см^3$ раствора формальдоксима, перемешивают, сразу же добавляют 5 $см^3$ раствора аммиака, вновь энергично перемешивают и оставляют на 5 мин. Затем приливают 5 $см^3$ раствора трилона Б, 5 $см^3$ раствора гидрохлорида гидроксиламина и вновь хорошо перемешивают.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность полученных растворов относительно дистиллированной воды на спектрофотометре или фотометре с непрерывной разверткой спектра при длине волны 455 нм (на фотометре, снабженном светофильтрами - при 440 нм) в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см.

11.3.2 При анализе окрашенных или нефильтрованных проб воды аликвоту 50 $см^3$ помещают в конические термостойкие колбы вместимостью 100 $см^3$, добавляют 0,5 $см^3$ раствора персульфата аммония и кипятят пробы на электроплитке в течение 30 мин с момента закипания, не допуская бурного кипения и разбрызгивания. По окончании кипячения в еще горячие колбы добавляют 1 $см^3$ раствора гидроксиламина, перемешивают и охлаждают. Количественно переносят полученный раствор в мерные колбы вместимостью 50 $см^3$, фильтруя его через бумажный фильтр «белая лента», предварительно промытый 1 %-нам раствором азотной кислоты. Дважды ополаскивают коническую колбу небольшим количеством бидистилированной воды (по 4-5 $см^3$). После отфильтровывания всей пробы и воды после ополаскивания конической колбы, фильтр дополнительно промывают бидистиллированной водой.

Содержимое мерных колб доводят до метки бидистиллированной водой, перемешивают и далее выполняют измерения согласно 11.3.1.

11.3.3. Одновременно с пробами выполняют холостой опыт в соответствии с 11.3.1 или 11.3.2, используя 50 $см^3$ дистиллированной водой. Среднее значение оптической плотности холостого опыта вычитают из оптической плотности анализируемых проб.

11.3.4 Если оптическая плотность пробы с вычетом холостого опыта выше оптической плотности, соответствующей последней точке градуировочной зависимости, повторяют определение по п.11.3.1 или 11.3.2, используя меньшую аликвоту анализируемой воды, разбавленную до 50 $см^3$ дистиллированной водой. Разбавление следует проводить таким образом, чтобы массовая концентрация марганца в разбавленной пробе была не менее 0,5 $мг/дм^3$.

11.4 Мешающие влияния и их устранение

11.4.1 Выполнению измерений массовой концентрации марганца мешает присутствие сильных окислителей, взвешенных, окрашенных веществ, кальция и магния при содержании более 300 $мг/дм^3$, ортофосфатов при концентрации более 2 $мг/дм^3$ в пересчете на фосфор, а также кобальта свыше 1 $мг/дм^3$ и никеля - свыше 2 $мг/дм^3$ (что маловероятно для природных и очищенных сточных вод).

Мешающее влияние окислителей, ортофосфатов, взвешенных и окрашенных веществ, металлов практически полностью устраняется при выполнении операций, предусмотренных методикой (кипячение пробы с персульфатом в кислой среде, добавление избытка гидроксиламина, формальдоксима, трилона Б).

11.4. Наиболее сильное мешающее влияние оказывает железо, взаимодействующее с формальдоксимом аналогично марганцу с образованием фиолетового комплекса. Уменьшает мешающее влияние железа добавление гидроксиламина и трилона Б. При массовой концентрации железа, превышающей массовую концентрацию марганца в 6,0 раз и более, его мешающее влияние следует учитывать с помощью поправочного коэффициента (см.12.3).

12 Вычисление и оформление результатов измерений

12.1 Массовую концентрацию марганца в пробах воды X, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{X_Г \cdot 50}{V}, \qquad (2)$$

где $X_Г$ – массовая концентрация марганца, найденная по градуировочной зависимости, мг/дм^3;

V – объем аликвоты пробы, отобранный для анализа, см^3.

12.2 Массовую концентрацию взвешенных форм марганца рассчитывают по разности между массовой концентрацией марганца растворенного и марганца валового.

12.3 Если массовая концентрация железа в пробе воды превышает массовую концентрацию марганца, найденную по градуировочной зависимости, в 6 раз и более, полученный результат следует разделить на поправочный коэффициент Z

$$X = \frac{X_Г \cdot 50}{V \cdot Z}, \qquad (3)$$

Поправочный коэффициент рассчитывают по формуле

$$Z = 1 + \left(0.0075 \cdot \frac{X_ж}{X_Г} - 0{,}04\right) \qquad (4)$$

где $X_ж$ - массовая концентрация железа в фотометрируемой пробе (с учетом упаривания или разбавления исходной пробы, если таковое проводилось), мг/дм^3.

