МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Методы определения содержания марганца

ГОСТ 4974—72

Drinking water.
Methods for determination of manganese content

Дата введения 01.01.74

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает колориметрические методы определения содержания марганца.

Методы основаны на окислении соединений марганца до иона MnO_4^-. Окисление происходит в кислой среде персульфатом аммония или калия в присутствии серебра в качестве катализатора, при этом появляется розовое окрашивание. Чувствительность метода составляет (объем исследуемой воды 500 см^3) 10 мкг/дм^3.

1. МЕТОДЫ ОТБОРА ПРОБ

1.1. Пробы воды отбирают по ГОСТ 2874* и ГОСТ 24481**.

1.2. Объем пробы воды для определения содержания марганца не должен быть менее 1 дм^3.

1.3. В тех случаях, когда марганец не может быть определен сразу же после отбора пробы, последнюю консервируют добавлением 5 см^3 концентрированной азотной кислоты на 1 дм^3 пробы.

2. АППАРАТУРА, МАТЕРИАЛЫ, РЕАКТИВЫ

Фотоэлектроколориметр; кюветы с l = 20—50 мм.

Электроплитка.

Баня водяная.

Печь муфельная.

Посуда мерная стеклянная лабораторная по ГОСТ 1770, ГОСТ 29227 и ГОСТ 29251, вместимостью: колбы мерные 50, 100 и 1000 см^3, бюретка с краном 25 и 50 см^3, пипетки 1 и 10 см^3 с делениями 0,01 и 0,1 см^3, цилиндры измерительные с плоским дном с отметкой на 100 см^3; цилиндры измерительные 25 и 50 см^3.

Чашки выпарительные диаметром 9 см.

* На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51232—98.

** На территории Российской Федерации действует ГОСТ Р 51593—2000.

Издание официальное ★

Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

Воронки стеклянные для фильтрования по ГОСТ 25336.
Стаканы стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.
Колбы плоскодонные вместимостью 500 и 250 $см^3$ по ГОСТ 1770.
Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.
Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.
Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478.
Магний сернокислый по ГОСТ 4523.
Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, 4 %-ный раствор.
Марганец сернокислый по ГОСТ 435.
Кислота ортофосфорная 85 %-ная по ГОСТ 6552.
Кислота азотная по ГОСТ 4461.
Кислота серная по ГОСТ 4204.
Фенолфталеин.
Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277.
Ртуть сернокислая окисная.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА С ОТДЕЛЕНИЕМ ХЛОР-ИОНА СООСАЖДЕНИЕМ С ГИДРАТОМ ОКИСИ МАГНИЯ (Метод А)

3.1. Подготовка к анализу

3.1.1. Приготовление стандартного раствора марганцовокислого калия

9 $см^3$ точно 0,01 н. раствора $KMnO_4$ вносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг Mn^{2+}.

3.1.2. Приготовление основного стандартного раствора сернокислого марганца

0,2748 г $MnSO_4$, прокаленного при 500 °С, растворяют примерно в 10 $см^3$ разбавленной (1:4) горячей серной кислоты и доводят объем дистиллированной водой до 1 $дм^3$. 1 $см^3$ раствора содержит 0,10 мг Mn^{2+}.

3.1.3. Приготовление рабочего стандартного раствора сернокислого марганца

Раствор готовят разбавлением 100 $см^3$ основного раствора до 1 $дм^3$ дистиллированной водой. 1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг Mn^{2+}.

Раствор готовят в день проведения анализа.

3.1.4. Приготовление 10 %-ного раствора сернокислого магния

10 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ растворяют в 90 $см^3$ дистиллированной воды. Сернокислый магний, имеющийся в продаже, часто содержит примесь солей марганца, поэтому перед употреблением он должен быть проверен на чистоту. Для этого в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят 5 $см^3$ 10 %-ного раствора сернокислого магния, около 10 $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ 20 %-ного раствора фосфорной кислоты, 1 $см^3$ 1 %-ного раствора азотнокислого серебра, 0,2 г персульфата аммония или калия в кристаллах и выдерживают в кипящей водяной бане 5 мин. Раствор охлаждают и доливают дистиллированной водой до метки. Если раствор окрашен в розовый цвет, значит, сернокислый магний загрязнен марганцем. В этом случае к 1 $дм^3$ 10 %-ного раствора сернокислого магния добавляют на холоде 20 $см^3$ 1 %-ного раствора щелочи по каплям при тщательном перемешивании раствора. Выпадающий осадок гидрата окиси

магния адсорбирует марганец. Осадку дают осесть, а прозрачный раствор сифонируют или фильтруют.

3.1.5. Приготовление 20 %-ного раствора ортофосфорной кислоты

20 г H_3PO_4 квалификации ч.д.а. растворяют в 80 $см^3$ дистиллированной воды.

