ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРЕМИКСЫ

Методы определения массовой доли микроэлементов (марганца, железа, меди, цинка, кобальта)

Издание официальное

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Открытым акционерным обществом «Всероссийский научно-исследовательский институт комбикормовой промышленности (ОАО «ВНИИКП») и Всероссийским научно-исследовательским институтом кормов им. В. Р. Вильямса

ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 4 «Комбикорма, белково-витаминные добавки, премиксы»

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 8 августа 2000 г. № 203-ст

3 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4 ПЕРЕИЗДАНИЕ. Июль 2002 г.

© ИПК Издательство стандартов, 2000
© ИПК Издательство стандартов, 2002

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

Содержание

1 Область распространения
2 Нормативные ссылки
3 Диапазоны измерений массовой доли элемента и характеристики погрешности измерений
4 Требования техники безопасности
5 Подготовка проб к испытанию
6 Фотометрические методы определения массовой доли микроэлементов (марганца, железа, меди, цинка, кобальта)
6.1 Приготовление испытуемого раствора
6.2 Определение массовой доли марганца
6.3 Определение массовой доли железа
6.4 Определение массовой доли меди
6.5 Определение массовой доли цинка
6.6 Определение массовой доли кобальта
6.7 Обработка и оформление результатов
7 Атомно-абсорбционный метод определения массовой доли микроэлементов (марганца, железа, меди, цинка, кобальта)
8 Контроль точности анализов
Приложение А Библиография

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПРЕМИКСЫ

Методы определения массовой доли микроэлементов (марганца, железа, меди, цинка, кобальта)

Premixes. Methods for determination of total mass fraction of microelements (manganese, iron, copper, zinc, cobalt)

Дата введения 2001—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на премиксы и устанавливает фотометрический и атомно-абсорбционный методы определения массовой доли микроэлементов (марганца, железа, меди, цинка и кобальта)

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 12.1.007—76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.1.018—93 Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования

ГОСТ 12.1.019—79 Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты

ГОСТ 61—75 Кислота уксусная. Технические условия

ГОСТ 199—78 Натрий уксуснокислый 3-водный. Технические условия

ГОСТ 1277—75 Серебро азотнокислое. Технические условия

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 4165—78 Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4236—77 Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4453—74 Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4462—78 Кобальт (II) сернокислый 7-водный. Технические условия

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

ГОСТ 6552—80 Кислота ортофосфорная. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 8864—71 Натрия N, N-диэтилдитиокарбамат 3-водный. Технические условия

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

ГОСТ 9264—71 Аммоний лимоннокислый трехзамещенный. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 12026—76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия

ГОСТ 13496.0—80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

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

Издание официальное

ГОСТ 20288—74 Углерод четыреххлористый. Технические условия
ГОСТ 20478—75 Аммоний надсернокислый. Технические условия
ГОСТ 20490—75 Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 22180—76 Кислота щавелевая. Технические условия
ГОСТ 22280—76 Натрий лимоннокислый 5,5-водный. Технические условия
ГОСТ 22867—77 Аммоний азотнокислый. Технические условия
ГОСТ 24104—88* Весы лабораторные общего назначения и образцовые. 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 27068—86 Натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный. Технические условия
ГОСТ 29169—91 (ИСО 648—77) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой
ГОСТ 29227—91 (ИСО 835-1—81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования
ГОСТ 29251—91 (ИСО 385-1—84) Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 1. Общие требования

3 Диапазоны измерений массовой доли элемента и характеристики погрешности измерений

Диапазоны измерений массовой доли элемента и значения величин характеристик погрешности измерений при $P = 0,95$ приведены в таблице 1.

Таблица 1

Наименование элемента	Диапазон измерений массовой доли микроэлемента, т/т	Значение характеристик относительной погрешности при $P = 0,95$, % δ
Марганец	От 50 до 5000 включ. Св. 5000 до 10000 включ.	±20 ±15
Железо	От 250 до 500 включ. Св. 500 до 10000 включ.	±24 ±20
Медь	От 60 до 300 включ. Св. 300 до 2500 включ.	±25 ±20
Цинк	От 125 до 500 включ. Св. 500 до 10000 включ.	±25 ±20
Кобальт	От 15 до 100 включ. Св. 100 до 250 включ.	±30 ±25

4 Требования техники безопасности

4.1 При выполнении измерений необходимо соблюдать требования техники безопасности при работе с химическими реактивами по ГОСТ 12.1.007, требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.018 и электробезопасности при работе с электроустановками по ГОСТ 12.1.019, а также требования, изложенные в технической документации на фотоэлектроколориметр и атомно-абсорбционный спектрофотометр.

4.2 Помещение, в котором проводится выполнение измерений, должно быть снабжено приточно-вытяжной вентиляцией. Работу необходимо проводить в вытяжном шкафу с использованием резиновых перчаток.

4.3 При работе с газовыми баллонами необходимо руководствоваться НД [1].

---

* С 1 июля 2002 г. введен в действие ГОСТ 24104—2001.

5 Подготовка проб к испытанию

5.1 Отбор проб — по ГОСТ 13496.0.

5.2 Из пробы, предназначенной для испытания, предварительно извлекают металломагнитную примесь.

5.2.1 Извлечение металломагнитной примеси

5.2.1.1 Материалы

Магнит постоянный подковообразный из сплава марки ЮН13ДК24 по ГОСТ 17809 с магнитной индукцией не менее 120 мТ.

Лист стекла, плексиглаза или дерева размером 50 × 50 см.

5.2.1.2 Порядок извлечения металломагнитной примеси

Из средней пробы премикса, предназначенной для испытания, методом квартования выделяют около 100 г премикса и распределяют тонким слоем (не более 0,5 см) на чистой гладкой неметаллической поверхности (лучше всего на стекле).

Металлопримесь извлекают путем проведения магнита в слое продукта в двух взаимно перпендикулярных направлениях таким образом, чтобы вся проба покрылась бороздками без промежутков.

Притянутые к магниту частицы удаляют, пробу тщательно перемешивают, разравнивают и снова таким же образом извлекают примесь магнитом. Эту операцию проводят несколько раз до тех пор, пока на магните не будут собираться частицы металломагнитной примеси.

6 Фотометрические методы определения массовой доли микроэлементов (марганца, железа, меди, цинка, кобальта)

6.1 Приготовление испытуемого раствора

Испытуемый раствор получают способом сухого озоления пробы и перевода минеральных элементов в раствор или путем мокрого озоления.

6.1.1 Приготовление испытуемого раствора способом сухого озоления

6.1.1.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104.

Плитка электрическая с закрытой спиралью и регулятором нагрева по ГОСТ 14919.

Печь муфельная электрическая, обеспечивающая поддержание температуры от 0 до 550 °С и от 0 до 900 °С с погрешностью ±2 °С.

