ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПОЧВЫ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА ПО МЕТОДУ ПЕЙВЕ И РИНЬКИСА В МОДИФИКАЦИИ ЦИНАО

Издание официальное

БЗ 12—92/1210

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Центральные 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 Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО

Soils. Determination of mobile compounds of manganese by Peive and Rinkis method modified by CINAO

Дата введения 1995—07—01

12 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает метод определения подвижных соединений марганца в подзолистых, дерново-подзолистых, серых лесных и других почвах лесной и лесостепной зон.

Стандарт не распространяется на карбонатные почвы.

Метод основан на извлечении подвижных соединений марганца из почвы раствором серной кислоты концентрации $c(^1/_2\ H_2SO_4) = 0{,}1$ моль/дм^3 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 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

Издание официальное

4977—85) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия

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

ГОСТ. 3773—72. Аммоний хлористый. Технические условия

ГОСТ 4204—77 (СТ СЭВ 3856—82) Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4461—77 (СТ СЭВ 3855—82) Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4530—76 Кальций углекислый. 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 10652—73 Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N^1,N^1-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б)

ГОСТ 10929—76 (СТ СЭВ 5768—86) Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 22169—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой.

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 25794.1—83 (СТ СЭВ 3674—82) Реактивы. Методы приготовления титрованных растворов для кислотно-основного титрования

ГОСТ 28168—89 Почвы. Отбор проб

ГОСТ 29252—91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 2. Бюретки без установленного времени ожидания

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 или аналогичный.

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.

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$^{-1}$.

Баня водяная или плитка электрическая с регулятором нагрева.

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 не менее 250 см^3 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.

Дозатор или пипетки 2-го класса точности вместимостью 2 и 5 см^3 по ГОСТ 22169 для отмеривания вытяжки и растворов сравнения в объемах 2 и 5 см^3.

Дозаторы или бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 см^3 по ГОСТ 29252 для отмеривания растворов реактивов в объемах 5, 10, 30 см^3.

Дозаторы агрессивных жидкостей или пипетки 2-го класса точности вместимостью 2 и 5 см^3 по ГОСТ 22169 с резиновой грушей для отмеривания азотной кислоты и пероксида водорода в объемах 5 и 2 см^3.

Колбы мерные вместимостью 50, 100 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770.

Пробирки вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 25336.

Штатив для пробирок.

Стаканы из термостойкого стекла вместимостью 50 см^3 по ГОСТ 25336.

Колбы конические вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 25336.

Пипетки 2-го класса точности вместимостью 10 см^3 по ГОСТ 22169 и бюретка 2-го класса точности вместимостью 10 см^3 по ГОСТ 29252 для отмеривания стандартных растворов.

Ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457 или пропан-бутан бытовой в баллоне.

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

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

Кислота соляная по ГОСТ 3118 х. ч., разбавленная 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 %.

Кальций углекислый по ГОСТ 4530, х.ч. или ч.д.а.

Формалин технический по ГОСТ 1625.

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

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч.д.а.

Аммоний хлористый по ГОСТ 3773, ч.д.а.

Кислота аскорбиновая.

Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N^{1}N^1-тетрауксусной кислоты, 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, ч.д.а.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч., разбавленная водой 1:1 по объему.

Пероксид водорода по ГОСТ 10929, х.ч.

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 пробоизмель-

чителе 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 — раствора серной кислоты концентрации $c(1/2\,H_2SO_4)=0{,}1$ моль/дм^3 (0,1 н.)

Серную кислоту смешивают с водой из расчета 2,8 см^3 серной кислоты ($\rho=1{,}835$ г/см^3) на 1000 см^3 получаемого раствора. Молярную концентрацию приготовленного раствора серной кислоты проверяют по ГОСТ 25794.1. Допускается использование раствора серной кислоты концентрации $c(1/2\,H_2SO_4)$ от 0,095 до 0,105 моль/дм^3.

5.3 Приготовление раствора кальция массовой концентрации 1,2 мг/см^3

(3,00±0,01) г карбоната кальция растворяют в 200 см^3 соляной кислоты, разбавленной 1:1, и доводят объем раствора водой до 1 дм^3.

5.4 Приготовление раствора с массовой долей трилона Б 3 %

(30,0±0,1) г трилона Б растворяют при нагревании примерно в 500 см^3 воды. Раствор охлаждают и разбавляют водой до 1 дм^3.

5.5 Приготовление маскирующего раствора

В день проведения анализа (4,0±0,1) г аскорбиновой кислоты растворяют в 500 см^3 раствора трилона Б.

5.6 Приготовление запасного раствора формальдоксима

(123,0±0,1) г гидроксиламина гидрохлорида растворяют примерно в 700 см^3 воды, приливают 172 см^3 формалина и доводят объем раствора водой до 1 дм^3. Раствор хранят не более 1 мес.