12.4 Результат измерения массовой концентрации марганца в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \ (P = 0{,}95), \qquad (5)$$

где $\overline{X}$ - среднее арифметическое значение двух результатов, разность между которыми не превышает предела повторяемости $r_п$ ($2{,}77 \cdot \sigma_r$). При превышении предела повторяемости следует поступать в соответствии с 13.2.

$\pm\Delta$ - границы характеристики погрешности результатов измерений для данной массовой концентрации марганца (таблица 1).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности; последние не должны содержать более двух значащих цифр.

12.5 Допустимо представлять результат в виде:

$$\overline{X} \pm \Delta_л \quad P=0,95, \text{ при условии} \quad \Delta_л < \Delta, \qquad (6)$$

где $\pm\Delta_л$ – границы характеристики погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории и обеспечиваемые контролем стабильности результатов измерений.

12.6 Результаты измерений оформляют протоколом или записью в журнале, по формам, приведенным в Руководстве по качеству лаборатории.

13 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории

13.1 Общие положения

13.1.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);
- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемости, погрешности).

13.1.2 Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

13.2 Алгоритм оперативного контроля повторяемости

13.2.1 Контроль повторяемости осуществляют для каждого из результатов измерений, полученных в соответствии с методикой. Для этого отобранную пробу воды делят на две части, и выполняют измерения в соответствии с разделом 11.

13.2.2 Результат контрольной процедуры $r_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_к = |X_1 - X_2|, \quad (7)$$

где X_1, X_2 – результаты измерений массовой концентрации марганца в пробе воды, мг/дм^3.

13.2.3 Предел повторяемости $r_п$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$r_п = 2{,}77 \cdot \sigma_r, \quad (8)$$

где σ_r - показатель повторяемости, мг/дм^3 (таблица 1).

13.2.4 Результат контрольной процедуры должен удовлетворять условию

$$r_к \le r_п \quad (9)$$

13.2.5 При несоблюдении условия (7) выполняют еще два измерения и сравнивают разницу между максимальным и минимальным результатами с нормативом контроля равным $3{,}6 \cdot \sigma_r$. В случае повторного превышения предела повторяемости, поступают в соответствии с разделом 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002.

13.3 Алгоритм оперативного контроля погрешности измерений с использованием метода добавок

13.3.1 Контроль исполнителем процедуры выполнения измерений проводят путем сравнения результатов отдельно взятой контрольной процедуры $К_к$ с нормативом контроля К.

13.3.2 Результат контрольной процедуры $К_к$, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$К_к = |\overline{X}' - \overline{X} - C| \quad (10)$$

где $\overline{X}'$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации марганца в рабочей пробе с известной добавкой, мг/дм^3;

$\overline{X}$ – среднее арифметическое результатов контрольных измерений массовой концентрации марганца в рабочей пробе, мг/дм^3;

С – концентрация добавки, мг/дм^3.

13.3.3 Норматив контроля погрешности К, мг/дм^3, рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{л_{X'}}^2 + \Delta_{л_X}^2}, \qquad (11)$$

где $\Delta_{л_{X'}}$ и $\Delta_{л_X}$ – значения характеристик погрешности результатов измерений, установленные при реализации методики в лаборатории, соответствующие разбавленной пробе с добавкой и рабочей пробе, мг/дм^3.

Примечание – Допустимо характеристику погрешности результатов измерений при внедрении методики в лаборатории устанавливать на основе выражения: $\Delta_{л_{X'}} = 0{,}84 \cdot \Delta_{X'}$ и $\Delta_{л_X} = 0{,}84 \cdot \Delta_X$ с последующим уточнением по мере накопления информации в процессе контроля стабильности результатов измерений.

13.3.4 Если результат контрольной процедуры удовлетворяет условию

$$| K_к | \leq K, \qquad (12)$$

процедуру выполнения измерений признают удовлетворительной.

При невыполнении условия (10) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении условия (10), выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и принимают меры по их устранению.