Палочки стеклянные лабораторные длиной 20 — 25 см по ГОСТ 25336.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Тигли фарфоровые по ГОСТ 9147.

Секундомер по НД [2].

Щипцы для тиглей муфельные.

Воронки для фильтрования ВФ-1-56(75) ХС по ГОСТ 25336.

Колбы мерные 1(2)-100-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1(2,3)-1(2)-2-10(20) по ГОСТ 29251.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

6.1.1.2 Проведение озоления и растворение золы

В тигель помещают навеску премикса массой 1,000 — 2,000 г, тигель с пробой ставят на электрическую плитку и нагревают до полного обугливания навески. Затем тигель переносят в муфельную печь, предварительно доведя в ней температуру до (525 ± 25) °С, и ведут прокаливание не менее 4 ч при вышеуказанной температуре до получения золы серого цвета.

После охлаждения содержимое тигля смачивают 2 см^3 дистиллированной воды. При наличии неозолившихся частиц черного цвета содержимое тигля подсушивают на электрической плитке, смачивают несколькими каплями концентрированной азотной кислоты и дополнительно озоляют в муфельной печи в течение 1 — 2 ч.

После охлаждения в тигель осторожно по каплям вносят 2 см^3 концентрированной соляной кислоты, помещают тигель на кипящую водяную баню или электроплитку и упаривают кислоту до

влажных солей. Приливают в тигель 2 $см^3$ соляной кислоты той же концентрации, растворяют осадок при нагревании и фильтруют раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$.

Этот раствор используют для дальнейшего анализа (испытуемый раствор).

6.1.2 Приготовление испытуемого раствора способом мокрого озоления

6.1.2.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура, материалы и реактивы, по 6.1.1.1 со следующим дополнением.

Колбы Къельдаля ГР-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота хлорная по НД [3].

6.1.2.2 Проведение озоления

Навеску премикса массой 2,000 — 4,000 г помещают в колбу Къельдаля и поочередно приливают азотную, серную и хлорную кислоты в объемном соотношении 10:5:1 так, чтобы озоляемая навеска была полностью смочена кислотами. Колбу Къельдаля помещают на электроплитку и нагревают до полного обесцвечивания, периодически добавляя азотную кислоту или пероксид водорода, затем охлаждают при комнатной температуре.

Содержимое колбы разбавляют 20 $см^3$ дистиллированной воды и, фильтруя, переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$. Объем раствора в колбе доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.1.3 Одновременно проводят контрольный опыт, включая все стадии анализа по 6.1.1 или 6.1.2, кроме взятия навески испытуемой пробы.

6.2 Определение массовой доли марганца

Сущность метода заключается в окислении марганца надсернокислым аммонием и фотометрическом измерении оптической плотности полученного раствора.

6.2.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104.

Фотоэлектроколориметр с пределами измерений оптической плотности от 0 до 1,3, основной погрешностью измерений не более 2,5 % и светофильтрами длиной волны $\lambda = (540 \pm 25)$ нм, $\lambda = (520 \pm 25)$ нм, $\lambda = (440 \pm 25)$ нм и спектрофотометр для измерений в видимой области спектра.

Баня песчаная или электроплитка по ГОСТ 14919.

Аппарат для встряхивания жидкости типа АВУ-1 или аналогичных марок, обеспечивающий частоту встряхивания не менее 200 колебаний в минуту.

Центрифуга настольная частотой вращения 6000 — 8000 об/мин.

Цилиндры 1(2,3,4)-100 по ГОСТ 1770.

Стаканы лабораторные В(Н)-1(2)-100(150) ТХС по ГОСТ 25336.

Воронки В-36(56)-50(сЮ) ХС по ГОСТ 25336.

Пипетки 1(2,3)-1(2)-2-1(2,5,10,25) по ГОСТ 29227 или 1(2)-2-1(2,5,10) по ГОСТ 29169.

Колбы Кн-1(2)-250-34ТХС, Кн-1(2)-50-16(22)ТХС по ГОСТ 25336.

Колбы мерные 1(2)-50(250,1000)-2 по ГОСТ 1770.

Колбы конические Кн-2-250-34ТХС по ГОСТ 25336.

Капельница ЗП-15, ОХС по ГОСТ 25336.

Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 или фильтры обеззоленные (красная лента) по НД [4].

Аммоний надсернокислый по ГОСТ 20478.

Серебро азотнокислое по ГОСТ 1277, раствор массовой долей 1 %.

Кислота азотная по ГОСТ 4461.

Кислота серная по ГОСТ 4204, раствор массовой долей 5 %.

Кислота ортофосфорная по ГОСТ 6552.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180.

Водорода пероксид по ГОСТ 10929.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений с метрологическими характеристиками и оборудования с техническими характеристиками, а также реактивов и материалов по качеству не ниже вышеуказанных.

2 Все реактивы должны быть квалификации х.ч. или ч.д.а.

6.2.2 Подготовка к испытанию

6.2.2.1 Приготовление раствора серной кислоты массовой долей 5 %

28,3 $см^3$ концентрированной серной кислоты смешивают с 948 $см^3$ дистиллированной воды.

6.2.2.2 Приготовление раствора массовой концентрации марганца 0,1 $мг/см^3$

Марганцовокислый калий массой 0,288 г растворяют в небольшом количестве раствора серной кислоты массовой долей 5 % в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$. Объем раствора в колбе доводят до метки этим же раствором серной кислоты. Полученный раствор обесцвечивают добавлением нескольких капель перекиси водорода или щавелевой кислоты и перемешивают.

Раствор хранят не более 3 мес при комнатной температуре.

6.2.2.3 Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 50 $см^3$ помещают раствор массовой концентрации марганца 0,1 $мг/см^3$ в объемах, указанных в таблице 2.

Таблица 2

Номер колбы	Объем раствора массовой концентрации марганца 0,1 $мг/см^3$, $см^3$	Масса марганца в 50 $см^3$ раствора сравнения, мкг
1	0	0
2	0,5	50
3	1,0	100
4	3,0	300
5	5,0	500
6	6,0	600
7	7,0	700

В каждую колбу добавляют 20 $см^3$ дистиллированной воды.

Растворы сравнения готовят в день проведения испытания.

6.2.2.4 Приготовление раствора азотнокислого серебра массовой долей 1 %

Азотнокислое серебро массой 1,0 г растворяют в 99 $см^3$ дистиллированной воды.

6.2.2.5 Приготовление испытуемого раствора по 6.1.1 или 6.1.2

6.2.3 Проведение испытаний

Ориентируясь на рецептуру премикса, берут объем испытуемого раствора, содержащий от 50 до 700 мкг марганца, помещают в стеклянные стаканы вместимостью 100 $см^3$ и выпаривают досуха на песчаной бане или электроплитке с асбестовой сеткой.

