ГОСТ Р 50685—94

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПОЧВЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА ПО МЕТОДУ КРУПСКОГО И АЛЕКСАНДРОВОЙ В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО

Издание официальное

БЗ 12—92/1241

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Центральным научно-исследовательским институтом агрохимического обслуживания сельского хозяйства и Главным управлением химизации, защиты растений с Госхимкомиссией Министерства сельского хозяйства Российской Федерации

РАЗРАБОТЧИКИ:

Н. А. Чеботарева, А. Н. Орлова, А. П. Плешкова, В. М. Ерошина, Е. Э. Игнатьева

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 23 июня 1994 г. № 179

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© Издательство стандартов, 1994

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПОЧВЫ

Определение подвижных соединений марганца по методу Крупского и Александровой в модификации ЦИНАО

Soils. Determination of mobile compounds of manganese by Krupsky and Alexandrova method modified by CINAO

Дата введения 1995—07—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений марганца в черноземах, каштановых и других почвах степной, полупустынной и пустынной зон, в карбонатных почвах других зон.

Метод основан на извлечении подвижных соединений марганца из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с pH 4,8 и последующем определении атомно-абсорбционным или фотометрическим методом с формальдоксимом.

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 8.315—91 ГСИ. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения.

ГОСТ 12.0.004—90 ССБТ Организация обучения безопасности труда. Общие положения

ГОСТ 61—75 (СТ СЭВ 5375—85) Кислота уксусная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 195—77 Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 435—77 Марганец (II) сернокислый 5-водный. Технические условия

ГОСТ 1625—89 (СТ СЭВ 2337—80) Формалин технический. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (СТ СЭВ 1247—78, СТ СЭВ 4021—83, СТ СЭВ 4977—85) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

ГОСТ 3760—79 (СТ СЭВ 3858—82) Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4140—74 Стронций хлористый 6-водный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 5456—79 Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ 5457—75 Ацетилен растворенный и газообразный технический. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия

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

ГОСТ 28168—89 Почвы. Отбор проб

3 МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб по ГОСТ 28168.

4 АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Сушилка почвенных проб марки СП-1 или СП-1М.

Пробоизмельчитель почвенный марки ПП-2.

Атомно-абсорбционный спектрометр марки С-115.

Лампа с полым катодом для определения марганца марки ЛТ-2.

Компрессор воздушный мембранный производительностью не менее 20 дм^3/мин при давлении не менее 300 кПа.

Фотоэлектроколориметр с основной погрешностью не более ± 1 % по шкале светопропускания.

pH-метр с погрешностью измерения не более 0,1 pH.

Весы лабораторные общего назначения с метрологическими характеристиками по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г 2-го класса точности и наибольшим пределом взвешивания 500 г 4-го класса точности.

Ротатор с оборотом на 360° и частотой вращения 30—40 $мин^{-1}$ или взбалтыватель с возвратно-поступательным движением и частотой колебаний не менее 75 $мин^{-1}$.

Ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147.

Сито с круглыми отверстиями диаметром 1—2 мм, изготовленное из стали или алюминия.

Кассеты десятипозиционные с технологическими емкостями вместимостью 200 $см^3$ или колбы конические вместимостью 250 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 50 $см^3$ по ГОСТ 1770 для отмеривания 50 $см^3$ экстрагирующего раствора.

Дозаторы или пипетки 2-го класса точности вместимостью 10 и 25 $см^3$ для отмеривания вытяжки и растворов сравнения в объемах 10 и 25 $см^3$.

Дозаторы или бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 $см^3$ для отмеривания растворов реактивов в объемах 5 и 15 $см^3$.

Колбы конические вместимостью 100 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$ и бюретка с краном 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$ для отмеривания стандартных растворов.

Пробирки вместимостью 10—25 $см^3$ по ГОСТ 25336.

Штатив для пробирок.

Капельница по ГОСТ 25336.

Фильтры обеззоленные с белой лентой диаметром 15 см или бумага фильтровальная лабораторная марки ФНС по ГОСТ 12026.

Ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457 в баллоне.

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61, х. ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760 х. ч. или ч. д. а., концентрированный и разбавленный водой 1:1 по объему.

Марганец сернокислый 5-водный по ГОСТ 435 ч. д. а. или калий марганцовокислый стандарт-титр $c(^1/_5\ KMnO_4) = 0{,}1$ моль/$дм^3$.

Натрий сернистокислый по ГОСТ 195, ч. д. а., раствор с массовой долей 10 %.

Кислота серная по ГОСТ 4204 х. ч., разбавленная водой 1:4 по объему.

Стронций хлористый 6-водный по ГОСТ 4140, ч. д. а.
Формалин технический по ГОСТ 1625.
Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, ч. д. а.
Кислота аскорбиновая.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечание — Допускается применение другой аппаратуры, материалов и реактивов с техническими и метрологическими характеристиками не хуже указанных. Оборудование, используемое при анализе (дозаторы, кассеты с технологическими емкостями, фильтровальные установки), должно быть изготовлено из материалов, устойчивых к действию применяемых реактивов и не загрязняющих их марганцем. Дозаторы должны обеспечивать воспроизводимость отмериваемых объемов с погрешностью не более 1 % и отклонение от номинального объема не более 5 %.

5 ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

5.1 Подготовка почвы к анализу

Пробы почвы высушивают до воздушно-сухого состояния в сушилке почвенных проб с подогревом воздуха не выше 40 °С или в хорошо вентилируемом помещении при комнатной температуре. Высушенные пробы рассыпают на полиэтиленовой пленке, разминают крупные комки и выбирают включения (корни растений, камни и др.). Затем почву измельчают на почвенном пробоизмельчителе или растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито с круглыми отверстиями диаметром 1—2 мм. Измельченные пробы хранят в полиэтиленовых пакетах, картонных коробках или специальных контейнерах.

Перед анализом почву высыпают на ровную поверхность, хорошо перемешивают и распределяют слоем не более 1 см. Пробу для анализа отбирают ложкой или шпателем не менее чем из пяти разных мест, равномерно распределенных по всей поверхности.

5.2 Приготовление экстрагирующего раствора — ацетатно-аммонийного буферного раствора с pH 4,8

Берут 108 см^3 уксусной кислоты с массовой долей 98 %, разбавляют водой до 600—700 см^3, приливают 75 см^3 аммиака с массовой долей 25 %, перемешивают и доводят водой до 1000 см^3. Проверяют pH полученного раствора и в случае отклонения от 4,8 доводят до этого значения добавлением уксусной кислоты или аммиака.

5.3 Приготовление насыщенного раствора хлористого стронция

(100±1) г стронция хлористого 6-водного растворяют при нагревании в 100 см^3 воды.

5.4 Приготовление раствора формальдоксима

(12,0±0,1) г гидроксиламина гидрохлорида растворяют примерно в 70 см³ воды, прибавляют 6 см³ формалина и доводят объем до 100 см³ водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.5 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты

(4,0±0,1) г аскорбиновой кислоты растворяют в воде и доводят объем до 100 см³. Раствор готовят в день проведения анализа

5.6 Приготовление раствора марганца массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А)

(4,388±0,001) г 5-водного сернокислого марганца растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1000 см³ в мерной колбе. Раствор хранят не более 1 г. В случае образования осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

Допускается приготовление исходного стандартного раствора марганца из стандарт-титра калия марганцовокислого $c(^1/_5\ KMnO_4)=0{,}1$ моль/дм³. Содержимое одной ампулы стандарт-титра помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см³, приливают примерно 500 см³ воды и 50 см³ разбавленной 1:4 серной кислоты. Раствор нагревают до 40—50 °С, перемешивают стеклянной палочкой до растворения навески и обесцвечивают, прибавляя небольшими порциями раствор сернистокислого натрия. Обесцвеченный раствор кипятят до исчезновения запаха сернистого газа, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят водой до метки. Массовая концентрация марганца в полученном растворе — 1,1 мг/см³.