3.2. Проведение анализа

К 500 $см^3$ исследуемой воды, не подкисленной при отборе пробы, добавляют 5 $см^3$ 4 %-ного раствора едкого натра, перемешивают, добавляют 5 $см^3$10 %-ного раствора сернокислого магния, опять перемешивают и оставляют. При этом осадок $Mg(OH)_2$ оседает на дно стакана. (При определении к 50 $см^3$ воды добавляют 1 $см^3$ 4 %-ного раствора едкого натра и 1 $см^3$ 10 %-ного раствора сернокислого магния.)

Если исследуемая вода была подкислена при отборе пробы, то перед определением марганца в исследуемой воде объемом 50 $см^3$ нейтрализуют кислоту 4 %-ным раствором едкого натра из градуированной пипетки по фенолфталеину (1 %-ный спиртовой раствор). Количество израсходованной щелочи пересчитывают на объем исследуемой воды, и это количество добавляют в исследуемую воду перед началом определения. Затем проводят соосаждение марганца, как описано выше.

После отстаивания большую часть раствора над осадком сливают сифоном, а остаток отфильтровывают через неплотный фильтр. Осадок растворяют на фильтре в 10 $см^3$ 20 %-ной ортофосфорной кислоты, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$.

Промывают фильтр два-три раза так, чтобы общий объем фильтрата и промывных вод в колбе составлял около 35 $см^3$. Затем добавляют 10 $см^3$1 %-ного раствора азотнокислого серебра и перемешивают. При этом не должно наблюдаться сильного помутнения раствора вследствие образования хлористого серебра. К раствору добавляют около 0,3 г персульфата аммония или калия, нагревают до кипения и держат на водяной бане 5 мин. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки и сравнивают его окраску с образцовой стандартной шкалой или проводят измерение на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром (λ = 530 нм) в кюветах с толщиной рабочего слоя 20—50 мм.

При анализе исследуемой воды с большим содержанием ионов хлора осадок $Mg(OH)_2$ на фильтре промывают два-три раза дистиллированной водой и затем растворяют в ортофосфорной кислоте. Если после добавления азотнокислого серебра все же образуется белый осадок или помутнение от AgCl, то колбу с раствором резко встряхивают до тех пор, пока осадок не соберется в комья и раствор не осветлится. В противном случае надо добавить еще 5 $см^3$ раствора азотнокислого серебра и снова проверить, имеется ли избыток иона серебра. После этого раствор отделяют от осадка фильтрованием через сухой фильтр в другую мерную колбу, осадок промывают 2—3 раза небольшим количеством дистиллированной воды и отбрасывают. К фильтрату с промывными водами добавляют 0,3 г персульфата аммония или калия и продолжают анализ, как описано выше.

3.2.1. Приготовление стандартной шкалы

В колбу вместимостью 50 $см^3$ вносят следующие количества стандартного раствора сернокислого марганца (1 $см^3$ раствора содержит 0,01 мг Mn^{2+}): 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 8,0; 10,0 $см^3$.

Затем в каждую колбу добавляют по 10 см^3 20 %-ного раствора ортофосфорной кислоты, по 10 см^3 1 %-ного раствора азотнокислого серебра и около 0,3 г персульфата аммония или калия, затем добавляют дистиллированную воду до объема около 40 см^3, нагревают до кипения и держат на водяной бане 10 мин. После охлаждения доводят объем раствора водой до метки и перемешивают.

Получают стандартную шкалу с содержанием Mn^{2+} 0,0; 0,005; 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05; 0,06; 0,08; 0,1 мг.

Шкала неустойчива и на следующий день обесцвечивается, но ее можно восстанавливать. Для этого в каждую колбу добавляют по 0,2 г персульфата аммония или калия, нагревают до кипения и держат на водяной бане или не слишком горячей песчаной бане 10 мин.

Для приготовления стандартной шкалы с использованием стандартного раствора марганцовокислого калия в мерные колбы вместимостью 50 см^3 отбирают те же количества и той же концентрации марганца и объем доводят до 50 см^3 дистиллированной водой.

Оптическую плотность стандартных растворов измеряют на электрофотоколориметре с зеленым светофильтром (λ = 530 нм), используя кюветы с толщиной рабочего слоя 20—50 мм. По полученным данным строят калибровочный график, по которому определяют содержание Mn^{2+}.

3.3. Обработка результатов

Содержание марганца (X), мг/дм^3, определяют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где a — содержание марганца, найденное по стандартной шкале или калибровочному графику, мг;

V — объем исследуемой воды, взятый на определение, см^3.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА С УДАЛЕНИЕМ ХЛОР-ИОНА ВЫПАРИВАНИЕМ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ (Метод Б)

4.1. Подготовка к анализу

4.1.1. Приготовление стандартного раствора марганцовокислого калия

9 см^3 точно 0,01 н. раствора $KMnO_4$ вносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, разбавляют дистиллированной водой до метки и перемешивают. 1 см^3 раствора содержит 0,01 мг Mn^{2+}.

4.1.2. Приготовление 0,1 н. раствора азотнокислого серебра

17 г $AgNO_3$ растворяют в 1 дм^3 дистиллированной воды.

4.2. Проведение анализа

К 100—500 см^3 исследуемой воды в фарфоровой чашке прибавляют 5 см^3 серной кислоты (1:2) и выпаривают сначала на водяной бане, а затем на плитке для полного удаления кислоты.