Сухой остаток смачивают каплями концентрированных азотной, а затем серной кислот, избыток которых выпаривают. Обработку повторяют два раза. Затем остаток растворяют в 20 $см^3$ горячей дистиллированной воды и переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$.

Стакан несколько раз обмывают небольшими порциями горячей дистиллированной воды, которые также сливают в мерную колбу.

В колбы с растворами сравнения и испытуемым раствором вносят 1 $см^3$ ортофосфорной кислоты, 2 $см^3$ раствора азотнокислого серебра массовой долей 1 % и 2,0 г надсернокислого аммония. Содержимое колб нагревают до кипения и при появлении первого пузырька добавляют еще надсернокислый аммоний на кончике скальпеля. После кипячения растворы охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки раствором серной кислоты массовой долей 5 % и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют на фотоэлектроколориметре относительно первого раствора сравнения, не содержащего марганец, в кюветах толщиной просвечиваемого слоя 10 мм при длине волны (540 ± 25) нм, используя соответствующий светофильтр, или на спектрофотометре при длине волны 535 нм.

Одновременно проводят контрольный опыт, исключая взятие навески премикса.

6.2.4 Обработка и оформление результатов по 6.7.

6.3 Определение массовой доли железа

Сущность метода заключается в измерении интенсивности окраски раствора комплексного соединения железа с салициловокислым натрием.

6.3.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура, материалы и реактивы по 6.2.1 со следующим дополнением.

Цилиндры 1(2,3,4)-25 по ГОСТ 1770.

Колбы мерные 1(2)-500-2 по ГОСТ 1770.

Натрий салициловокислый по ГОСТ 17623, раствор массовой долей 5 %.
Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, раствор массовой долей 2 %.
Квасцы железоаммонийные 12-водные по НД [5].
Кислота уксусная по ГОСТ 61, разбавленная дистиллированной водой 1:1.
Аммиак водный по ГОСТ 3760, разбавленный дистиллированной водой 1:1.
Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная дистиллированной водой 1:1.

6.3.2 Подготовка к испытанию

6.3.2.1 Приготовление запасного раствора

12-водные железоаммонийные квасцы массой 8,635 г растворяют в 100 см^3 раствора хлористоводородной кислоты (1:1) в мерной колбе вместимостью 1000 см^3, добавляют 2 — 3 капли концентрированной азотной кислоты, доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают.

Раствор хранят не более одного года при комнатной температуре. Массовую концентрацию железа в приготовленном растворе определяют весовым методом. Для этого 100 см^3 приготовленного раствора помещают в стакан вместимостью 200 см^3, прибавляют несколько капель концентрированной азотной кислоты, нагревают почти до кипения. Затем для осаждения железа прибавляют раствор аммиака до слабого запаха. Стакан с осадком гидроксида железа накрывают часовым стеклом, нагревают еще 30 мин, дают осадку осесть и фильтруют горячий раствор через обеззоленный фильтр с красной или белой лентой, сливая сначала прозрачный раствор. Осадок несколько раз промывают горячим раствором азотнокислого аммония массовой долей 2 %, подщелоченным несколькими каплями аммиака. Затем осадок переносят на фильтр и 2—3 раза промывают тем же раствором азотнокислого аммония и 3—4 раза — горячей дистиллированной водой. Фильтр с осадком помещают во взвешенный фарфоровый тигель, ставят в холодную муфельную печь и, постепенно повышая температуру, прокаливают при температуре (850 ± 50) °С до постоянной массы.

Массовую концентрацию железа в запасном растворе $c_{ж3}$, мг/см^3, вычисляют по формуле

$$c_{ж3} = \frac{m_ж \, 0{,}6994}{100}, \qquad (1)$$

где $m_ж$ — масса осадка гидроокиси железа (III), кг;
0,6994 — коэффициент пересчета массы осадка гидроокиси железа (III) на массу железа (III);
100 — объем запасного раствора, взятый для анализа, см^3.

6.3.2.2 Приготовление рабочего раствора железа массовой концентрации 0,1 мг/см^3

Объем запасного раствора железа $V_{ж3}$, см^3, необходимый для приготовления требующегося объема рабочего раствора массовой концентрации 0,1 мг/см^3, вычисляют по формуле

$$V_{ж3} = \frac{0{,}1 \, V_{жр}}{c_{ж3}}. \qquad (2)$$

Объем запасного раствора $V_{ж3}$, см^3, доводят до объема $V_{жр}$, см^3, раствором соляной кислоты 1:1. Раствор хранят при комнатной температуре не более 3 мес.

6.3.2.3 Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 50 см^3 помещают раствор массовой концентрации железа 0,1 мг/см^3 в объемах, указанных в таблице 3.

Таблица 3

Номер колбы	Объемы раствора массовой концентрации железа 0,1 мг/см^3, см^3	Масса железа в 50 см^3 раствора сравнения, мкг
1	0	0
2	0,5	50
3	1,0	100
4	1,5	150
5	2,0	200
6	2,5	250
7	3,0	300

Растворы сравнения готовят в день проведения испытания.

6.3.2.4 Приготовление раствора салициловокислого натрия массовой долей 5 %

Салициловокислый натрий массой 50,0 г растворяют в 950 $см^3$ дистиллированной воды.

6.3.2.5 Приготовление испытуемого раствора по 6.1.1 или 6.1.2.

6.3.3 Проведение испытания

Ориентируясь на рецептуру премикса, берут объем испытуемого раствора, содержащий от 50 до 300 мкг железа, в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$. В колбы с растворами сравнения и испытуемым раствором прибавляют 20 $см^3$ дистиллированной воды, 10 $см^3$ раствора салициловокислого натрия массовой долей 5 % и перемешивают. Образуется осадок светло-розового цвета. В колбы добавляют по каплям водный раствор аммиака (1:1) до полного растворения осадка и перехода окраски в желтоватую. Добавляют еще 2—3 капли раствора аммиака и перемешивают. Далее прибавляют по каплям водный раствор уксусной кислоты (1:1) до перехода окраски в красный цвет, после чего, приливают еще 5 $см^3$ этой же кислоты. Объем раствора в колбах доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Оптическую плотность растворов измеряют через 1 ч относительно первого раствора сравнения, не содержащего железа, в кюветах толщиной просвечиваемого слоя 10 мм при длине волны (540 ± 25) нм, используя соответствующий светофильтр, или на спектрофотометре при длине волны 540 нм.

6.3.4 Обработка и оформление результатов по 6.7.

6.4 Определение массовой доли меди

Сущность метода заключается в образовании окрашенного комплексного соединения меди с диэтилдитиокарбаматом, экстрагировании его четыреххлористым углеродом и измерении оптической плотности полученного экстракта.