5.7 Приготовление раствора марганца массовой концентрации 100 мкг/см³ (раствор Б)

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают 10 см³ раствора А (или 9,1 см³ раствора марганца массовой концентрации 1,1 мг/см³) и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.8 Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 100 см³ наливают указанные в таблице 1 объемы раствора Б и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 1

Номер раствора сравнения	Объем раствора Б, $см^3$	Массовая концентрация марганца в растворе сравнения, мкг/$см^3$	Массовая доля марганца в почве, $млн^{-1}$
1	0	0	0
2	1	1	10
3	2	2	20
4	4	4	40
5	6	6	60
6	8	8	80
7	10	10	100

6 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1 Приготовление почвенной вытяжки

Навески почвы массой (5,0±0,1) г помещают в технологические емкости и приливают к ним по 50 $см^3$ экстрагирующего раствора. Температура экстрагирующего раствора должна быть (20±1) °С. Суспензии карбонатных почв выдерживают в открытых емкостях, периодически перемешивая вручную до прекращения бурного выделения углекислого газа. Затем почву с раствором перемешивают на ротаторе или взбалтывателе в течение 1 ч. Для предупреждения контакта раствора с резиной под крышки кассет подкладывают полоски полиэтиленовой пленки. В случае использования колб с резиновыми пробками пробки обертывают полиэтиленовой пленкой.

Суспензии фильтруют через бумажные фильтры. Первые порции фильтратов отбрасывают, последующие порции собирают в чистые технологические емкости. Если фильтраты мутные, их возвращают на фильтры.

В каждой партии анализов для контроля загрязнений посуды, оборудования, фильтровальной бумаги, воды и реактивов проводят контрольный опыт: технологическую емкость, не содержащую навеску, проводят через все стадии анализа одновременно с пробами, добавляя то же количество тех же реактивов, что и в пробы.

6.2 Атомно-абсорбционное определение марганца в вытяжке из некарбонатной почвы

Марганец определяют по поглощению резонансной линии 279,5 нм, используя для атомизации окислительное пламя ацетилен-воздух.

Подготовку прибора к работе, его включение и выведение на рабочий режим осуществляют по техническим инструкциям, прилагаемым к спектрометру.

При стабилизировавшемся режиме работы прибора распыляют в пламя первый раствор сравнения, не содержащий марганец, и устанавливают начальное значение шкалы. Затем распыляют в пламя последний раствор сравнения и устанавливают расширение шкалы. Снова распыляют первый раствор сравнения и корректируют установку начального значения шкалы. Затем распыляют в пламя остальные растворы сравнения, в порядке возрастания в них концентрации марганца, контрольный раствор и почвенные вытяжки, регистрируя соответствующие им показания измерительного прибора. Для промывки распылителя и горелки после каждого измерения в пламя распыляют дистиллированную воду. После каждых десяти измерений проверяют градуировку прибора по первому и последнему растворам сравнения. Если при проверке обнаруживаются изменения показаний прибора более чем на 3 % прибор градуируют снова и измерения повторяют.

Если показания прибора для вытяжки превышают показания для последнего раствора сравнения, вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют измерение.

6.3 Атомно-абсорбционное определение марганца в вытяжке из карбонатной почвы

В пробирки или другие технологические емкости помещают по 10 см^3 почвенной вытяжки, контрольного раствора и растворов сравнения и добавляют по одной капле насыщенного раствора хлористого стронция. Полученные растворы анализируют по 6.2.

6.4 Фотометрическое определение марганца в почвенной вытяжке

В сухие конические колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 25 см^3 почвенных вытяжек, контрольного раствора, растворов сравнения, приливают по 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты, 5 см^3 раствора формальдоксима и по 15 см^3 разбавленного раствора аммиака, перемешивая содержимое колб после прибавления каждого реактива.

Полученные растворы не ранее чем через 2 мин и не позднее чем через 20 мин после прибавления аммиака фотометрируют в кювете с просвечиваемым слоем толщиной 10 мм относительно воды при длине волны 490 нм или используют светофильтр с максимумом пропускания в области 480—500 нм.

