
МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й
С Т А Н Д А Р Т

ГОСТ
4974—
2014

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

**Определение содержания марганца
фотометрическими методами**

(ISO 6333:1986, NEQ)

Издание официальное



Москва
Стандартинформ
2015

Предисловие

Цели, основные принципы и порядок проведения работ по межгосударственной стандартизации установлены ГОСТ 1.0—92 «Межгосударственная система стандартизации. Основные положения» и ГОСТ 1.2—2009 «Межгосударственная система стандартизации. Стандарты межгосударственные, правила и рекомендации по межгосударственной стандартизации. Правила разработки, принятия, применения, обновления и отмены»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Обществом с ограниченной ответственностью «Протектор» совместно с Обществом с ограниченной ответственностью «Люмэкс-маркетинг»

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии, Техническим комитетом по стандартизации ТК 343 «Качество воды»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 20 октября 2014 № 71-П)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004—97	Код страны по МК(ИСО 3166) 004 — 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Россия	RU	Росстандарт

4 Настоящий стандарт разработан с учетом основных нормативных положений международного стандарта ISO 6333:1986 Water quality — Determination of manganese — Formaldoxime spectrometric method (Качество воды. Определение марганца. Спектрометрический метод с применением формальдоксима), в части раздела 7

Степень соответствия — неэквивалентная (NEQ)

5 ВЗАМЕН ГОСТ 4974-72

6 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 11 ноября 2014 г. № 1539-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 4974-2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 г.

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2015

В Российской Федерации настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения	1
2 Нормативные ссылки	1
3 Отбор проб	2
4 Требования к условиям проведения измерений	2
5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы	3
6 Определение содержания марганца с использованием окисления до перманганат-ионов (метод А)	4
7 Определение содержания марганца с использованием формальдоксима (метод Б)	11
Библиография	15

МКС 13.060.50

Поправка к ГОСТ 4974—2014 Вода питьевая. Определение содержания марганца фотометрическим методом

В каком месте	Напечатано	Должно быть		
Предисловие. Таблица соглашения	—	Украина	UA	Минэкономразвития Украины

(ИУС № 3 2020 г.)

Поправка к ГОСТ 8.332—2013, ГОСТ 12.2.121—2013, ГОСТ 12.2.122—2013, ГОСТ 108—2014, ГОСТ 490—2006, ГОСТ 745—2014, ГОСТ 1760—2014, ГОСТ 4570—2014, ГОСТ 4974—2014, ГОСТ 5312—2014, ГОСТ 6034—2014, ГОСТ 10444.12—2013, ГОСТ 14138—2014, ГОСТ 21715—2013, ГОСТ 26602.1—99, ГОСТ 26602.2—99, ГОСТ 26602.3—99, ГОСТ 28038—2013, ГОСТ 30324.0.4—2002 (МЭК 60601-1-4:1996), ГОСТ 30324.30—2002 (МЭК 60601-2-30:1995), ГОСТ 30324.35—2002 (МЭК 60601-2-35:1996), ГОСТ 30324.2.41—2012 (IEC 60601-2-41:2000), ГОСТ 30324.2.47—2012 (IEC 60601-2-47:2001), ГОСТ 30494—2011, ГОСТ 31622—2012, ГОСТ 31624—2012, ГОСТ 31698—2013, ГОСТ 32283—2013, ГОСТ 32572—2013, ГОСТ 32573—2013, ГОСТ 32574—2013, ГОСТ 32782—2014, ГОСТ 32930—2014, ГОСТ ISO 5833—2011

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Предисловие	—	Узбекистан UZ Узстандарт

(ИУС № 7 2016 г.)

Поправка к ГОСТ 4974—2014 Вода питьевая. Определение содержания марганца фотометрическими методами

В каком месте	Напечатано	Должно быть
Подпункт 6.5.1.1. Второй абзац	40 см ³ (35±1) г	400 см ³ (35±1) мг

(ИУС № 12 2015 г.)

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Определение содержания марганца фотометрическими методами

Drinking water. Determination of manganese content by photometric methods

Дата введения — 2016—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду, в том числе расфасованную в емкости, и воду подземных и поверхностных источников питьевого водоснабжения и устанавливает фотометрические методы определения содержания марганца в диапазоне массовых концентраций от 0,01 до 5,00 мг/дм³ с применением:

- окисления соединений марганца до перманганат-ионов после устранения мешающего влияния хлорид-ионов (метод А);

- образования окрашенного соединения с формальдегидом (метод Б).

Если массовая концентрация марганца превышает 5 мг/дм³, то анализируемую пробу разбавляют дистиллированной водой, но не более чем в 100 раз.

Методы обеспечивают получение сопоставимых результатов.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ ОИМЛ R 76-1-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

ГОСТ 17.1.5.05—85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков

ГОСТ 195—77 Реактивы. Натрий сернистокислый. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Реактивы. Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1625-89 Формалин технический. Технические условия

ГОСТ 1770—74 (ISO 1042—83, ISO 4788—80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензуры, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3760-79 Реактивы. Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4146-74 Реактивы. Калий надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 4204 — 77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4208-72 Реактивы. Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора).

Технические условия

ГОСТ 4328-77 Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4523 —77 Реактивы. Магний сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4919.1-77 Реактивы и особо чистые вещества. Методы приготовления растворов индикаторов

ГОСТ 5456-79 Реактивы. Гидроксиламина гидрохлорид. Технические условия

ГОСТ ИСО 5725-6-2003 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

ГОСТ 6552-80 Реактивы. Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия

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

ГОСТ 10652-73 Реактивы. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Технические условия

ГОСТ 10733-98 Часы наручные и карманные механические. Общие технические условия

ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 14919-83 Электроплиты, электроплитки и жарочные электрошкафы бытовые. Общие технические условия

ГОСТ ИСО МЭК 17025-2009 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий

ГОСТ 19908-90 Тигли, чаши, стаканы, колбы, воронки, пробирки и наконечники из прозрачного кварцевого стекла. Общие технические условия

ГОСТ 20478-75 Реактивы. Аммоний надсернокислый. Технические условия

ГОСТ 23350-98 Часы наручные и карманные электронные. Общие технические условия

ГОСТ 24147-80 Аммиак водный особой чистоты. Технические условия

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

ГОСТ 26272-98 Часы электронно-механические кварцевые наручные и карманные. Общие технические условия

ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.

