РД 52.24.467-95

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА В ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОРМАЛЬДОКСИМОМ

Ростов-на-Дону
1995

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Гидрохимическим институтом

2 РАЗРАБОТЧИКИ М.П. Завеса, канд.хим.наук, Л.А. Музыкова

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Начальником ГУЭМЗ Росгидромета Цатуровым Ю.С. 21.07.94 г.

4 ОДОБРЕН Секцией по методам химического и радиологического мониторинга природной среды ЦКПМ Росгидромета 21.06.94 г., протокол N 1

5 СВИДЕТЕЛЬСТВО ОБ АТТЕСТАЦИИ МВИ Выдано Гидрохимическим институтом в 1994 г. N 121

6 ЗАРЕГИСТРИРОВАН ЦКБ ГМП в 1995 г. N 467

7 ВЗАМЕН РД 52.24.121-92, РД 52.24.121-94

По вопросу приобретения методик просим обращаться:

СПб ОУ "Эколого-аналитический информационный центр - СОЮЗ"
191119 Санкт-Петербург ул. К.Заслонова, 6
т/ф.: (812) 575-5081, 575-5407 ф. (812) 325-3479
E-mail: help@christmas-plus.ru

Введение

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

Марганец является поливалентным металлом, поэтому в водах он может присутствовать в различных степенях окисления: Mn(2+), Mn(3+) и Mn(4+). Соединения марганца с более высокой степенью окисления в водной среде неустойчивы и, как правило, не встречаются. Растворенные формы марганца в воде представлены двухвалентными катионами или входят в состав органических и неорганических комплексов. В окрашенных поверхностных водах преобладают комплексы с гумусовыми веществами.

Изменение концентрации растворенных форм марганца обусловливается переходом Mn(2+) в Mn (3+) и Mn(4+), точнее в нерастворимые оксиды Mn_2O_3 и MnO_2. Поэтому обычно взвешенные формы марганца в водах являются доминирующими.

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

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ. МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МАРГАНЦА В ВОДАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОРМАЛЬДОКСИМОМ

Дата введения 01.01.95 г.

1 Назначение и область применения методики

Настоящий руководящий документ устанавливает фотометрическую методику выполнения измерений массовой концентрации растворенных форм марганца в пробах поверхностных вод суши и очищенных сточных вод в диапазоне 0,05 - 1,5 мг/дм^3. При анализе проб воды с массовой концентрацией марганца, превышающей 1,5 мг/дм^3, необходимо соответствующее разбавление пробы дистиллированной водой.

2 Нормы погрешности и значения характеристик погрешности измерения

В соответствии с ГОСТ 27384 норма погрешности при выполнении измерений марганца в природных водах в диапазоне массовых концентраций 0,0005-0,05 мг/дм^3 составляет ±50 %, свыше 0,05 мг/дм^3 - ±25 %. Для сточных вод норма погрешности в диапазоне массовых концентраций 0,01 - 0,1 мг/дм^3 составляет ±50%, свыше 0,1 мг/дм^3 - ±25%.

Установленные для настоящей методики значения характеристик погрешности и ее составляющих приведены в таблице.

При выполнении измерений в пробах с массовой концентрацией марганца свыше 1,5 мг/дм^3 после соответствующего разбавления погрешность измерения не превышает величины $\Delta \cdot n$, где Δ - погрешность измерения концентрации марганца в разбавленной пробе; n - степень разбавления.

Таблица - Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций марганца, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
0,05 - 0,20	0,01	0,01	0,02
Св. 0,20 - 1,50	0,01	0,02	0,03

3 Метод измерений

Определение основано на взаимодействии марганца всех возможных степеней окисления с формальдоксимом в щелочной среде (pH 10-13) с образованием комплекса, который быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления кислородом воздуха. Окраска развивается в течение нескольких минут и устойчива длительное время (более 10 ч). Оптическая плотность образующегося комплекса при длине волны 455 нм пропорциональна концентрации марганца в анализируемой пробе, которую находят по градуировочной зависимости.

Мешающее влияние взвешенных и коллоидных веществ устраняют предварительным фильтрованием пробы.