6.4.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура, материалы и реактивы по 6.2.1 со следующим дополнением.

Колбы мерные 1(2)-500-2 по ГОСТ 1770.

Цилиндры 1(2)-1000 по ГОСТ 1770.

Воронки делительные ВД-3-2000 ХС и ВД-1(2)-50 ХС по ГОСТ 25336.

Бюретки 1-1(2)-2-50-0,1 по ГОСТ 29251.

Пробирки с притертой пробкой П-2-20(25)-14/23 ХС по ГОСТ 1770.

Склянки из темного стекла.

Фильтры обеззоленные (белая лента) по НД [4].

Аммоний лимоннокислый трехзамещенный по ГОСТ 9264, раствор массовой долей 10 %.

Натрия диэтилдитиокарбамат по ГОСТ 8864.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор молярной концентрации $c(HCl) = 0,3$ моль/$дм^3$.

Свинец азотнокислый по ГОСТ 4236.

Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

6.4.2 Подготовка к испытанию

6.4.2.1 Приготовление раствора соляной кислоты молярной концентрации $c(HCl) = 0,3$ моль/$дм^3$

26 $см^3$ концентрированной соляной кислоты смешивают в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ с дистиллированной водой, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

6.4.2.2 Приготовление раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде

Диэтилдитиокарбамат натрия массой 0,664 г помещают в делительную воронку вместимостью 2000 $см^3$, приливают 1000 $см^3$ четыреххлористого углерода, прибавляют 0,486 г азотнокислого свинца, растворенного в 100 $см^3$ дистиллированной воды, и встряхивают в течение 5 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем диэтилтидиокарбаматом свинца фильтруют через сухой фильтр с белой лентой в сухую склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.4.2.3 Приготовление раствора массовой концентрации меди 1 мг/$см^3$

Навеску 5-водной сернокислой меди массой 1,965 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 500 $см^3$. В колбу добавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/$дм^3$ и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. Раствор хранят не более одного года при комнатной температуре.

6.4.2.4 Приготовление рабочего раствора массовой концентрации меди 10 мкг/$см^3$

2,5 $см^3$ раствора массовой концентрации меди 1 мг/$см^3$ помещают в мерную колбу вместимос-

тью 250 см^3 и объем раствора в колбе доводят до метки раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3. Раствор хранят не более 1 мес в холодильнике.

6.4.2.5 Приготовление растворов сравнения

В делительные воронки вместимостью 50 см^3 помещают рабочий раствор массовой концентрации меди 10 мкг/см^3 в объемах, указанных в таблице 4. В каждой делительной воронке объем раствора доводят до 15 см^3 раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3.

Таблица 4

Номер делительной воронки	Объем раствора массовой концентрации меди 10 мкг/см^3, см^3	Масса меди в растворе сравнения, мкг
1	0	0
2	0,5	5
3	1,0	10
4	2,0	20
5	4,0	40
6	6,0	60

Растворы сравнения готовят в день проведения испытания.

6.4.2.6 Приготовление раствора трехзамещенного лимоннокислого аммония массовой долей 10 %

Навеску трехзамещенного лимоннокислого аммония массой 100,0 г растворяют в 900 см^3 дистиллированной воды.

Для очистки полученного раствора от меди его помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см^3, приливают 10 — 20 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде (6.4.2.2), встряхивают в течение 2—3 мин и после разделения фаз отбрасывают нижний слой. Промывание раствором диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде повторяют до тех пор, пока нижняя фаза станет бесцветной. Затем очищаемый раствор отмывают от следов диэтилдитиокарбамата свинца, встряхивая его с 10 — 15 см^3 четыреххлористого углерода и отбрасывая органическую фазу. Промывку повторяют.

Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

6.4.2.7 Приготовление испытуемого раствора по 6.1.1 или 6.1.2.

6.4.3 Проведение испытания

Ориентируясь на рецептуру премикса и массы взятой для озоления навески премикса, отбирают объем испытуемого раствора, содержащий 5—60 мкг меди, в делительные воронки вместимостью 50 см^3. Объемы растворов доводят до 15 см^3 раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,3 моль/дм^3.

В делительные воронки с растворами сравнения и испытуемым раствором приливают по 5 см^3 раствора трехзамещенного лимоннокислого аммония массовой долей 10 %, перемешивают. Прибавляют 15 см^3 раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде, приготовленного по 6.4.2.2, встряхивают воронки в течение 2 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода сливают в пробирки с притертыми пробками.

Оптическую плотность растворов измеряют относительно первого раствора сравнения, не содержащего медь, в кюветах толщиной просвечиваемого слоя 10 мм при длине волны (440 ± 40) нм, используя соответствующий светофильтр, или на спектрофотометре при длине волны 436 нм.

6.4.4 Обработка и оформление результатов по 6.7.

6.5 Определение массовой доли цинка

Сущность метода заключается в образовании окрашенного комплексного соединения цинка с дитизоном, экстрагировании его четыреххлористым углеродом и фотометрическом измерении оптической плотности полученного экстракта без удаления избытка дизизона (метод смешанной окраски).

6.5.1 Аппаратура, материалы, реактивы

Аппаратура, материалы и реактивы по 6.2.1 со следующим дополнением.

Воронки делительные ВД-1-50(100) ХС, ВД-3-250 ХС и ВД-3-1000 по ГОСТ 25336.

Склянки из темного стекла.

Колбы мерные 2-100(500, 1000)-2 по ГОСТ 1770.

Цилиндры мерные 1-10(25,100,250,500,1000) по ГОСТ 1770.

Воронки лабораторные В-36(56)-80 ХС и В-150-230 ХС по ГОСТ 25336.

Пипетки с одной отметкой 1(1а,2,2а)-2-1(5,10) по ГОСТ 29169 и пипетки градуированные 1(2,3,5)-1(1а,2,2а)-2-1(5) по ГОСТ 29227.

Бюретки 1-1(2)-2-100-0,2 по ГОСТ 29251.

Склянка с пришлифованной пробкой.

Фильтры обеззоленные (синяя, белая лента) по НД [4].

Аппарат перегонный стеклянный на шлифах.

Бумага индикаторная универсальная для определения pH 1—10.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная дистиллированной водой 1:1, 1:100 и 1:1000 по объему.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199.

Натрий серноватистокислый по ГОСТ 27068.

Углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288.

Дитизон (дифенилтиокарбазон) по нормативному документу.

Цинк металлический гранулированный по нормативному документу.

Кислота уксусная ледяная по ГОСТ 61.

Уголь активированный по ГОСТ 4453.

Аммиак водный по ГОСТ 24147, ос.ч. или по ГОСТ 3760 раствор массовой долей 10 %.

Метиловый оранжевый — индикатор по НД [6], раствор массовой долей 0,01 %.

6.5.2 Подготовка к испытанию

6.5.2.1 Очистка обеззоленных фильтров от загрязнения цинком

Фильтры, вложенные в воронки, дважды заполняют соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой 1:100, промывают небольшими порциями дистиллированной воды до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не более 95 °С.

6.5.2.2 Определение пригодности четыреххлористого углерода для анализа и его очистка (при необходимости)

Пригодность реактива для анализа проверяют следующим образом: навеску дитизона массой примерно 0,001 г растворяют в 100 $см^3$ четыреххлористого углерода и оставляют в закрытой склянке на сутки в темноте при температуре (5 — 10) °С. Если окраска раствора дитизона остается изумрудно-зеленой, четыреххлористый углерод пригоден для анализа. Бледно-зеленая или желтая окраска раствора указывает на присутствие в четыреххлористом углероде примесей, разлагающих дитизон. В этом случае четыреххлористый углерод необходимо очистить следующим образом: 500 $см^3$ четыреххлористого углерода помещают в склянку с пришлифованной пробкой вместимостью 1000 $см^3$, добавляют 10 г активированного угля, встряхивают в течение 5 мин и фильтруют через бумажный фильтр. Обработку повторяют с новой порцией активированного угля. Затем четыреххлористый углерод перегоняют в стеклянном перегонном аппарате, собранном на шлифах.

6.5.2.3 Приготовление раствора массовой концентрации цинка 1 $мг/см^3$

Навеску гранулированного цинка массой 1,000 г растворяют в 7 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой 1:1, в мерной колбе вместимостью 1000 $см^3$ и доводят объем раствора в колбе до метки дистиллированной водой, перемешивают и хранят в склянке не более одного года при комнатной температуре.

6.5.2.4 Приготовление раствора массовой концентрации цинка 100 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ пипеткой помещают 10 $см^3$ раствора массовой концентрации цинка 1 $мг/см^3$, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой 1:1000, и перемешивают. Раствор хранят не более 3 мес при комнатной температуре.

6.5.2.5 Приготовление рабочего раствора массовой концентрации цинка 1 $мкг/см^3$

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ пипеткой помещают 1 $см^3$ раствора массовой концентрации цинка 100 $мкг/см^3$, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой 1:1000, и перемешивают. Раствор готовят в день проведения испытания.

6.5.2.6 Приготовление запасного раствора дитизона

Навеску дитизона массой 0,100 г помещают в делительную воронку вместимостью 250 $см^3$, приливают 150 $см^3$ четыреххлористого углерода и энергично встряхивают в течение 10 мин. Раствор фильтруют через бумажный фильтр с синей лентой, очищенный от загрязнения цинком по 6.5.2.1, в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$. Доводят объем раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой при температуре не выше (5 — 10) °С не более 1 мес.

6.5.2.7 Приготовление рабочего раствора дитизона молярной концентрации 50 $мкМ/дм^3$

Рабочий раствор дитизона готовят перед употреблением из запасного раствора. Объем запасного раствора дитизона $V_{д1}$, см^3, требующийся для приготовления необходимого объема рабочего раствора, $V_{др}$, см^3, вычисляют по формуле

$$V_{д1} = \frac{50\ V_{др}}{c_{д1}}, \qquad (3)$$

где 50 — требуемая молярная концентрация дитизона, мкМ/дм^3;

$c_{д1}$ — молярная концентрация запасного раствора дитизона, мкМ/дм^3.

Объем запасного раствора $V_{д1}$, см^3, доводят до объема $V_{др}$, см^3, четыреххлористым углеродом.

Предварительно определяют молярную концентрацию дитизона в запасном растворе. Для этого 1 см^3 запасного раствора помещают в сухую мерную колбу вместимостью 50 см^3, доливают до метки четыреххлористым углеродом и перемешивают. Измеряют оптическую плотность полученного раствора относительно четыреххлористого углерода в кювете толщиной поглощающего свет слоя 10 мм при длине волны 620 нм на спектрофотометре. Рассчитывают молярную концентрацию дитизона в запасном растворе $c_{д1}$, мкМ/дм^3, по формуле

$$c_{д1} = \frac{Д \cdot 50 \cdot 10^6}{36300 \cdot 1}, \qquad (4)$$

где $Д$ — оптическая плотность разбавленного раствора дитизона;

50 — объем разбавленного раствора дитизона, см^3;

10^6 — коэффициент перевода молей в микромоли;

36300 — коэффициент молярной экстинкции дитизона, дм^3/моль·см;

1 — объем запасного раствора дитизона, взятый для разбавления, см^3.

6.5.2.8 Приготовление ацетатного буферного раствора с pH 5

Навеску уксуснокислого натрия массой 272,0 г растворяют в примерно 500 см^3 дистиллированной воды, прибавляют 58 см^3 ледяной уксусной кислоты, доводят объем раствора до 1000 см^3 дистиллированной водой и перемешивают.

Полученный раствор очищают от примеси цинка раствором дитизона. Для этого буферный раствор помещают в делительную воронку вместимостью 1000 см^3, приливают 5 — 7 см^3 запасного раствора дитизона, энергично встряхивают в течение 3 мин и после разделения фаз отбрасывают нижний слой. Операцию повторяют до тех пор, пока дитизон не перестанет менять свою первоначальную окраску. Затем очищаемый раствор отмывают от дитизона, энергично встряхивая его с 5 — 7 см^3 четыреххлористого углерода в течение 3 мин и отбрасывая органическую фазу. Промывку повторяют до тех пор, пока четыреххлористый углерод перестанет окрашиваться в зеленый цвет. Раствор фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой, очищенный от загрязнения цинком по 6.5.2.1, и хранят при температуре 5 — 10 °С.

6.5.2.9 Приготовление раствора серноватистокислого натрия массовой долей 25 %

Навеску 5-водного серноватистокислого натрия массой 50,0 г растворяют в 150 см^3 дистиллированной воды и очищают от примеси цинка раствором дитизона так же, как и ацетатный буферный раствор по 6.5.2.8.

6.5.2.10 Приготовление маскирующего раствора

В день проведения анализа смешивают ацетатный буферный раствор (6.5.2.8) и раствор серноватистокислого натрия (6.5.2.9) в отношении 5:1 по объему.

6.5.2.11 Приготовление растворов сравнения

В делительные воронку вместимостью 50 — 100 см^3 помещают рабочий раствор массовой концентрации цинка 1 мкг/см^3 в объемах, указанных в таблице 5.

Таблица 5

Номер делительной воронки	Объем раствора массовой концентрации цинка 1 мкг/см^3, см^3	Масса цинка в растворе сравнения, мкг
1	0	0
2	1	1
3	2	2
4	3	3
5	4	4
6	5	5

В каждой делительной воронке объем раствора доводят до 5 см^3 раствором соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой 1:1000. Используют свежеприготовленные растворы.

6.5.2.12 Приготовление испытуемого раствора по 6.1.1 или 6.1.2.

6.5.3 Проведение испытания

Ориентируясь на рецептуру премикса и взятую для озоления навеску премикса, растворы золы, полученные по 6.1.1 или 6.1.2, разбавляют дистиллированной водой так, чтобы массовая концентрация цинка в них была от 0,2 до 1 мкг/см^3. При мокром способе озоления к раствору золы добавляют 1—2 капли раствора метилового оранжевого и из бюретки раствор аммиака до перехода окраски раствора в желтую. При сухом способе озоления в этой операции нет необходимости.

В делительные воронки вместимостью 50 — 100 см^3 отбирают 5 см^3 испытуемого раствора. Затем в делительные воронки с растворами сравнения и испытуемым раствором приливают по 10 см^3 маскирующего раствора. Содержимое воронок тщательно перемешивают. Слабая опалесценция раствора, обусловленная частичным разложением сероватистокислого натрия, не мешает анализу. Добавляют из бюретки по 10 см^3 рабочего раствора дитизона и встряхивают воронки в течение 1 мин.

После разделения фаз оптическую плотность нижнего слоя четыреххлористого углерода, содержащего дитизонат цинка и избыток свободного дитизона, измеряют относительно экстракта из первого раствора сравнения, в который не вносили цинк, на фотоэлектроколориметре при длине волны (540 ± 25) нм, используя соответствующий светофильтр и кювету толщиной просвечиваемого слоя 10 мм, или на спектрофотометре при длине волны 538 нм.

6.5.4 Обработка и оформление результатов по 6.7.

6.6 Определение массовой доли кобальта

Сущность метода заключается в проведении цветной реакции с нитрозо-Р-солью и фотометрическом измерении оптической плотности полученного раствора.

6.6.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Аппаратура, материалы и реактивы по 6.2.1 со следующим дополнением.

Баня водяная или плитка электрическая с регулятором нагрева.

Стаканы Н-1-50 ТХС по ГОСТ 25336.

Стекла часовые.

Колбы мерные 1(2)-50(100, 1000)-2 по ГОСТ 1770.

Пробирки с притертой пробкой П-2-10-14/23 ХС по ГОСТ 1770.

Штатив для пробирок.

Пипетки с одной отметкой 1(1а,2,2а)-2-2(5,10) по ГОСТ 29169 и пипетки градуированные 1(2,3,5)-1(1а,2,2а)-2-5 по ГОСТ 29227.

Склянка из темного стекла.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, разбавленная дистиллированной водой 1:100 по объему.

Кислота азотная концентрированная по ГОСТ 4461.

Нитрозо-Р-соль, ч.

Натрий лимоннокислый 5,5-водный по ГОСТ 22280, раствор массовой долей 20 %.

Натрий уксуснокислый 3-водный по ГОСТ 199, раствор массовой долей 40 %.

Кобальт (II) сернокислый 7-водный по ГОСТ 4462.

6.6.2 Подготовка к испытанию

6.6.2.1 Приготовление раствора нитрозо-Р-соли массовой долей 0,1 %

Навеску нитрозо-Р-соли массой 1,0 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Раствор хранят в склянке из темного стекла не более одного года при комнатной температуре.

6.6.2.2 Приготовление окрашивающего раствора

Смешивают растворы лимоннокислого натрия массовой долей 20 %, уксуснокислого натрия массовой долей 40 % и нитрозо-Р-соли массовой долей 0,1 % в отношении 1:1:1. Раствор готовят в день проведения анализа.

6.6.2.3 Приготовление раствора массовой концентрации кобальта 1 мг/см^3

Навеску 7-водного сернокислого кобальта массой 4,769 г растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Раствор хранят не более одного года при комнатной температуре.

6.6.2.4 Приготовление раствора массовой концентрации кобальта 100 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой помещают 10 см^3 раствора массовой концентрации кобальта 1 мг/см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой 1:10, и перемешивают. Раствор хранят не более 3 мес при комнатной температуре.

6.6.2.5 Приготовление рабочего раствора массовой концентрации кобальта 5 мкг/см^3

В мерную колбу вместимостью 100 см^3 пипеткой помещают 5 см^3 раствора массовой концентрации кобальта 100 мкг/см^3, доливают до метки соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой 1:100, и перемешивают. Раствор готовят в день проведения анализа.

6.6.2.6 Приготовление растворов сравнения

В стаканы вместимостью 50 см^3 градуированной пипеткой помещают раствор массовой концентрации кобальта 5 мкг/см^3 в объемах, указанных в таблице 6.

Объемы растворов в стаканах доводят до 5 см^3 хлористоводородной кислотой, разбавленной дистиллированной водой 1:100.

Растворы готовят в день проведения испытания.

Таблица 6

Номер стакана	Объем раствора массовой концентрации кобальта 5 мкг/см^3, см^3	Масса кобальта в растворе сравнения, мкг
1	0	0
2	1	5
3	2	10
4	3	15
5	4	20

6.6.2.7. Приготовление испытуемого раствора по 6.1.1 или 6.1.2.

6.6.3 Проведение испытания

Ориентируясь на рецептуру премикса и взятой для озоления массы навески премикса, для испытания отбирают объем испытуемого раствора, содержащий от 5 до 20 мкг кобальта.

Испытуемый раствор помещают в стакан вместимостью 50 см^3 и выпаривают досуха на водяной бане или электроплитке. К сухому остатку приливают 5 см^3 соляной кислоты, разбавленной дистиллированной водой 1:100. Затем в стаканы с растворами сравнения и испытуемым раствором приливают 3 см^3 окрашивающего раствора, перемешивают, накрывают часовым стеклом и кипятят на электрической плитке в течение 2 мин или нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин.

После этого приливают по 2 см^3 концентрированной азотной кислоты и растворы тщательно перемешивают. После охлаждения до комнатной температуры растворы переносят в градуированные пробирки, доливают дистиллированной водой до 10 см^3 и перемешивают.

Оптическую плотность полученных растворов измеряют относительно первого раствора сравнения, не содержащего кобальт, на фотоэлектроколориметре при длине волны (520 ± 25) нм, используя соответствующий светофильтр и кювету толщиной поглощающего свет слоя 10 мм, или на спектрофотометре при длине волны 520 нм.

Если значение оптической плотности испытуемого раствора выходит за пределы градуировочного графика или раствор имеет красную окраску, испытание повторяют, взяв меньший объем раствора золы.

6.6.4 Обработка и оформление результатов по 6.7.

6.7 Обработка и оформление результатов

6.7.1 По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, где на оси абсцисс откладывают значения массы микроэлемента (мкг в подготовленных к фотометрированию объемах) в растворах сравнения, а на оси ординат — показатели оптической плотности растворов.

Градуировка проводится каждый раз при замене используемых растворов реактивов.

6.7.2 Массовую долю микроэлемента в испытуемой пробе X, г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_0 (m_1 - m_0)\, 10^6}{V_1\, m\, 10^6}, \qquad (5)$$

где V_0 — объем раствора золы (испытуемого раствора), см^3;

m_1 — масса микроэлемента в объеме раствора золы, взятом для испытания, найденная по градуировочному графику, мкг;

m_0 — масса микроэлемента в объеме раствора контрольного опыта, взятом для испытаний, найденная по градуировочному графику, мкг;

V_1 — объем раствора золы, взятый для испытания, см³;

m — масса навески, г;

10^6 — коэффициенты пересчета граммов в тонны и микрограммов в граммы.

Если раствор золы перед анализом был разбавлен, полученный результат увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен исходный раствор золы.

Результаты вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

6.7.3 При анализе каждой пробы выполняют два параллельных определения, начиная со взятия навески испытуемой пробы. Если расхождение между результатами параллельных определений не превышает допустимое $|X_1 - X_2| \le 0{,}01\, d\, \overline{X}$, где X_1, X_2 и $\overline{X}$ — результат первого и второго параллельных определений и их среднее арифметическое, соответственно, то среднеарифметическое принимают за результат анализа. В противном случае анализ повторяют.

Значение d приведено в таблице 8.

По полученному результату анализа и значению относительной погрешности (таблица 1) рассчитывают абсолютную погрешность Δ по формуле $\Delta = 0{,}01\, \delta\, \overline{X}$.

Результат анализа представляют в виде $(X \pm \Delta)$ г/т при $P = 0{,}95$.

7 Атомно-абсорбционный метод определения массовой доли микроэлементов (марганца, железа, меди, цинка, кобальта)

Сущность метода заключается в сравнении поглощения резонансного излучения свободными атомами металлов (микроэлементов), образующимися в пламени при введении в него растворов золы испытуемой пробы и растворов сравнения с известными массовыми концентрациями определяемых микроэлементов.

7.1 Аппаратура, материалы и реактивы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный, типа С-115-М1 со спектральным диапазоном 190 — 800 нм.

Пробирки с притертыми пробками П-2-15(20)-0,2 ХС по ГОСТ 1770.

Емкости полиэтиленовые вместимостью 1000 см³.

Цилиндры отливные 1(3)-100(250) по ГОСТ 1770.

Колбы мерные 1(2)-50(100,1000)-2 по ГОСТ 1770.

Пипетки 1(2,3)-1(2)-2-1(2,5) по ГОСТ 29227.

Бюретки 1-1(2)-25-0,02(0,05, 1,0) по ГОСТ 29251.

Кислота соляная по ГОСТ 3118.

Цинк металлический гранулированный по нормативному документу.

Ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457 или пропан бытовой.

Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490.

Квасцы железоаммонийные 12-водные по НД [5].

Кобальт (II) сернокислый 7-водный по ГОСТ 4462.

Медь сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165.

Вода дистиллированная или деионизированная по ГОСТ 6709.

Все реактивы должны быть квалификации х.ч.

7.2 Подготовка к испытанию

7.2.1 Приготовление растворов массовой концентрации микроэлементов 0,1 мг/см³.

7.2.1.1 Приготовление раствора массовой концентрации марганца 0,1 мг/см³ по 6.2.2.2.

7.2.1.2 Приготовление раствора массовой концентрации железа 0,1 мг/см³ по 6.3.2.2.

7.2.1.3 Приготовление раствора массовой концентрации меди 0,1 мг/см³

Готовят раствор массовой концентрации меди 1 мг/см³ по 6.4.2.3.

Затем 100 см³ полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.2.1.4 Приготовление раствора массовой концентрации цинка 0,1 мг/см³

Раствор массовой концентрации цинка 1 мг/см³ готовят по 6.5.2.3.

Затем 100 см³ полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

7.2.1.5 Приготовление раствора массовой концентрации кобальта 0,1 мг/см³

Готовят раствор массовой концентрации кобальта 1 мг/см³ по 6.6.2.3.

Затем 100 см^3 полученного раствора переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

7.2.2 Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 100 см^3 из бюретки наливают растворы массовой концентрации микроэлементов 0,1 мг/см^3 в объемах, указанных в таблице 7.

Таблица 7

Номер колбы	Объемы растворов массовой концентрации микроэлемента 0,1 мг/см^3, см^3					Массовая концентрация микроэлемента в растворе сравнения, мг/дм^3				
	марганца	железа	меди	цинка	кобальта	марганца	железа	меди	цинка	кобальта
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
4	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4
5	10	10	10	10	6	10	10	10	10	6
6	15	15	15	15	8	15	15	15	15	8

Объемы растворов в колбах доводят до метки дистиллированной водой. Растворы сравнения используют в день приготовления

7.3 Проведение испытания

7.3.1 Приготовление испытуемого раствора по 6.1.1.

7.3.2 Определение массовой концентрации микроэлементов в испытуемом растворе

Определение массовой концентрации микроэлемента в испытуемом растворе проводят по следующим аналитическим линиям, нм: марганца — 279,5; железа — 248,8; меди — 324,8; цинка — 213,9; кобальта — 240,7.

Для атомизации используют пламя ацетилен-воздух. Для атомизации меди и цинка может быть использовано пламя пропан-воздух, а кобальта — пропан-бутан-воздух.

Подготавливают атомно-абсорбционный спектрофотометр (ААС) для испытания в соответствии с инструкцией к нему. При стабильном режиме работы ААС в пламя вводят первый раствор сравнения, не содержащий определяемый микроэлемент, и устанавливают начало отсчета. Затем вводят в пламя раствор сравнения максимальной концентрации микроэлемента и устанавливают диапазон шкалы. Снова вводят первый раствор сравнения и затем остальные растворы сравнения в порядке возрастания в них концентрации микроэлемента. После растворов сравнения в пламя вводят испытуемые растворы, включая раствор контрольного опыта. Для контроля за стабильностью работы ААС через каждые десять измерений в пламя вводят первый и последний растворы сравнения. Если при проверке обнаруживаются отклонения показаний более чем на 5 % отн., корректируют настройку прибора и последние 10 испытуемых растворов анализируют снова.

Если показания прибора при анализе раствора золы испытуемой пробы превышают показания прибора для раствора сравнения максимальной концентрации, то раствор золы разбавляют соляной кислотой, разбавленной дистиллированной водой 1:40. При таком же разбавлении повторяют и контрольный опыт.

При анализе каждой пробы выполняют два параллельных определения, начиная со взятия навески испытуемой пробы.

7.4 Обработка результатов

7.4.1 По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, где на оси абсцисс откладывают значения массовых концентраций микроэлемента (мг/дм^3) в растворах сравнения, а по оси ординат — соответствующие им показания прибора.

7.4.2 Массовую долю микроэлемента в испытуемой пробе X, г/т, вычисляют по формуле

$$X = \frac{V_0 (c_1 - c_0)\, 10^6}{m\, 10^3\, 10^3}, \qquad (6)$$

где V_0 — объем раствора золы, см^3;

c_1 — массовая концентрация микроэлемента в растворе золы, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

c_0 — массовая концентрация микроэлемента в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, мг/дм^3;

m — масса навески, г;

10^6 — коэффициент пересчета граммов в тонны;

10^3 — коэффициент пересчета см^3 в дм^3;

10^3 — коэффициент пересчета миллиграммов в граммы.

Если раствор золы перед анализом был разбавлен, полученный результат увеличивают во столько раз, во сколько был разбавлен исходный раствор золы.

Результаты вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

7.4.3 Контроль за сходимостью результатов параллельных определений, а также представление результатов анализа по 6.7.3.

8 Контроль точности анализов

Внутренний оперативный контроль (ВОК) включает контроль сходимости, воспроизводимости и точности результатов анализов. При превышении норматива ВОК проводят повторные анализы с удвоенной массой выборки.

При повторном превышении указанных нормативов анализы приостанавливают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

8.1 Сходимость параллельных определений контролируют для каждой анализируемой пробы. Сходимость результатов двух параллельных определений признают удовлетворительной, если $|X_1 - X_2| \le 0{,}01\ d\ \overline{X}$, где X_1, X_2 и $\overline{X}$ — результат первого и второго параллельных определений и их среднее арифметическое, соответственно. Значение d приведено в таблице 8.

Таблица 8

Наименование элемента	Диапазон измерений массовой доли микроэлемента, г/т	Значение норматива внутреннего оперативного контроля, %	
		Сходимость (d) $n = 2$	Воспроизводимость (D) $m = 2$
Марганец	От 50 до 5000 включ. Св. 5000 до 10000 включ.	10 8	28 20
Железо	От 250 до 500 включ. Св. 500 до 10000 включ.	15 10	33 28
Медь	От 60 до 300 включ. Св. 300 до 2500 включ.	15 10	35 28
Цинк	От 125 до 500 включ. Св. 500 до 10000 включ.	20 20	33 28
Кобальт	От 15 до 100 включ. Св. 100 до 250 включ.	20 15	40 33

8.2 Для контроля ВОК воспроизводимости используют рабочие пробы. Пробу делят на две равные части и анализируют в соответствии с методом, получая два результата анализа в разных лабораториях или в одной, причем в этом случае по возможности варьируют условия проведения анализа, т.е. используют разные приборы или анализы выполняют в разные дни, или два различных аналитика. Воспроизводимость анализов признают удовлетворительной, если $|X_1 - X_2| \le 0{,}01\ D\ \overline{X}$, где X_1, X_2 и $\overline{X}$ — результаты анализа одной и той же пробы, полученные при разных условиях или в разных лабораториях, и их среднеарифметическое, соответственно, D — норматив оперативного контроля воспроизводимости (таблица 8). Периодичность проведения ВОК воспроизводимости не реже одного раза в месяц, а также при смене реактивов, аппаратуры, после сравнительно длительного перерыва в работе.

8.3 Для проведения ВОК точности используют государственные стандартные образцы. Наименования стандартных образцов, аттестованное значение массовой доли микроэлементов, а также погрешности аттестации приводятся в таблице 9.

Таблица 9

Наименование стандартного образца	Наименование элемента	Аттестованное значение содержания элемента $X_{ат}$, г/т	Погрешность аттестации, г/т
ГСО 3169—85 Клубни картофеля	Марганец	67	2
ГСО 3171—85 Зерно пшеницы		41	1
ГСО 3170—85 Злаковая травосмесь		108	2
ГСО 3169—85 Клубни картофеля	Железо	56	3
ГСО 3171—85 Зерно пшеницы		89	1
ГСО 3170—85 Злаковая травосмесь		200	4
ГСО 3169—85 Клубни картофеля	Медь	13,2	3
ГСО 3171—85 Зерно пшеницы		4,8	0,1
ГСО 3170—85 Злаковая травосмесь		2,3	0,4
ГСО 3169—85 Клубни картофеля	Цинк	23	1
ГСО 3171—85 Зерно пшеницы		31	1
ГСО 3170—85 Злаковая травосмесь		34	1
ГСО 3169—85 Клубни картофеля	Кобальт	0,1	0,02
ГСО 3171—85 Зерно пшеницы		0,06	0,02
ГСО 3170—85 Злаковая травосмесь		0,06	0,02

Точность контрольных измерений признают удовлетворительной, если $|\overline{X} - X_{ат}| \le 0{,}01\ \delta\ X_{ат}$, где $\overline{X}$, $X_{ат}$ — результаты анализа стандартного образца и его аттестованное значение, соответственно.

Контроль точности анализов проводят при смене реактивов и аппаратуры, но не реже одного раза в квартал.

8.4 Результаты ВОК заносят в специальный журнал контроля.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Библиография

[1] ПВ 10-115—96 Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением
[2] ТУ 25-1819.0021—90 Секундомеры механические «Слава»
[3] ТУ 6-09-2878—73 Кислота хлорная
[4] ТУ 6-09-1678—86 Фильтры обеззоленные (белая, красная, синяя ленты)
[5] ТУ 6-09-5359—88 Аммоний железа (III) сульфат (1:1:2)-водный (квасцы железоаммонийные)
[6] ТУ 6-09-5171—84 Метиловый оранжевый (индикатор)

УДК 636.085.3:006.354 ОКС 65.120 С19 ОКСТУ 9209

Ключевые слова: премиксы, фотоэлектроколориметр, оптическая плотность, градуировочный график, рабочие растворы, светофильтр, атомно-абсорбционный спектрофотометр, концентрация, микроэлементы

Редактор *Т.П. Шашина*
Технический редактор *Л.А. Кузнецова*
Корректор *М.С. Кабашова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 02354 от 14.07.2000. Подписано в печать 26.08.2002. Усл.печ.л. 2,32. Уч.-изд.л. 2,07.
Тираж 70 экз. С 7124. Зак. 239.

ИПК Издательство стандартов, 107076 Москва, Колодезный пер., 14.
http://www.standards.ru e-mail: info@standards.ru
Набрано и отпечатано в ИПК Издательство стандартов

gost.e-ecolog.ru