Часть 1. Общие требования

ГОСТ 31861-2012 Вода. Общие требования к отбору проб

ГОСТ 31862-2012 Вода питьевая. Отбор проб*

П р и м е ч а н и е — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Отбор проб

3.1 Пробы воды отбирают по ГОСТ 31861, ГОСТ 31862 и ГОСТ 17.1.5.05 объемом не менее 1000 см³ в емкости из стекла или полимерного материала.

3.2 Если определение марганца по методу А предполагается проводить не ранее чем через 12 ч после отбора, то отобранную пробу консервируют добавлением концентрированной азотной кислоты из расчета 5 см³ кислоты на 1000 см³ пробы. Если pH законсервированной пробы выше 2, то добавляют азотную кислоту до достижения pH менее 2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге).

3.3 При использовании метода Б пробу консервируют добавлением 10 см³ раствора серной кислоты по 7.3.6. Если pH законсервированной пробы выше 2, то добавляют раствор серной кислоты до достижения pH менее 2 (контроль по универсальной индикаторной бумаге).

3.4 Срок хранения пробы, законсервированной по 3.2 или 3.3, - не более 1 мес. при температуре от 2 °C до 8 °C.

4 Требования к условиям проведения измерений

4.1 При подготовке к измерениям и при их проведении необходимо соблюдать условия, установленные в руководствах по эксплуатации или в паспортах средств измерений и вспомогательного оборудования.

* В Российской Федерации действует ГОСТ Р 56237-2014 (ИСО 5667-5:2006)

4.2 Измерения объемов воды и растворов проводят при температуре окружающей среды от 15 °С до 25 °С.

4.3 Все растворы, если это не оговорено особо, следует хранить при температуре окружающей среды от 15 °С до 25 °С в закрытых емкостях.

4.4 Лаборатории, проводящие испытания, должны соответствовать требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17025.

5 Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Фотометр, спектрофотометр, фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор (далее — прибор), позволяющие измерять оптическую плотность раствора в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм при допускаемой абсолютной погрешности измерений спектрального коэффициента пропускания не более $\pm 2\%$ в оптических кюветах с толщиной поглощающего свет слоя от 1 до 10 см.

Межгосударственный стандартный образец состава водных растворов ионов марганца (II) массовой концентрации 1 г/дм³ с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения не более $\pm 2\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Весы неавтоматического действия по ГОСТ ОИМЛ R 76-1 с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,001$ г.

Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные 2-10-2, 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-500-2, 2-1000-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки градуированные 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-1-2-5, 1-1-2-10 или других типов и исполнений по ГОСТ 29227.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919.

Баня водяная любого типа.

Секундомер механический или электронный или часы механические по ГОСТ 10733, или часы электронные по ГОСТ 23350, или часы электронно-механические кварцевые по ГОСТ 26272 любой марки или таймер.

Центрифуга любого типа, пригодная для центрифугирования объемов жидкости до 100 см³ и обеспечивающая скорость вращения не менее 85 с⁻¹ (5000 об./минуту)

Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий температуру от 2 °С до 8 °С.

Колбы конические термостойкие вместимостью 50, 100, 250, 500, 1000, 1500 см³ по ГОСТ 25336.

Стаканы химические вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 25336.

Чаши для выпаривания фарфоровые ГОСТ 9147 или кварцевые по ГОСТ 19908.

Палочки стеклянные

Фильтры обеззоленные «красная лента»

Аммоний надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 20478, ч. д. а.

Магний сернокислый 7-водный по ГОСТ 4523, х. ч. или ч. д. а.

Натрия гидроокись (гидроксид натрия) по ГОСТ 4328, х. ч. или ч. д. а.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552, х. ч. или ч. д. а.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч. или ч. д. а.

Кислота серная по ГОСТ 4204, ч. д. а.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, ч. д. а.

Ртуть сернокислая окисная, ч. д. а., массовая доля основного вещества не менее 98 %

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Калий надсернокислый (персульфат) по ГОСТ 4146 или натрий надсернокислый (персульфат), ч. д. а.

Натрий сернистокислый (сульфат натрия) по ГОСТ 195, безводный, ч. д. а.

Сульфит натрия по ГОСТ 195, безводный, ч. д. а.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929, х. ч. или ч. д. а.

Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652.

П р и м е ч а н и е — Допускается использование тетрагидрата ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 4H_2O$) или дигидрата ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 2H_2O$) тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Гидрохлорид гидроксиламина по ГОСТ 5456.

Формальдегид (HCHO), водный раствор (формалин) по ГОСТ 1625.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, х.ч. или по ГОСТ 24147, ос.ч.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208.

Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,1 % по ГОСТ 4919.1.

Бумага индикаторная универсальная.

П р и м е ч а н и е — Допускается применять другие средства измерений, аппаратуру, вспомогательные устройства и материалы с метрологическими и техническими характеристиками не хуже указанных в настоящем стандарте, а также химические реагенты более высокой квалификации.

6 Определение содержания марганца с использованием окисления до перманганат-ионов (метод А)

6.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в катализитическом окислении соединений марганца персульфатом калия или персульфатом натрия до перманганат-ионов с последующим измерением оптической плотности раствора и расчетом массовой концентрации марганца в пробе воды. При использовании прибора, снабженного монохроматором, устанавливают рабочую длину волны 525 нм, при использовании фильтровых приборов — выбирают светофильтр, имеющий максимум поглощения в области (530 ± 20) нм.