Сухой остаток смачивают небольшим количеством дистиллированной воды, прибавляют 5 см^3 концентрированной азотной кислоты, 10 см^3 горячей дистиллированной воды, 3 см^3 0,1 н. $AgNO_3$, 0,2 г персульфата аммония и нагревают раствор до тех пор, пока интенсивность окраски не перестанет увеличиваться.

После охлаждения раствора доводят его объем дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 50 см^3 до метки и сравнивают его окраску со стандартной шкалой или измеряют оптическую плотность на фотоэлектроко-

лориметре с зеленым светофильтром ($\lambda = 530$ нм). Содержание Mn^{2+} определяют по калибровочному графику так же, как в методе А. Подсчет результатов испытания проводят по п. 3.3.

При анализе воды с большим содержанием марганца применяют также способ колориметрического титрования. Для этого 50 см^3 исследуемой воды, содержащей MnO_4^-, переносят в стакан вместимостью 100 см^3, а в другой стакан той же вместимости прибавляют дистиллированную воду в объеме, равном объему исследуемого раствора. Поставив оба стакана рядом на белую бумагу, приливают в стакан с дистиллированной водой из бюретки стандартный раствор перманганата калия, пока окраска в обоих стаканах не будет одинаковой. По объему израсходованного раствора перманганата калия вычисляют содержание марганца в исследуемой воде.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МАРГАНЦА С УДАЛЕНИЕМ ХЛОР-ИОНА ДОБАВЛЕНИЕМ СЕРНОКИСЛОЙ РТУТИ (Метод В)

5.1. Подготовка к анализу

5.1.1. Приготовление основного стандартного раствора сернокислого марганца

0,2748 г $MnSO_4$, прокаленного при 500 °С, растворяют примерно в 10 см^3 разбавленной горячей серной кислоты (1:4) и доводят объем дистиллированной водой до 1 дм^3. 1 см^3 раствора содержит 0,10 мг Mn^{2+}.

5.1.2. Приготовление рабочего стандартного раствора сернокислого марганца

Раствор готовят разбавлением 100 см^3 основного раствора до 1 дм^3 дистиллированной водой. 1 см^3 раствора содержит 0,01 мг Mn^{2+}.

Раствор готовят в день проведения анализа.

5.1.3. Приготовление специального реактива

75 г сернокислой ртути ($HgSO_4$) растворяют в 400 см^3 концентрированной азотной кислоты (HNO_3) и 200 см^3 дистиллированной воды. Затем добавляют 200 см^3 85 %-ной ортофосфорной кислоты и 0,035 г азотнокислого серебра ($AgNO_3$). После охлаждения раствора объем его доводят до 1 дм^3 дистиллированной водой.

5.2. Проведение анализа

Влияние хлоридов устраняется, если в исследуемой воде их содержится не более 0,1 г.

К аликвотной части исследуемой воды добавляют 5 см^3 специального реактива и пробу концентрируют кипячением или разбавляют дистиллированной водой до 90 см^3. Затем добавляют 1,0 г персульфата аммония и на электрической плитке доводят раствор до кипения и кипятят 1 мин. Снимают с плитки и через 1 мин быстро охлаждают под струей воды, разбавляют раствор дистиллированной водой до 100 см^3, перемешивают.

Интенсивность окраски определяют визуально или фотометрически, пользуясь стандартной шкалой, приготовленной в тех же условиях, что исследуемая вода.

Для приготовления стандартной шкалы используют рабочий стандартный раствор сернокислого марганца. Образцовые растворы шкалы содержат от 0,005 до 0,1 мг марганца. Окраска шкалы устойчива 24 ч. Оптическую плотность измеряют с зеленым светофильтром ($\lambda = 530$—525 нм).

В качестве контрольной жидкости используют дистиллированную воду.

5.3. Обработка результатов

Содержание марганца (X), мг/дм^3, определяют по формуле

$$X = \frac{a \cdot 1000}{V},$$

где a — содержание марганца, найденное по стандартной шкале или по калибровочному графику, мг;

V — объем исследуемой воды, взятый для определения, см^3.

Допустимое расхождение между повторными определениями — 15 % (отн.).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 25.12.72 № 2320

2. ВЗАМЕН ГОСТ 4974—49

3. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта	Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 435—77	2	ГОСТ 6709—72	2
ГОСТ 1277—75	2	ГОСТ 12026—76	2
ГОСТ 1770—74	2	ГОСТ 20478—75	2
ГОСТ 2874—82	1.1	ГОСТ 20490—75	2
ГОСТ 4204—77	2	ГОСТ 24481—80	1.1
ГОСТ 4328—77	2	ГОСТ 25336—82	2
ГОСТ 4461—77	2	ГОСТ 29227—91	2
ГОСТ 4523—77	2	ГОСТ 29251—91	2
ГОСТ 6552—80	2		

4. Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 25.12.91 № 2121

5. ПЕРЕИЗДАНИЕ

gost.e-ecolog.ru