4 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы

4.1 Средства измерений, вспомогательные устройства

4.1.1 Фотоэлектроколориметр типа КФК-2, КФК-2мп (КФК-3) по ТУ 3.3.1766, ТУ 3.3.1860 или спектрофотометр типа СФ-46 (СФ-26).

4.1.2 Весы аналитические 2 класса точности по ГОСТ 24104.

4.1.3 Весы технические лабораторные 4 класса точности по ГОСТ 24104 с пределом взвешивания 200 г.

4.1.4 Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919.

4.1.5 Колбы мерные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 1770 вместимостью:
50 $см^3$ - 6
100 $см^3$ - 1
500 $см^3$ - 1

4.1.6 Пипетки градуированные не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29227 вместимостью:
2 $см^3$ - 3
5 $см^3$ - 5
10 $см^3$ - 1

4.1.7 Пипетки с одной отметкой не ниже 2 класса точности по ГОСТ 29169 вместимостью:
5 $см^3$ - 1
20-25 $см^3$ - 1

4.1.8 Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью:
10 $см^3$ - 1
50 $см^3$ - 2
100 $см^3$ - 1
250 $см^3$ - 1
500 $см^3$ - 1

4.1.9 Стаканы химические по ГОСТ 25336 вместимостью:
100 $см^3$ - 1
500 $см^3$ - 1
1000 $см^3$ - 1

4.1.10 Колбы конические с притертыми пробками по ГОСТ 25336 вместимостью
100 $см^3$ - 7

4.1.11 Стаканчики для взвешивания (бюксы) по ГОСТ 25336 - 2

4.1.12 Воронки лабораторные по ГОСТ 25336 диаметром 5-6 см - 2

4.1.13 Капельница по ГОСТ 25336 - 1

4.1.14 Устройство для фильтрования проб с использованием мембранных или бумажных фильтров.

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

4.2.1 Стандартный образец состава водных растворов ионов марганца или перманганат калия по ГОСТ 20490, ч.д.а.

4.2.2 Серная кислота по ГОСТ 4204, х.ч.

4.2.3 Азотная кислота по ГОСТ 4461 концентрированная, х.ч.

4.2.4 Сульфит натрия безводный по ГОСТ 195, ч.д.а., или сульфит натрия гептагидрат по ГОСТ 429, ч.д.а.

4.2.5 Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, ч.д.а.

4.2.6 Формальдегид, 40 % раствор (формалин) по ГОСТ 1625, ч.

4.2.7 Аммиак водный, концентрированный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

4.2.8 Динатриевая соль этилендиамин-N,N,N,N-тетрауксусной кислоты, дигидрат (трилон Б) по ГОСТ 10652, ч.д.а.

4.2.9 Фильтры мембранные "Владипор МФА-МА", 0,45 мкм, по ТУ 6-05-1903 или другого типа, равноценные по характеристикам.

4.2.10 Фильтры бумажные обеззоленные "синяя лента" по ТУ 6-09-1678.

4.2.11 Универсальная индикаторная бумага (pH 1-1О) по ТУ 6-09-1181.

4.2.12 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

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

5 Отбор и хранение проб

Отбор проб производят в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05. Пробы фильтруют через мембранный фильтр 0,45 мкм, очищенный кипячением в течение 20 мин в 1 % растворе азотной кислоты и двухкратным кипячением в дистиллированной воде. Допустимо использование бумажных фильтров "синяя лента". При фильтровании через любой фильтр первые порции фильтрата отбрасывают. Фильтрат подкисляют концентрированной азотной кислотой до pH<2 из расчета 2 $см^3$ на 1 $дм^3$ воды (если этого недостаточно, добавляют еще кислоты) и хранят до анализа в полиэтиленовой посуде.

6 Подготовка к выполнению измерений

6.1 Приготовление растворов и реактивов

6.1.1 Раствор формальдоксима

20 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют 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.

6.1.2 Раствор гидроксиламина гидрохлорида, 10 %

50 г гидроксиламина солянокислого растворяют в 450 $см^3$ дистиллированной воды.

6.1.3 Раствор аммиака, 3:1

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

6.1.4 Раствор сульфита натрия, 10 %

10 г безводного сульфита натрия или 20 г гептагидрата растворяют соответственно в 90 $см^3$ или 80 $см^3$ дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой склянке в холодильнике не более 1 мес.

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

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

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

7,6 $см^3$ концентрированной азотной кислоты приливают к 0,5 $дм^3$ дистиллированной воды и перемешивают. Раствор устойчив.

6.2 Приготовление градуировочных растворов

Градуировочные растворы, аттестованные по процедуре приготовления готовят из стандартного образца ионов марганца или из перманганата калия.

При использовании стандартного образца производят разбавление исходного раствора в соответствии с инструкцией по его применению.

Массовая концентрация ионов марганца в рабочем градуировочном растворе должна составлять 5,00 мг/дм^3.

Приготовление градуировочных растворов из перманганата калия выполняют в соответствии с 6.2.1-6.2.2.

Для всех градуировочных растворов погрешности, обусловленные процедурой приготовления, не превышают 1 % относительно приписанного значения массовой концентрации марганца.

6.2.1 Основной раствор сульфата марганца (II) с массовой концентрацией ионов марганца 100 мг/дм^3

Отвешивают на аналитических весах 0,1438 г перманганата калия, помещают его в стакан вместимостью 100 см^3 и растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды. Затем добавляют 2 см^3 концентрированной серной кислоты, перемешивают и по каплям приливают раствор сульфита натрия до исчезновения розовой окраски. При этом Mn(VII) восстанавливается в Mn(II). Раствор нагревают до кипения, охлаждают, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3 и доводят до метки дистиллированной водой. Хранят в плотно закрытой посуде не более 6 мес.

6.2.2 Рабочий раствор сульфата марганца (II) с массовой концентрацией ионов марганца 5,00 мг/дм^3 Пипеткой вместимостью 5 см^3 отбирают 5,0 см^3 основного раствора сульфата марганца (6.2.1), помещают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор готовят в день применения.

6.3 Установление градуировочной зависимости

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают с помощью градуированных пипеток вместимостью 5 и 10 см^3 0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 15,0 см^3 рабочего раствора сульфата марганца (6.2.2) и доводят до метки дистиллированной водой. Концентрация ионов марганца в полученных растворах составит соответственно 0,0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 1,00; 1,50 мг/дм^3. Растворы переносят в конические колбы с притертыми пробками вместимостью 100 см^3. Далее выполняют их

обработку и измерение оптической плотности, как описано в разделе 7.

Градуировочную зависимость строят в координатах: концентрация ионов марганца, мг/дм^3 - оптическая плотность графически или рассчитывают методом наименьших квадратов.

Проверку градуировочной зависимости осуществляют не реже одного раза в квартал, а также при использовании реактивов из новой партии или другого измерительного прибора.

7 Выполнение измерений

Отбирают 50 см^3 отфильтрованной анализируемой воды в коническую колбу с притертой пробкой 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 к ней 5 см^3 раствора трилона Б, 5 см^3 раствора гидрохлорида гидроксиламина и хорошо перемешивают.

Одновременно с серией анализируемых проб выполняют обработку холостой пробы, используя 50 см^3 дистиллированной воды.

В случае, если анализируемая проба воды заметно окрашена, холостую пробу готовят из этой же воды, но вместо раствора формальдоксима добавляют 5 см^3 дистиллированной воды.

Если проба в ходе анализа помутнела, после развития окраски ее фильтруют через бумажный фильтр.

Через 30 мин измеряют оптическую плотность анализируемой пробы по отношению к холостой пробе на фотоколориметре (λ = 440 нм) или спектрофотометре (λ = 455 нм) и толщине слоя 5 см.

Если оптическая плотность пробы выше таковой для последней точки градуировочной зависимости, повторяют определение, взяв меньшую аликвоту анализируемой воды и доведя ее объем до 50 см^3 дистиллированной водой.

8 Вычисление результатов измерений

Массовую концентрацию марганца в пробах воды C_x, мг/дм^3, находят по градуировочной зависимости. Если для анализа брали менее 50 см^3 воды, найденную по градуировочной зависимости концентрацию марганца умножают на степень разбавления, равную 50/V, где V – объем аликвоты, см^3.

Результат измерения в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

$$C_x \pm \Delta, \text{ мг/дм}^3 \quad (P = 0,95), \qquad (1)$$

где Δ - характеристика погрешности измерения для данной массовой концентрации ионов марганца (таблица).

Численные значения результата измерения должны оканчиваться цифрой того же разряда, что и значения характеристики погрешности.

9 Контроль погрешности измерений

Оперативный контроль погрешности проводят с использованием метода добавок совместно с методом разбавления пробы. Периодичность контроля - не менее одной контрольной на 15-20 рабочих проб за период, в течение которого условия проведения анализа неизменны.

Измеряют массовую концентрацию марганца в исходной пробе (C_x), в пробе, разбавленной в n раз (n = 1,5 - 2,5) (C_p) и в пробе, разбавленной в n раз с введенной добавкой ($C_{рд}$). Величина добавки ($C_д$) должна составлять 40-60 % от концентрации марганца в исходной пробе. При отсутствии марганца в исходной пробе величина добавки равна минимально определяемой концентрации.

Результат контроля признают удовлетворительным, если:

$$|C_{рд} - C_p - C_д| + |n \cdot C_p - C_x| \le K_n \qquad (2)$$

Норматив контроля погрешности ($К_п$) рассчитывают по формуле

$$К_п = \Delta_с + 3{,}31\sigma\left(\dot{\Delta}\right) \quad (P=0{,}95), \qquad (3)$$

где $\Delta_с$ и $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$ - характеристики систематической и случайной составляющих погрешности измерения концентрации марганца в исходной пробе $С_х$ (таблица).

Если в исходной пробе марганец не обнаружен, то погрешность рассчитывают для концентрации добавки.

При превышении норматива повторяют измерение с использованием другой пробы. При повторном превышении норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

10 Требования безопасности

10.1 При выполнении измерений массовой концентрации марганца в пробах природных и очищенных сточных вод соблюдают требования безопасности, установленные в "Правилах по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета", Л., Гидрометеоиздат, 1983, или в "Типовой инструкции по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода", М., 1995.

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

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

11 Требования к квалификации операторов

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

12 Затраты времени на проведение анализа

На приготовление растворов и реактивов в расчете на 100 определений - 2,0 чел.-ч.

На установление градуировочной зависимости - 2,0 чел.-ч.

На определение марганца в единичной пробе - 0,8 чел.-ч.

На определение марганца в серии из 10 проб - 3,0 чел.-ч.

Затраты времени на подготовку посуды включены в затраты времени на проведение анализа.

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА РОССИИ ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И МОНИТОРИНГУ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

СВИДЕТЕЛЬСТВО N 121
об аттестации МВИ

МЕТОДИКА ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ массовой концентрации марганца в водах фотометрическим методом с формальдоксимом.

ОСНОВАНА на взаимодействии ионов марганца всех возможных степеней окисления с формальдоксимом в щелочной среде (pH 10-13) с образованием комплекса, который быстро приобретает красно-коричневый цвет вследствие окисления кислородом воздуха. Оптическая плотность образующегося комплекса при измерении на фотоэлектроколориметре (λ = 440 нм) или спектрофотометре (λ = 455 нм) пропорциональна концентрации марганца в анализируемой пробе.

РАЗРАБОТАНА Гидрохимическим институтом.

РЕГЛАМЕНТИРОВАНА в РД 52.24.467-95.

АТТЕСТОВАНА в соответствии с ГОСТ Р 8.563 (ГОСТ 8.010).

АТТЕСТАЦИЯ проведена Гидрохимическим институтом на основании результатов экспериментальных исследований в 1991-1992 гг., и метрологической экспертизы материалов в 1994 г.

В результате аттестации МВИ установлено:

1. МВИ соответствует предъявляемым к ней метрологическим требованиям и обладает следующими основными метрологическими характеристиками:

Значения характеристик погрешности и ее составляющих (P=0,95)

Диапазон измеряемых концентраций марганца, С, мг/дм^3	Характеристики составляющих погрешности, мг/дм^3		Характеристика погрешности, мг/дм^3, Δ
	случайной, $\sigma\left(\dot{\Delta}\right)$	систематической Δ_c	
0,05 - 0,20	0,01	0,01	0,02
Св. 0,20 - 1,50	0,01	0,02	0,03

2. Оперативный контроль погрешности измерений проводят в соответствии с разделом 9 РД 52.24.467-95.

3. Дата выдачи: март 1994 г.

Главный метролог ГУ ГХИ А.А. Назарова

gost.e-ecolog.ru