В зависимости от способа устранения мешающего влияния хлорид-ионов устанавливаются следующие варианты метода:

- 1 - с использованием соосаждения с гидроксидом магния;
- 2 - с выпариванием с серной кислотой;
- 3 - с использованием комплексообразования с ртутью (II).

6.2 Мешающие влияния

Мешающие влияния устраняют при подготовке пробы. Устранение мешающих влияний в варианте 3 эффективно, если содержание хлорид-ионов в отбираемой для анализа аликвоте пробы не превышает 0,1 г.

6.3 Определение содержания марганца с устранением мешающего влияния хлорид-ионов соосаждением с гидроксидом магния (вариант 1)

6.3.1 Подготовка к проведению измерений

6.3.1.1 Приготовление исходного раствора марганца массовой концентрации 10 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают пипеткой 1 см³ стандартного образца состава раствора ионов марганца (II) массовой концентрации 1 г/дм³, разбавляют дистиллированной водой примерно до половины объема колбы, добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более 1 мес.

6.3.1.2 Приготовление 10 %-ного раствора сернокислого магния

В коническую колбу (или стакан) вместимостью 100 см³ вносят 10 г 7-водного сернокислого магния и растворяют в 90 см³ дистиллированной воды.

Срок хранения раствора — не более 6 мес.

6.3.1.3 Приготовление раствора ортофосфорной кислоты объемной долей 20 %

В стакан вместимостью 1000 см³ помещают 800 см³ дистиллированной воды и осторожно при перемешивании и при необходимости при внешнем охлаждении приливают 200 см³ ортофосфорной кислоты.

Срок хранения раствора — не более 1 года.

6.3.1.4 Приготовление 4 %-ного раствора гидроксида натрия

В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают 96 см³ дистиллированной воды и вносят 4 г гидроксида натрия. После растворения гидроксида натрия раствор переносят в сосуд из полимерного материала.

Срок хранения раствора — не более 2 мес.

6.3.1.5 Приготовление 1 %-ного раствора азотнокислого серебра

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1 г азотнокислого серебра, растворяют в дистиллированной воде и затем доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 1 мес.

6.3.1.6 Приготовление градуировочных растворов

В конические термостойкие колбы вместимостью 50 или 100 см³ вносят пипеткой 0,00; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 см³ исходного раствора марганца (6.3.1.1). В каждую колбу добавляют по 10 см³ раствора ортофосфорной кислоты объемной доли 20 % (см.6.3.1.3), по 10 см³ раствора азотнокислого серебра (см.6.3.1.5) и по 0,3 г персульфата калия или персульфата натрия. Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой примерно до 40 см³, доводят до кипения на плитке и кипятят в течение 3 мин.

Растворы охлаждают в токе холодной воды, переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация марганца в приготовленных градуировочных растворах равна соответственно 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 мг/дм³.

Градуировочный раствор, не содержащий марганца, является холостой пробой для градуировки.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

6.3.1.7 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

6.3.1.8 Градуировка прибора

Измеряют оптическую плотность всех градуировочных растворов и холостой пробы для градуировки (6.3.1.6) три раза при длине волны, указанной в 6.1, в оптической кювете с толщиной поглощающего свет слоя от 2 до 4 см, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду.

Для каждого градуировочного раствора рассчитывают среднеарифметическое значение из полученных значений оптической плотности.

Устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости среднеарифметических значений оптической плотности градуировочных растворов за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы от массовой концентрации марганца в соответствующем растворе. При этом:

— если прибор снабжен компьютерной (микропроцессорной) системой сбора и обработки информации, то градуировочную характеристику устанавливают в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора;

— если прибор не предусматривает проведения автоматизированной градуировки, то полученные градуировочные характеристики обрабатывают методом линейной регрессии с использованием предназначенного для этих целей программного обеспечения. При отсутствии такой возможности рассчитывают угловой коэффициент градуировочной характеристики b , (единицы оптической плотности)·дм³·мг⁻¹, по формуле

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{\ell} C_i \cdot A_i}{\sum_{i=1}^{\ell} (C_i)^2}, \quad (1)$$

где C_i — массовая концентрация марганца в i -м градуировочном растворе, мг/дм³;

A_i — среднеарифметическое значение оптической плотности i -го градуировочного раствора за вычетом оптической плотности холостой пробы для градуировки, единицы оптической плотности;

ℓ — число градуировочных растворов.

П р и м е ч а н и е — Программное обеспечение к некоторым приборам позволяет вычислять градуировочный коэффициент K , равный $1/b$.

6.3.1.9 Проверка приемлемости градуировочной характеристики

Проверку приемлемости градуировочной характеристики с использованием компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

Если прибор не имеет программного обеспечения, предусматривающего проведение автоматизированной градуировки, то для каждого градуировочного раствора рассчитывают значение углового коэффициента градуировочной характеристики b_i (единицы оптической плотности)· $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$, по формуле

$$b_i = \frac{A_i}{C_i}, \quad (2)$$

где A_i и C_i - см. 6.3.1.8.

Градуировочную характеристику признают приемлемой при выполнении в каждой градуировочной точке условия

$$\frac{|b_i - b|}{b} \leq 0,10, \quad (3)$$

где b — значение углового коэффициента градуировочной характеристики, вычисляемое по формуле (1), (единицы оптической плотности)· $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$.

Если это условие не выполняется, то установление градуировочной характеристики повторяют.

6.3.1.10 Контроль стабильности градуировочной характеристики

Стабильность градуировочной характеристики контролируют не реже одного раза в квартал, а также при замене реактивов, после ремонта или длительного простоя прибора. Для контроля используют один или два заново приготовленных градуировочных раствора по 6.3.1.6 (далее - контрольные растворы).

