

ПОЧВЫ

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

Издание официальное

БЗ 12—92/1241

ГОСТАНДАРТ РОССИИ
Москва

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**П О Ч В Ы**

**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 CINAО

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 рН 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

- 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 дм³/мин при давлении не менее 300 кПа.
Фотоэлектроколориметр с основной погрешностью не более $\pm 1\%$ по шкале светопропускания.
рН-метр с погрешностью измерения не более 0,1 рН.

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 см³ или колбы конические вместимостью 250 см³ по ГОСТ 25336.

Установки фильтровальные десятипозиционные или воронки стеклянные лабораторные по ГОСТ 25336.

Дозатор или цилиндр мерный вместимостью 50 см³ по ГОСТ 1770 для отмеривания 50 см³ экстрагирующего раствора.

Дозаторы или пипетки 2-го класса точности вместимостью 10 и 25 см³ для отмеривания вытяжки и растворов сравнения в объемах 10 и 25 см³.

Дозаторы или бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 см³ для отмеривания растворов реактивов в объемах 5 и 15 см³.

Колбы конические вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336.

Колбы мерные вместимостью 100 и 1000 см³ по ГОСТ 1770.

Пипетка 2-го класса точности вместимостью 10 см³ и бюретка с краном 2-го класса точности вместимостью 10 см³ для отмеривания стандартных растворов.

Пробирки вместимостью 10—25 см³ 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 сернистый 5-водный по ГОСТ 435 ч. д. а. или калий марганцовокислый стандарт-титр $c(1/5 \text{ KMnO}_4) = 0,1$ моль/дм³.

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 рН 4,8

Берут 108 см³ уксусной кислоты с массовой долей 98%, разбавляют водой до 600—700 см³, приливают 75 см³ аммиака с массовой долей 25%, перемешивают и доводят водой до 1000 см³. Проверяют рН 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 см³ воды.

5.4 Приготовление раствора формальдокси ма ($12,0 \pm 0,1$) г гидроксилamina гидрохлорида растворяют примерно в 70 см^3 воды, прибавляют 6 см^3 формалина и доводят объем до 100 см^3 водой. Раствор готовят в день проведения анализа.

5.5 Приготовление раствора аскорбиновой кислоты

($4,0 \pm 0,1$) г аскорбиновой кислоты растворяют в воде и доводят объем до 100 см^3 . Раствор готовят в день проведения анализа

5.6 Приготовление раствора марганца массовой концентрации 1 мг/см^3 (раствор А)

($4,388 \pm 0,001$) г 5-водного серникоислого марганца растворяют в воде и доводят объем раствора водой до 1000 см^3 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 $c(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4) = 0,1 \text{ моль/дм}^3$. Содержимое одной ампулы стандарт-титра помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 см^3 , приливают примерно 500 см^3 воды и 50 см^3 разбавленной 1:4 серной кислоты. Раствор нагревают до $40\text{—}50^\circ\text{C}$, перемешивают стеклянной палочкой до растворения навески и обесцвечивают, прибавляя небольшими порциями раствор сернистоислого натрия. Обесцвеченный раствор кипятят до исчезновения запаха сернистого газа, охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и доводят водой до метки. Массовая концентрация марганца в полученном растворе — $1,1 \text{ мг/см}^3$.

5.7 Приготовление раствора марганца массовой концентрации 100 мкг/см^3 (раствор Б)

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 помещают 10 см^6 раствора А (или $9,1 \text{ см}^3$ раствора марганца массовой концентрации $1,1 \text{ мг/см}^3$) и доливают до метки экстрагирующим раствором. Раствор хранят не более 3 мес.

5.8 Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 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 В, см ³	Массовая концентрация марганца в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая доля марганца в почве, мдн ⁻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 ($5,0 \pm 0,1$) г помещают в технологические емкости и приливают к ним по 50 см³ 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 см³ 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 см³ помещают по 25 см³ почвенных вытяжек, контрольного раствора, растворов сравнения, приливают по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, 5 см³ раствора формальдоксима и по 15 см³ 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

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

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 ~~бес~~слепого 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 слич-

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	
	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

C09

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. отг. 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