5.7 Приготовление рабочего раствора формальдоксима

В день проведения анализа запасной раствор формальдоксима разбавляют водой 1:4 по объему.

5.8. Приготовление запасного аммиачного буферного раствора

(68,0±1) г хлористого аммония растворяют в 750 см^3 раствора аммиака с массовой долей 25 % и доводят объем раствора водой до 1 дм^3. Раствор хранят в герметично закрытой склянке.

5.9 Приготовление рабочего аммиачного буферного раствора

Запасной аммиачный буферный раствор разбавляют водой 1:9 по объему.

5.10 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 года. 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.

5.11. 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.

5.12. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 200 мкг/см³ (раствор В)

В мерную колбу вместимостью 50 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.

5.13 Приготовление растворов сравнения для атомно-абсорбционного определения марганца

В мерные колбы вместимостью 50 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 ($млн^{-1}$) при отношении почвы к раствору	
			1:10	1:20
1	0	0	0	0
2	0,5	1	10	20
3	1,0	2	20	40
4	2,5	5	50	100
5	5,0	10	100	200
6	7,5	15	150	300
7	10	20	200	400

5.14. Приготовление растворов сравнения для фотометрического определения марганца

В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ наливают указанные в таблице 2 объемы раствора В и доливают до метки экстрагирующим раствором. Растворы готовят в день проведения анализа.

Таблица 2

Номер раствора сравнения	Объем раствора В, $см^3$	Массовая концентрация марганца в растворе сравнения, $мкг/см^3$	Массовая доля марганца в почве ($млн^{-1}$) при отношении почвы к раствору	
			1·10	1:20
1	0	0	0	0
2	0,5	2	20	40
3	1,0	4	40	80
4	2,5	10	100	200
5	5,0	20	200	400
6	7,5	30	300	600
7	10,0	40	400	800

6 ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

6.1. Приготовление почвенной вытяжки

Навески минеральной почвы массой (5,0±0,1) г или органогенной почвы массой (2,5±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. 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 почвенной вытяжке с использованием пламени ацетилен-воздух

Марганец определяют по поглощению резонансной линии 279,5 нм.

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 последние десять измерений повторяют.

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

6.3. Атомно-абсорбционное определение марганца в почвенной вытяжке с использованием пламени пропан-бутан-воздух

В пробирки или другие технологические емкости помещают по 2 см^3 почвенных вытяжек, растворов сравнения, контрольного раствора и приливают по 10 см^3 раствора с массовой концентрацией кальция 1,2 мг/см^3. Первый и седьмой растворы сравнения, необходимые для периодической проверки градуировки прибора, берут каждый в 2—3 пробирки. Полученные растворы анализируют по 6.2.

6.4. Фотометрическое определение марганца в вытяжке из минеральной почвы

В сухие конические колбы вместимостью 100 см^3 помещают по 5 см^3 вытяжек, растворов сравнения, контрольного раствора приливают по 10 см^3 рабочего раствора формальдоксима и по 30 см^3 рабочего аммиачного буферного раствора, перемешивая содержимое колб после прибавления каждого реактива. Через 5 мин в колбы приливают по 5 см^3 маскирующего раствора и еще раз перемешивают.

Полученные растворы не ранее чем через 10 мин и не позднее чем через 30 мин 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.

6.5 Фотометрическое определение марганца в вытяжке из органогенной почвы

В стаканы помещают по 5 см^3 вытяжек, контрольного раствора приливают по 5 см^3 азотной кислоты, разбавленной 1:1, по 2 см^3 пероксида водорода и выпаривают до влажных солей. Повторяют обработку остатков азотной кислотой и пероксидом водорода до тех пор, пока их окраска станет светло-желтой. Остатки растворяют при нагревании в 5 см^3 экстрагирующего раствора. Одновременно в другие сухие стаканы помещают по 5 см^3 растворов сравнения. Далее анализ проводят по 6.4.

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, 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—91, и отраслевых стандартных образцов (ОСО), аттестованных на основе межлабораторного анализа. Результаты бесповторностного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в таблице 3 (внешний контроль).

Таблица 3 — **Нормативы контроля точности результатов анализа** ($P=0,95$)

Контроль	Массовая доля марганца, млн$^{-1}$			
	до 100	св. 100	до 100	св. 100
	Допускаемые отклонения от аттестованного значения стандартного образца, %		Допускаемые отклонения от среднего арифметического при выборочном контроле воспроизводимости результатов, %	
Внутрилабораторный	15	10	10	7
Внешний	20	15	—	—

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 сличением с ГСО и ОСО. Результаты бесповторного анализа стандартных образцов не должны отличаться от аттестованных значений более чем на величину отклонений, указанных в таблице 3 (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.

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 3 (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 4.

Таблица 4

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 4, 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 Пейве и Ринькиса, атомно-абсорбционный метод, фотометрический метод с формальдоксимом

ОКСТУ 9709

gost.e-ecolog.ru