Измеряют оптическую плотность контрольных растворов аналогично 6.3.1.8 и, используя градуировочную характеристику, по полученным значениям оптической плотности вычисляют значение массовой концентрации марганца в контрольных растворах.

Градуировочную характеристику считают стабильной при выполнении условия

$$\frac{|C_{u3M} - C_K|}{C_K} \leq 0,12, \quad (4)$$

где C_{u3M} - массовая концентрация марганца в градуировочном растворе, полученная при контролльном измерении, $\text{мг}/\text{дм}^3$;

C_K - действительное значение массовой концентрации марганца в градуировочном растворе, $\text{мг}/\text{дм}^3$.

Если условие (4) не выполняется только для одного контрольного раствора, то заново готовят этот контрольный раствор и проводят повторные измерения. Результаты повторного контроля считаются окончательными. При этом если условие стабильности градуировочной характеристики не выполняется, то градуировку прибора проводят заново.

6.3.1.11 Подготовка проб воды к анализу

6.3.1.11.1 Если проба воды была законсервирована (3.2), то определяют объем 4 %-ного раствора гидроксида натрия, необходимый для нейтрализации кислоты.

Для этого отбирают аликвоту воды объемом $V_1 = 100 \text{ см}^3$, добавляют от 3 до 5 капель 1 %-ного спиртового раствора фенолфталеина и приливают из градуированной пипетки 4 %-ный раствор гидроксида натрия (6.3.1.4) до появления неисчезающей в течение 30 с розовой окраски. Отмечают объем израсходованного раствора гидроксида натрия и при необходимости пересчитывают его на объем аликвоты пробы, отбираемой для проведения определения по 6.3.1.11.2. Аликвоту, использованную для нахождения объема раствора гидроксида натрия, отбрасывают.

6.3.1.11.2 Если проба воды не была законсервирована при отборе, то к аликвоте 100 cm^3 пробы добавляют 2 cm^3 4 %-ного раствора гидроксида натрия (6.3.1.4), перемешивают, добавляют 2 cm^3

10 %-ного раствора сернокислого магния (6.3.1.2), опять перемешивают и оставляют до оседания осадка гидроксида магния, с которым происходит соосаждение марганца, на дно стакана. В зависимости от ожидаемого значения массовой концентрации марганца объем аликвоты может быть увеличен до 500 см³. При этом объем добавляемых растворов гидроксида натрия и сернокислого магния изменяют пропорционально.

Если пробы воды была консервирована при отборе, то к аликвоте пробы добавляют определенный по 6.3.1.11.1 объем раствора гидроксида натрия и затем проводят все операции, предусмотренные для незаконсервированной пробы, начиная с добавления раствора сернокислого магния.

6.3.1.11.3 После отстаивания большую часть раствора над осадком декантируют, а остаток отфильтровывают через обеззоленный фильтр «красная лента». Осадок на фильтре промывают два-три раза дистиллированной водой и растворяют в 10 см³ раствора ортофосфорной кислоты (6.3.1.3), собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью $V_2 = 50$ см³.

Промывают фильтр дистиллированной водой два-три раза так, чтобы общий объем фильтрата и промывных вод в колбе составлял примерно 35 см³. Затем добавляют 10 см³ 1 %-ного раствора азотнокислого серебра (6.3.1.5) и перемешивают. При этом не должно наблюдаться помутнения раствора вследствие образования хлорида серебра. К раствору добавляют примерно 0,3 г персульфата аммония или персульфата калия, доводят до кипения на плитке и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин.

После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки и проводят измерение оптической плотности по 6.3.2.

6.3.1.11.4 Если после добавления раствора азотнокислого серебра (6.3.1.5) образуется белый осадок или помутнение, то колбу с раствором резко встряхивают до тех пор, пока осадок не собирается в комья и раствор не осветлится. Затем раствор центрифицируют или фильтруют через сухой фильтр «красная лента» в другую мерную колбу вместимостью 50 см³, осадок промывают 2-3 раза небольшим количеством дистиллированной воды и отбрасывают. К фильтрату с промывными водами добавляют 0,3 г персульфата аммония или персульфата калия (раздел 5), доводят до кипения на плитке и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки и проводят измерение оптической плотности по 6.3.2.

6.3.1.11.5 Аналогично подготавливают холостую пробу, заменяя пробу анализируемой воды дистиллированной водой. Если пробу воды консервировали (см.3.2), то перед анализом холостой пробы к ней добавляют азотную кислоту в том же объеме, что и при консервировании пробы воды.

6.3.2 Проведение измерений

Проводят не менее трех раз измерение оптической плотности пробы и холостой пробы, подготовленных по 6.3.1.11 относительно дистиллированной воды в тех же условиях, в которых были проведены измерения градуировочных растворов (см.6.3.1.8).

Рассчитывают среднеарифметическое значение полученных значений.

Если значение оптической плотности подготовленной пробы выходит за верхний предел диапазона градуировочной характеристики, то анализ пробы повторяют, отобрав меньшую аликвоту, либо пробу воды до начала анализа разбавляют дистиллированной водой и проводят с разбавленной пробой все операции по 6.3.1.11.1 - 6.3.1.11.4.

Коэффициент разбавления f рассчитывают по формуле

$$f = \frac{V_k}{V_a}, \quad (5)$$

где V_k — объем мерной колбы, использованный для разбавления пробы, см³;

V_a — объем аликвоты пробы, отобранный для разбавления, см³.