Если значение оптической плотности анализируемого раствора превышает значение оптической плотности последнего раствора сравнения, вытяжку разбавляют экстрагирующим раствором и повторяют определение.

7 ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

7.1 По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в почве в миллионных долях, указанные в таблице 1, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора. По графику находят массовые концентрации марганца в вытяжках из почв и контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве.

Массовую долю подвижных соединений марганца в почве X млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$X = Kc - c_1, \qquad (1)$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление вытяжки (при анализе неразбавленной вытяжки $K=1$, разбавленной в пять раз $K=5$ и т. д.);

c — массовая концентрация марганца в почвенной вытяжке в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн$^{-1}$;

c_1 — массовая концентрация марганца в контрольном растворе в пересчете на массовую долю в почве, найденная по графику, млн$^{-1}$.

Значение результата контрольного опыта не должно превышать $^1/_3$ минимальной концентрации растворов сравнения.

За результат анализа принимают результат единичного определения. Результат вычисляют до целого числа.

8 КОНТРОЛЬ ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Контроль правильности результатов анализа основан на анализе Государственных стандартных образцов (ГСО), аттестованных по ГОСТ 8.315, и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных на основе межлабораторного анализа. Результаты повторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в таблице 2 (внешний контроль).

Контроль случайных погрешностей и управление качеством аналитических работ осуществляют, анализируя в составе каждой партии рядовых проб один или несколько стандартных образцов. При этом наряду с ГСО и ОСО допустимо использование стандартных образцов предприятий (СОП), аттестованных сличе-

нием с ГСО и ОСО. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в таблице 2 (внутрилабораторный контроль). Если это требование не выполняется, результаты анализа партии проб признают проанализированными с недостаточной точностью. Анализ повторяют после выявления и устранения причин, вызвавших искажение результатов.

Таблица 2 **Нормативы контроля точности результатов анализа ($P=0,95$)**

Контроль	Массовая доля марганца, млн$^{-1}$			
	до 30	св. 30	до 30	св. 30
	Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допускаемые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %	
Внутрилабораторный	25	20	20	15
Внешний	30	25	—	—

Контроль случайных погрешностей рядовых проб осуществляют путем повторного анализа 5 % числа проб в анализируемой партии. Допускаемые отклонения первого и второго результатов от среднего между ними, принимаемого за 100 %, приведены в таблице 2 (выборочный контроль). Анализ всей партии проб считается выполненным с достаточной точностью, если число проб повторной партии с отклонениями более допустимых не превышает предела, указанного в таблице 3.

Таблица 3

Число образцов в контрольной партии	Допускаемое число образцов, проанализированных неточно
Менее 8	0
8 - 15	1
16 - 30	2
31 — 50	3
51—100	5
101—200	10

Если число отклонений более допустимых превышает предел, указанный в таблице 3, проводится дополнительный повторный анализ 20 % числа проб анализируемой партии. Если в дополнительной повторной партии число проб с расхождениями результатов анализов более допускаемых превышает предел, то повторно анализируют всю партию проб.

9 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Все работы по подготовке к анализу и его проведению должны проводиться на рабочих местах, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией.

К выполнению анализов допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности в соответствии с ГОСТ 12.0.004.

УДК 631.42.001.4:006.354 С09

Ключевые слова: почвы, методы определения, марганец, подвижные соединения, метод Крупского и Александровой, атомно-абсорбционный метод, фотометрический метод с формальдоксимом

ОКСТУ 9709

Редактор *Р. С. Федорова*
Технический редактор *О. Н. Никитина*
Корректор *Т. А. Васильева*

Сдано в наб. 27.07.94. Подп. в печ. 06.09.94. Усл. п. л. 0,70. Усл. кр.-отт. 0,70. Уч.-изд. л. 0,70. Тираж 408 экз. С 1617.

Ордена «Знак Почета» Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Калужская типография стандартов, ул. Московская, 256. Зак. 1478

gost.e-ecolog.ru