14 Проверка приемлемости результатов, полученных в условиях воспроизводимости

14.1 Расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости R. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений и в качестве окончательного может быть использовано их общее среднее значение. Значение предела воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = 2{,}77 \cdot \sigma_R. \qquad (13)$$

14.2 При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов измерений согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725 - 6 или МИ 2881.

14.3 Проверка приемлемости проводится при необходимости сравнения результатов измерений, полученных двумя лабораториями.

Приложение А
(рекомендуемое)

Методика приготовления аттестованного раствора АР1-Mn для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации марганца фотометрическим методом

А.1 Назначение и область применения

Настоящая методика регламентирует процедуру приготовления аттестованного раствора, предназначенного для установления градуировочных характеристик приборов и контроля точности результатов измерений массовой концентрации марганца в природных и очищенных сточных водах фотометрическим методом.

А.2 Метрологические характеристики

А.2.1 Аттестованное значение массовой концентрации марганца в растворе АР1-Mn составляет 1,000 мг/см^3.

А.2.2 Границы характеристики погрешности аттестованного значения массовой концентрации марганца при доверительной вероятности Р=0,95 равны ± 0,0051 мг/см^3.

А.3 Средства измерений, вспомогательные устройства

А.3.1 Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ 24104-2001.

А.3.2 Колба мерная 2 класса точности исполнения 2, 2а по ГОСТ 1770-74 вместимостью 250 см^3.

А.3.3 Пипетки градуированные 2 класса точности по ГОСТ 29227-91 вместимостью 1 см^3 – 1шт., 5 см^3 – 1 шт.

А.3.4 Стаканчики для взвешивания СВ-19/9 (бюксы) по ГОСТ 25336-82– 2 шт.

А.3.5 Цилиндр мерный исполнения 1, 3 по ГОСТ 1770-74 вместимостью 100 см^3.

А.3.6 Стакан, В-1, ТХС по ГОСТ 25536-82 вместимостью 250 см^3.

А.3.7 Колба коническая Кн исполнения 1 по ГОСТ 25536-82 вместимостью 100 $см^3$.

А.3.8 Воронка лабораторная по ГОСТ 25336-82 диаметром 56 мм.

А.3.9 Палочка стеклянная по ГОСТ 27460-87.

А.3.10 Склянка темного стекла для хранения аттестованного раствора вместимостью 250 $см^3$.

А.3.13 Электроплитка по ГОСТ 14919-83.

А.4 Исходные компоненты аттестованных растворов

А.4.1 Калий марганцевокислый (перманганат калия) по ГОСТ 20490-75, х.ч.

Основной компонент - $KMnO_4$, массовая доля которого не менее 99,5%,

молекулярная масса – 158,04.

А.4.2 Кислота серная по ГОСТ 4204-77, х.ч.

А.4.3 Кислота азотная по ГОСТ 11125-84, о.с.ч.

А.4.4 Натрий сернистокислый (сульфит натрия) по ГОСТ 195-77, ч.д.а.

А.4.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

А.5 Процедура приготовления аттестованного раствора АР1-Mn

А.5.1 Взвешивают в бюксе на лабораторных весах высокого класса точности 0,719 -0,720 г перманганата калия с точностью до четвертого знака после запятой, количественно переносят его в стакан вместимостью 250 $см^3$ и растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. Затем добавляют 5 $см^3$ концентрированной серной кислоты, перемешивают и по каплям приливают 10 %-ный раствор сульфита натрия (см.10.1.4) до исчезновения розовой окраски. При этом Mn(VII) восстанавливается до Mn(II). Раствор нагревают на электроплитке до кипения, затем охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Полученному раствору приписывают массовую концентрацию марганца 1,000 $мг/см^3$.

А.5.2 Для приготовления 10 %-ного раствора сульфита натрия 2,5 г соли растворяют в 23 $см^3$ дистиллированной воды в конической колбе вместимостью 50 $см^3$.

А.6 Расчет метрологических характеристик аттестованного раствора АР1-Mn

А.6.1 Аттестованное значение массовой концентрации марганца С, мг/см^3, в растворе АР1-Mn рассчитывают по формуле

$$C = \frac{1000 \cdot m \cdot 54{,}94}{V \cdot 158{,}03}, \qquad (А.1)$$

где m - масса навески перманганата калия, г;

54,94 - молярная масса марганца, г/моль;

158,03 - молярная масса перманганата калия, г/моль.

V - вместимость мерной колбы, см^3.