6.3.3 Обработка результатов измерений

6.3.3.1 При наличии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации порядок обработки результатов определяется руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

6.3.3.2 При отсутствии компьютерной (микропроцессорной) системы сбора и обработки информации массовую концентрацию марганца в пробе воды X , мг/дм³, рассчитывают по формуле

$$X = \frac{(A - A_0) \cdot V_2 \cdot f}{b \cdot V_1}, \quad (6)$$

где A — оптическая плотность подготовленной пробы воды (6.3.2), единицы оптической плотности;
 A_0 — оптическая плотность холостой пробы воды (6.3.2), единицы оптической плотности;
 V_2 — объем подготовленной по 6.3.1.11.3 пробы, см^3 ;
 f — коэффициент разбавления [формула (5)].

b — угловой коэффициент градуировочной характеристики [формула (1)], (единицы оптической плотности)· $\text{дм}^3\cdot\text{мг}^{-1}$;

V_1 — объем аликовты пробы (исходной или разбавленной по 6.3.2), взятой для проведения определения по 6.3.1.11.1 или 6.3.1.11.2, см^3 ;

6.3.3.3 За результат измерений массовой концентрации марганца принимают среднеарифметическое значение результатов двух измерений X_1 и X_2 , полученных в условиях повторяемости, при выполнении условия

$$200|X_1 - X_2| \leq r(X_1 + X_2), \quad (7)$$

где r — значение предела повторяемости по таблице 1.

При невыполнении условия (7) используют методы проверки приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, и установления окончательного результата измерений согласно ГОСТ ИСО 5725-6, подраздел 5.2.

П р и м е ч а н и е — При получении результатов измерений в двух лабораториях за результат измерений принимают среднеарифметическое значение результатов измерений, полученных в двух лабораториях $\bar{X}_{1\text{лаб}}$ и $\bar{X}_{2\text{лаб}}$ при выполнении условия

$$200|\bar{X}_{1\text{лаб}} - \bar{X}_{2\text{лаб}}| \leq R(\bar{X}_{1\text{лаб}} + \bar{X}_{2\text{лаб}}), \quad (8)$$

где R — значение предела воспроизводимости по таблице 1.

При невыполнении условия (8) для проверки приемлемости в условиях воспроизводимости каждая лаборатория должна выполнить процедуры согласно ГОСТ ИСО 5725-6 пункты 5.2.2, 5.3.2.2.

6.3.4 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 1, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 1

Диапазон измерений массовой концентрации марганца, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях повторяемости при $P = 0,95$) r , %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при $P = 0,95$) R , %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при вероятности $P = 0,95$) $\pm \delta$, %
От 0,01 до 0,05 включ.	22	35	25
Св. 0,05 до 5,00 включ.	14	21	15

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{\text{отн}}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.

Если пробу воды разбавляли согласно 6.3.2, то используют значения метрологических характеристик по таблице 1 для разбавленной пробы.

6.3.5 Контроль качества результатов измерений

Контроль качества результатов измерений в лаборатории предусматривает проведение контроля стабильности результатов измерений с учетом требований ГОСТ ИСО 5725-6 или рекомендаций [1].

6.3.6 Оформление результатов измерений

Результаты измерений регистрируют в протоколе испытаний, который оформляют в соответствии с требованиями ГОСТ ИСО/МЭК 17025. При этом протокол испытаний должен содержать ссылку на настоящий стандарт с указанием метода измерений.

Результаты измерений массовой концентрации марганца, мг/дм³, представляют в виде

$$\bar{X} \pm 0,01 \cdot \delta \cdot \bar{X} \text{ при } P = 0,95 \text{ или } \bar{X} \pm 0,01 \cdot U_{\text{отн}} \cdot \bar{X} \text{ при } k = 2, \quad (9)$$

где δ — доверительные границы относительной погрешности измерений массовой концентрации марганца по таблице 1, %;

$U_{\text{отн}}$ — относительная расширенная неопределенность, %, при коэффициенте охвата $k = 2$ по таблице 1.

Численное значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и абсолютное значение показателя точности измерений, выраженное в миллиграммах на кубический дециметр. Абсолютное значение показателя точности измерений представляют двумя значащими цифрами, если первая цифра не превышает трех. В остальных случаях оставляют одну значащую цифру.

6.4 Определение содержания марганца с устранением мешающего влияния хлорид-ионов выпариванием с серной кислотой (вариант 2)

6.4.1 Подготовка к измерениям — по 6.3.1 с ниже следующими уточнениями.

6.4.1.1 Приготовление раствора азотнокислого серебра молярной концентрации 0,1 моль/дм³

В конической колбе вместимостью 1500 см³ растворяют 17 г азотнокислого серебра в 1000 см³ дистиллированной воды.

Срок хранения раствора в емкости из темного стекла — не более 1 мес.

П р и м е ч а н и е — Допускается приготовление меньшего объема раствора, исходя из потребности.

6.4.1.2 Приготовление раствора серной кислоты объемной долей 33,3 %

В термостойкий стакан вместимостью 1000 см³ помещают 500 см³ дистиллированной воды и осторожно при перемешивании и внешнем охлаждении приливают 250 см³ концентрированной серной кислоты.

Срок хранения раствора не ограничен.

6.4.1.3 Подготовка проб воды к анализу

В фарфоровую чашу вносят аликвоту пробы воды, отмеренную цилиндром, осторожно прибавляют 5 см³ раствора серной кислоты (6.4.1.2) и выпаривают сначала на водяной бане, а затем на электрической плитке для полного удаления кислоты.

П р и м е ч а н и е — Рекомендуемый объем аликвоты пробы составляет 100 см³ при ожидаемом значении массовой концентрации марганца в пробе от 0,05 до 1 мг/дм³. При более низком содержании марганца (от 0,01 до 0,05 мг/дм³) объем аликвоты должен быть увеличен до 250 - 500 см³, а при более высоком (свыше 1 мг/дм³) - уменьшен до 20 или 25 см³.

Сухой остаток смачивают небольшим количеством дистиллированной воды, прибавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты (раздел 5), 10 см³ горячей дистиллированной воды и нагревают до растворения осадка. Раствор переносят в термостойкую коническую колбу вместимостью 50 см³, добавляют 3 см³ раствора азотнокислого серебра молярной концентрации 0,1 моль/дм³ (см.6.4.1.1), вносят 0,2 г персульфата аммония (раздел 5), нагревают до кипения и кипятят на плитке в течение 3 мин.

Колбу охлаждают под струей холодной воды, ее содержимое количественно переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доводят ее объем дистиллированной водой до метки, затем проводят измерения по 6.4.2.

6.4.1.4 Подготовка холостой пробы - по 6.3.1.11.5.

6.4.2 Проведение измерений — по 6.3.2 с использованием градуировочной характеристики по 6.3.1.8. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

6.4.3 Обработка результатов измерений — по 6.3.3.

6.4.4 Метрологические характеристики — по 6.3.4.

6.4.5 Контроль качества результатов измерений — по 6.3.5.

6.4.6 Оформление результатов измерений — по 6.3.6.

6.5 Определение содержания марганца с устранением мешающего влияния хлорид-ионов добавлением сернокислой ртути (вариант 3)

6.5.1 Подготовка к измерениям — по 6.3.1 с ниже следующими уточнениями.

6.5.1.1 Приготовление смешанного реагента

В термостойкую коническую колбу вместимостью 1000 см³ вносят 200 см³ дистиллированной воды, 40 см³ концентрированной азотной кислоты и 75 г окисной сернокислой ртути, затем добавляют 200 см³ ортофосфорной кислоты (раздел 5) и (35 ± 1) г азотнокислого серебра (раздел 5). После охлаждения содержимое колбы переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения смешанного реагента — не более 6 мес.

П р и м е ч а н и е — Допускается приготовление меньшего объема смешанного реагента в зависимости от потребности.

6.5.1.2 Приготовление градуировочных растворов

В термостойкие конические колбы вместимостью 100 см³ пипетками вносят 0,00; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ исходного раствора марганца (6.3.1.1).

Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой до объема 80 – 90 см³ и в каждую колбу добавляют по 5 см³ смешанного реагента (6.5.1.1), 1,0 г персульфата аммония (раздел 5), доводят раствор до кипения и кипятят на электрической плитке 3 мин.

Колбы быстро охлаждают под струей холодной воды, их содержимое переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Градуировочный раствор, не содержащий марганца (с массовой концентрацией марганца, равной нулю), является холостой пробой для градуировки. Массовая концентрация марганца в остальных градуировочных растворах равна соответственно 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 мг/дм³.

Градуировочные растворы готовят в день использования.

6.5.1.3 Подготовка прибора

Подготовку прибора к работе проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации прибора.

6.5.1.4 Градуировка прибора - по 6.3.1.8 с использованием градуировочных растворов по 6.5.1.2, проверка приемлемости градуировочной характеристики - по 6.3.1.9, контроль стабильности градуировочной характеристики - по 6.3.1.10.

6.5.1.5 Подготовка проб воды к анализу

В термостойкую коническую колбу вместимостью 100, 250 или 500 см³ вносят цилиндром аликвоту пробы воды, добавляют 1 каплю пероксида водорода (раздел 5), 5 см³ смешанного реагента (6.5.1.1) и пробу концентрируют упариванием на плитке до 90 см³ или разбавляют дистиллированной водой до того же объема. Затем добавляют 1,0 г персульфата аммония (раздел 5) и на электрической плитке доводят раствор до кипения и кипятят 3 мин.

Колбу охлаждают под струей холодной воды, ее содержимое переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

П р и м е ч а н и е — Рекомендуемый объем аликвоты пробы составляет 100 см³ при ожидаемом значении массовой концентрации марганца в пробе от 0,05 до 1 мг/дм³. При более низком содержании марганца (от 0,01 до 0,05 мг/дм³) объем аликвоты должен быть увеличен до 250 - 500 см³, а при более высоком (свыше 1 мг/дм³) - уменьшен до 20 или 25 см³.

6.5.1.6 Подготовка холостой пробы - по 6.3.1.11.5.

6.5.2 Проведение измерений — по 6.3.2 с использованием градуировочной характеристики по 6.5.1.4. В качестве раствора сравнения используют дистиллированную воду.

6.5.3 Обработка результатов измерений — по 6.3.3.

6.5.4 Метрологические характеристики — по 6.3.4.

6.5.5 Контроль качества результатов измерений — по 6.3.5.

6.5.6 Оформление результатов измерений — по 6.3.6.

7 Определение содержания марганца с использованием формальдоксима (метод Б)

7.1 Сущность метода

Сущность метода заключается в образовании комплексного соединения марганца с формальдоксимом в щелочной среде с последующим измерением оптической плотности раствора и расчетом массовой концентрации марганца в пробе воды. При использовании прибора, снабженного монохроматором, устанавливают рабочую длину волн 455 нм, при использовании фильтровых приборов - выбирают светофильтр, имеющий максимум поглощения в области (440 ± 20) нм.

7.2 Мешающие влияния

Ионы железа (II) образуют фиолетовый комплекс с формальдоксимом, который мешает определению марганца. Это влияние устраняют при подготовке пробы добавлением растворов этилендиаминтетраацетата натрия (7.3.1), смешанного раствора гидроксиламина гидрохлорид и аммиака (7.3.5), а также соли Мора (7.3.7), содержащего ионы железа (II), во все градуировочные растворы, холостую пробу и аликвоту пробы воды.

Присутствие 1 мг/дм³ кобальта (что маловероятно для воды, входящей в область применения настоящего стандарта) дает отклик, эквивалентный 40 мкг/дм³ марганца.

В присутствии кальция ортофосфат-ионы при содержании выше 2 мг/дм³ (в пересчете на фосфор) могут занижать результаты. Совместное присутствие кальция и магния при суммарном значении массовой концентрации выше 300 мг/дм³ вызывает завышение результатов. Указанные мешающие влияния устраняют при подготовке пробы воды по 7.3.13.

7.3 Подготовка к измерениям

7.3.1 Приготовление раствора этилендиаминтетраацетата натрия молярной концентрации 0,24 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³, наполовину заполненную водой, вносят 90 г трилона Б, добавляют 19 г гидроксида натрия и после полного растворения доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала — не более 2 мес.

П р и м е ч а н и е — Аналогично можно получить указанный раствор, растворяя в дистиллированной воде 109 г тетрагидрата ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 4H_2O$) или 100 г дигидрата ($C_{10}H_{12}N_2Na_4O_8 \cdot 2H_2O$) тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты в дистиллированной воде и довести до метки дистиллированной водой.

7.3.2 Приготовление раствора формальдоксима

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 10 г гидроксиламина гидрохлорид и после его растворения добавляют 5 см³ водного раствора формальдегида (формалина) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора при температуре от 2 °C до 8 °C — не более 1 мес.

7.3.3 Приготовление раствора гидроксиламина гидрохлорид молярной концентрации 6 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 42 г гидроксиламина гидрохлорид, растворяют в дистиллированной воде и затем доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора при температуре от 2 °C до 8 °C — не более 1 мес.

7.3.4 Приготовление раствора аммиака молярной концентрации 4,7 моль/дм³

В мерную колбу вместимостью 200 см³ вносят 50 см³ дистиллированной воды, добавляют 70 см³ концентрированного водного раствора аммиака (раздел 5) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в плотно закрытой емкости из полимерного материала — не более 2 мес.

7.3.5 Приготовление смешанного раствора гидрохлорида гидроксиламина и аммиака

Смешивают равные объемы растворов аммиака (7.3.4) и гидрохлорида гидроксиламина (7.3.3).

Срок хранения раствора при температуре от 2 °C до 8 °C в плотно закрытой емкости из полимерного материала — не более 7 сут.

7.3.6 Приготовление раствора серной кислоты молярной концентрации примерно 3 моль/дм³

В термостойкий стакан вместимостью 1000 см³ вносят 750 см³ дистиллированной воды, осторожно при перемешивании и при необходимости охлаждении добавляют 170 см³ концентрированной серной кислоты. Содержимому стакана дают остыть, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более 1 года.

7.3.7 Приготовление раствора соли Мора массовой концентрации 700 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 1000 см³ вносят 500 см³ дистиллированной воды, добавляют 700 мг соли Мора [$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$], после растворения добавляют 1 см³ раствора серной кислоты (7.3.6) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора при температуре от 2 °C до 8 °C в темном месте — не более 3 мес.

7.3.8 Приготовление раствора гидроокиси натрия молярной концентрацией 4 моль/дм³

В стакан или коническую колбу помещают от 500 до 600 см³ дистиллированной воды, вносят 160 г гидроокиси натрия и после полного растворения переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора в емкости из полимерного материала — не более 2 мес.

7.3.9 Приготовление исходного раствора марганца массовой концентрации 100 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 5 см³ стандартного образца состава раствора ионов марганца (II), добавляют 0,5 см³ раствора серной кислоты (7.3.6), доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Срок хранения раствора — не более 3 мес.

7.3.10 Приготовление рабочего раствора марганца массовой концентрации 5 мг/дм³

В мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят 2,5 см³ исходного раствора марганца (7.3.9), добавляют 0,5 см³ раствора серной кислоты (7.3.6) и доводят до метки дистиллированной водой.

Срок хранения раствора — не более 1 мес.

7.3.11 Приготовление градуировочных растворов

7.3.11.1 Приготовление градуировочных растворов марганца в диапазоне массовой концентрации от 0,05 до 1,00 мг/дм³

В ряд из восьми мерных колб вместимостью 50 см³ каждая вносят пипетками 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 см³ рабочего раствора марганца по 7.3.10, добавляют 0,5 см³ раствора серной кислоты по 7.3.6 и доводят дистиллированной водой до метки. Массовая концентрация марганца в рабо-

чих градуировочных растворах составляет соответственно 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80 и 1,00 мг/дм³.

Градуировочные растворы готовят перед применением.

7.3.11.2 Приготовление градуировочных растворов для диапазона массовой концентрации марганца от 0,5 до 5,0 мг/дм³

В ряд из семи мерных колб вместимостью 50 см³ каждая вносят 0,00; 0,25; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00 и 2,50 см³ исходного раствора марганца по 7.3.9, добавляют 0,5 см³ раствора серной кислоты по 7.3.6 и доводят дистиллированной водой до метки. Массовая концентрация марганца в градуировочных растворах составляет соответственно 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 мг/дм³.

Градуировочные растворы готовят перед применением.

7.3.11.3 Обработка градуировочных растворов для образования окрашенного соединения

Градуировочные растворы (7.3.11.1 и 7.3.11.2) переносят в конические колбы вместимостью 100 см³.

В каждую коническую колбу с градуировочными растворами (7.3.11.1, 7.3.11.2) вносят 1 см³ раствора соли Мора (II) (7.3.7), 2 см³ раствора этилендиаминтетрацетата (7.3.1) и перемешивают, затем вносят 1 см³ раствора формальдоксима (7.3.2) и сразу же добавляют 2 см³ раствора гидроксида натрия (7.3.8).

Содержимое каждой колбы тщательно перемешивают и через 5 — 10 мин добавляют в каждую колбу, перемешивая ее содержимое, 3 см³ смешанного раствора гидрохлорида гидроксиламина и аммиака (7.3.5). Растворы выдерживают при комнатной температуре не менее 1 ч, но не более 4 ч и затем проводят измерения по 7.3.12.

Градуировочные растворы, не содержащие марганца (с массовой концентрацией марганца, равной нулю), являются холостой пробой для градуировки.

7.3.12 Градуировка прибора — по 6.3.1.8 с использованием градуировочных растворов, обработанных по 7.3.11.3, и установлением отдельных градуировочных характеристик для диапазона от 0,05 до 1,00 мг/дм³ с применением кювет с толщиной поглощающего свет слоя от 4 до 10 см (рекомендуемое значение 5 см) и от 0,5 до 5,0 мг/дм³ с использованием кювет с толщиной поглощающего свет слоя 1 см. Значение оптической плотности холостой пробы для градуировки относительно дистиллированной воды используют при проверке приемлемости оптической плотности холостой пробы по 7.3.14.

Проверка приемлемости градуировочных характеристик — по 6.3.1.9, контроль стабильности градуировочных характеристик — по 6.3.1.10.

7.3.13 Подготовка проб воды

7.3.13.1 Если пробу не консервировали, то ее подкисляют в соответствии с 3.3.

7.3.13.2 Если ожидаемое значение массовой концентрации марганца в пробе не менее 0,05 мг/дм³, то отбирают цилиндром аликовту анализируемой пробы (3.3, 7.3.13.1) объемом 50 см³ и переносят ее в коническую колбу вместимостью 100 см³.

7.3.13.3 Если ожидаемое значение массовой концентрации марганца в пробе воды менее 0,05 мг/дм³, то отбирают цилиндром аликовту анализируемой воды (3.3, 7.3.13.1) объемом 250 см³. Помещают пробу в чашку для упаривания и упаривают на водяной бане или электроплитке, при необходимости в несколько приемов, до объема примерно 30 см³. При упаривании на электроплитке проба не должна кипеть во избежание разбрызгивания. Упаренную пробу переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³, добавляют 2,5 см³ раствора гидроксида натрия (7.3.8) и разбавляют дистиллированной водой до метки.

Необходимо убедиться, что после добавления раствора гидроксида натрия pH пробы не превышает 3 (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Если это условие не выполняется, то добавляют по каплям раствор серной кислоты по 7.3.6 до достижения значения pH менее 3.

7.3.13.4 К пробе (7.3.13.2, 7.3.13.3) добавляют (225 ± 25) мг персульфата калия или персульфата натрия в качестве окислителя (раздел 5) и кипятят в течение 40 мин, охлаждают, содержимое колбы переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой и добавляют примерно 0,5 г сульфита натрия (раздел 5) для удаления избытка окислителя.

7.3.13.5 Обработанную по 7.3.13.4 пробу переносят в коническую колбу вместимостью 100 см³.

К содержимому конической колбы добавляют 1 см³ раствора соли Мора (7.3.7), 2 см³ раствора этилендиаминтетрацетата натрия (7.3.1) и перемешивают, затем вносят 1 см³ раствора формальдоксима (7.3.2) и сразу же добавляют 2,5 см³ раствора гидроксида натрия (7.3.6) и тщательно перемешивают.

Через 5 — 10 мин в анализируемую пробу добавляют, перемешивая, 3 см³ смешанного раствора гидроксиламина гидрохлорид и аммиака (7.3.5) и выдерживают при комнатной температуре не менее 1 ч.

Помутневшие пробы перед измерениями по 7.4 центрифугируют.

7.3.14 Анализ холостой пробы

В качестве холостой пробы используют дистиллированную воду, объем которой равен объему аликовты анализируемой воды. Холостую пробу готовят к измерениям по 7.3.13 одновременно с пробами воды.

Если оптическая плотность подготовленной холостой пробы, измеренная относительно дистиллированной воды, существенно (более чем на 0,02 единицы оптической плотности) отличается от значения оптической плотности холостой пробы для градуировки (7.3.11.3), измеренной относительно дистиллированной воды, то следует установить и устранить причины этого отличия. Наиболее вероятная причина — загрязнение используемых химических реагентов и/или дистиллированной воды, недостаточная чистота посуды.

7.4 Проведение измерений — аналогично 6.3.2 с учетом требований по 7.3.12. В качестве раствора сравнения используют холостую пробу, приготовленную по 7.3.14.

7.5 Обработка результатов измерений — по 6.3.3 с использованием метрологических характеристик по таблице 2.

7.6 Метрологические характеристики

Метод обеспечивает получение результатов измерения с метрологическими характеристиками, не превышающими значений, приведенных в таблице 2, при доверительной вероятности Р = 0,95.

Т а б л и ц а 2

Диапазон измерений массовой концентрации марганца, мг/дм ³	Предел повторяемости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами, полученными в условиях повторяемости при Р = 0,95) r, %	Предел воспроизводимости (относительное значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в условиях воспроизводимости при Р = 0,95) R, %	Показатель точности (границы* относительной погрешности при вероятности Р = 0,95) ± δ, %
От 0,01 до 0,05 включ.	28	42	30
Св. 0,05 до 0,20 включ.	20	35	25
Св. 0,2 до 5,0 включ.	14	21	15

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{\text{отн}}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.

Если пробу воды разбавляли (6.3.2, 7.4) то используют значения метрологических характеристик по таблице 2 для разбавленной пробы.

7.7 Контроль качества результатов измерений — по 6.3.5.

7.8 Оформление результатов измерений — по 6.3.6 с использованием метрологических характеристик по таблице 2.

Библиография

- [1] Рекомендации по межгосударственной стандартизации РМГ 76–2004. Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

ГОСТ 4974—2014

УДК 628.1.033:006.354

МКС 13.060.50

ТН ВЭД 220100000

220110000

Ключевые слова: питьевая вода, вода подземных источников, вода поверхностных источников, мас-совая концентрация марганца, фотометрические методы, испытания

Подписано в печать 03.03.2015. Формат 60x84 $\frac{1}{8}$.
Усл. печ. л. 2,33. Тираж 31 экз. Зак. 1096

Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»,
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
www.gostinfo.ru info@gostinfo.ru