А.6.2 Расчет погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Mn Δ, мг/см^3, выполняют по формуле

$$\Delta = C \cdot \sqrt{(\frac{\Delta_\mu}{\mu})^2 + (\frac{\Delta_m}{m})^2 + (\frac{\Delta_V}{V})^2}, \qquad (А.2)$$

где Δ_μ - предельное значение возможного отклонения массовой доли основного вещества в реактиве от приписанного значения μ, %;

μ - массовая доля основного вещества ($KMnO_4$), приписанная реактиву квалификации "х.ч.", %;

Δ_m - предельная возможная погрешность взвешивания, г;

Δ_V - предельное значение возможного отклонения вместимости мерной колбы от номинального значения, см^3;

Предел возможных значений погрешности приготовления аттестованного раствора АР1-Mn равен

$$\Delta = 1{,}000 \cdot \sqrt{(\frac{0{,}5}{100})^2 + (\frac{0{,}0002}{0{,}72})^2 + (\frac{0{,}3}{250})^2} = 0{,}0051 \text{ мг/см}^3.$$

А.7 Требования безопасности

Необходимо соблюдать общие требования техники безопасности при работе в химических лабораториях.

А.8 Требования к квалификации операторов

Аттестованный раствор может готовить инженер или лаборант со средним профессиональным образованием, прошедший специальную подготовку и имеющий стаж работы в химической лаборатории не менее года.

А.9 Требования к маркировке

На склянку с аттестованным раствором должна быть наклеена этикетка с указанием условного обозначения раствора, массовой концентрации марганца, погрешности ее установления и даты приготовления.

А.10 Условия хранения

Аттестованный раствор АР1-Mn следует хранить в плотно закрытой темной склянке не более 6 мес.

Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды

ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

344090, г. Ростов-на-Дону
пр. Стачки, 198

Факс: (8632) 22-44-70
Телефон (8632) 22-66-68
E-mail ghi@aaanet.ru

СВИДЕТЕЛЬСТВО

об аттестации методики выполнения измерений **№ 121.24-2006**

Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца в водах фотометрическим методом с формальдоксимом,

разработанная Государственным учреждением «Гидрохимический институт»

и регламентированная РД 52.24.467-2008. Массовая концентрация марганца в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с формальдоксимом,

аттестована в соответствии с ГОСТ Р 8.563-96.

Аттестация осуществлена по результатам экспериментальных исследований.

В результате аттестации установлено, что методика выполнения измерений соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает метрологическими характеристиками, приведенными в таблицах 1 и 2.

Таблица 1 - Диапазон измерений, значения характеристик погрешности измерений и ее составляющих при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых массовых концентраций марганца, X, мг/дм^3	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) σ_r, мг/дм^3	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R, мг/дм^3	Показатель правильности (границы систематической погрешности) $\pm\Delta_c$, мг/дм^3	Показатель точности (границы погрешности) $\pm\Delta$, мг/дм^3
От 0,010 до 0,100 включ.	0,002 + 0,004 X	0,002 + 0,091 X	0,006	0,006 + 0,16 X
Св. 0,100 до 1,500 включ.	0,002 + 0,004 X	0,010 + 0,038 X	0,004 + 0,033 X	0,019 + 0,081 X

Таблица 2 - Диапазон измерений, значения пределов повторяемости и воспроизводимости при принятой вероятности P=0,95

Диапазон измеряемых массовых концентраций марганца X, мг/дм^3	Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений) r, мг/дм^3	Предел воспроизводимости (для двух результатов измерений) R, мг/дм^3
От 0,010 до 0,100 включ.	0,006 + 0,011 X	0,006 + 0,25 X
Св. 0,100 до 1,500 включ.	0,006 + 0,011 X	0,030+ 0,11 X

При реализации методики в лаборатории обеспечивают:

- оперативный контроль исполнителем процедуры выполнения измерений (на основе оценки повторяемости, погрешности при реализации отдельно взятой контрольной процедуры);

- контроль стабильности результатов измерений (на основе контроля стабильности среднеквадратического отклонения повторяемо-

сти, среднеквадратического отклонения внутрилабораторной прецизионности, погрешности).

Алгоритм оперативного контроля исполнителем процедуры выполнения измерений приведен в РД 52.24.467-2008.

Периодичность оперативного контроля и процедуры контроля стабильности результатов выполнения измерений регламентируют в Руководстве по качеству лаборатории.

Дата выдачи 9 января 2007 г.

Директор А.М. Никаноров

Главный метролог А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru