МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОРМА, КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ

Методы определения содержания фосфора

Издание официальное

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Центральным научно-исследовательским институтом агрохимического обслуживания сельского хозяйства (ЦИНАО), Всероссийским научно-исследовательским институтом кормов им. В.Р. Вильямса (ВНИИкормов), Всероссийским научно-исследовательским институтом комбикормовой промышленности (АООТ «ВНИИКП»), МТК 4 «Комбикорма, БВД, премиксы»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 12 от 21 ноября 1997 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Беларусь	Госстандарт Беларуси
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Республика Молдова	Молдовастандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная государственная инспекция Туркменистана
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 19 марта 1998 г. № 66 межгосударственный стандарт ГОСТ 26657—97 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 26657—85

5 ПЕРЕИЗДАНИЕ

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

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОРМА, КОМБИКОРМА, КОМБИКОРМОВОЕ СЫРЬЕ

Методы определения содержания фосфора

Fodders, mixed fodders, mixed fodder raw materials.
Methods for determination of phosphorus content

Дата введения 1999—01—01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на все виды растительных кормов, комбикормов, комбикормовое сырье (за исключением минерального сырья, дрожжей кормовых и паприна) и устанавливает фотометрический и титриметрический методы определения содержания фосфора.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на стандарты:

ГОСТ 450—77 Кальций хлористый технический. Технические условия

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

ГОСТ 3118—77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 3760—79 Аммиак водный. Технические условия

ГОСТ 3765—78 Аммоний молибденовокислый. Технические условия

ГОСТ 4198—75 Калий фосфорнокислый однозамещенный. Технические условия

ГОСТ 4204—77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328—77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 4461—77 Кислота азотная. Технические условия

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

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 7631—85 Рыба, морские млекопитающие, морские беспозвоночные и продукты их переработки. Правила приемки, органолептические методы оценки качества, методы отбора проб для лабораторных исследований

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

ГОСТ 9336—75 Аммоний ванадиевокислый мета. Технические условия

ГОСТ 9736—91 Приборы электрические прямого преобразования для измерения неэлектрических величин. Общие технические требования и методы испытаний

ГОСТ 10298—79 Селен технический. Технические условия

ГОСТ 10929—76 Водорода пероксид. Технические условия

ГОСТ 13496.0—80 Комбикорма, сырье. Методы отбора проб

ГОСТ 13586.3—83 Зерно. Правила приемки и методы отбора проб

ГОСТ 13979.0—86 Жмыхи, шроты и горчичный порошок. Правила приемки и методы отбора проб

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

ГОСТ 17681—82 Мука животного происхождения. Методы испытаний

ГОСТ 18300—78 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 22867—77 Аммоний азотнокислый. 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 27262—87 Корма растительного происхождения. Методы отбора проб

ГОСТ 27668—88 Мука и отруби. Приемка и методы отбора проб

ГОСТ 28736—90 Корнеплоды кормовые. Технические условия

ГОСТ 29169—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой

ГОСТ 29227—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 1. Общие требования

ГОСТ 29228—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 2. Пипетки градуированные без установления времени ожидания

ГОСТ 29229—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 3. Пипетки градуированные с временем ожидания 15 с

ГОСТ 29230—91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть 4. Пипетки выдувные

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

ГОСТ 29253—91 Посуда лабораторная стеклянная. Бюретки. Часть 3. Бюретки с временем ожидания 30 с

3 Отбор проб

Отбор проб — по ГОСТ 7631, ГОСТ 13496.0, ГОСТ 13586.3, ГОСТ 13979.0, ГОСТ 17681, ГОСТ 27262, ГОСТ 27668, ГОСТ 28736.

4 Фотометрический метод определения содержания фосфора (основной метод)

Сущность метода заключается в минерализации пробы способом сухого или мокрого озоления с образованием солей ортофосфорной кислоты и последующем фотометрическом определении фосфора в виде окрашенного в желтый цвет соединения — гетерополикислоты, образующегося в кислой среде в присутствии ванадат- и молибдатионов.

4.1 Аппаратура, материалы и реактивы для определения содержания фосфора после сухого озоления пробы

Измельчитель проб растений ИПР-2.

Мельница лабораторная МРП-2.

Сушилка проб кормов СК-1 или шкаф сушильный лабораторный с погрешностью не более ±2 °С.

Сито с отверстиями диаметром 1 мм.

Ножницы.

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

Мезгообразователь МЛ-1.

Весы лабораторные 3-го и 4-го классов точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр с максимумом светопропускания в области 440—465 нм.

Печь муфельная электрическая типа ПМ-8 или МР-64-0215 по ГОСТ 9736 или других аналогичных типов.

Щипцы для тиглей муфельные.

Ступка фарфоровая с пестиком по ГОСТ 9147.

Тигли фарфоровые № 3, № 4 по ГОСТ 9147.

Плитка электрическая с закрытой спиралью по ГОСТ 14919 или других аналогичных типов.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Пипетки градуированные 1(2,4,5,6)-2-1(5,10,20) по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227, ГОСТ 29228, ГОСТ 29229, ГОСТ 29230 или дозаторы с той же вместимостью с погрешностью дозирования не более 5 %.

Воронки стеклянные диаметром 36—56 мм по ГОСТ 25336.

Цилиндр мерный 1(2,3,4)-2-500 по ГОСТ 1770.

Стаканы или колбочки химические 1(2)-2-50(100) по ГОСТ 25336.

Колбы мерные 1(2)-2-50(100,500,1000) по ГОСТ 1770.

Бюретки 1(2,3,6)-2-25(50) по ГОСТ 29252, ГОСТ 29253.

Стеклянные или пластмассовые банки вместимостью 250 см^3 с плотно закрывающимися пробками или крышками.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, х. ч., ч. д. а.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336, х. ч., ч. д. а.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х. ч., ч. д. а., концентрированная и разбавленная дистиллированной водой (по объему) 1:2.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х. ч., ч. д. а., концентрированная и разбавленная дистиллированной водой 1:1.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х. ч.

Перекись водорода по ГОСТ 10929, х. ч., ч. д. а., раствор с массовой долей 30 % и раствор, разбавленный дистиллированной водой 1:9.

Кальций хлористый технический по ГОСТ 450, прокаленный при температуре 250—300 °С в течение 2 ч.

Примечание — Допускается использовать другую аппаратуру, мерную посуду, имеющую такие же или лучшие метрологические характеристики, а также реактивы по квалификации не ниже отечественных.

4.2 Подготовка к испытанию

4.2.1 *Подготовка проб*

Среднюю пробу сена, соломы, сенной резки, силоса, сенажа, зеленых кормов измельчают на отрезки длиной 1—3 см, корнеплоды и клубнеплоды разрезают на пластинки (ломтики) толщиной до 0,8 см или измельчают на мезгообразователе. Измельченную пробу тщательно перемешивают и методом квартования выделяют часть средней пробы, масса которой после высушивания должна быть не менее 150 г. Высушивание проб проводят в сушильном шкафу при температуре 60—65 °С до воздушно-сухого состояния. Воздушно-сухую пробу размалывают на лабораторной мельнице и просеивают через сито. Остаток на сите измельчают ножницами или в ступке, добавляют к просеянной части и тщательно перемешивают.

Из средней пробы комбикормов, травяной муки, брикетов, гранул, жмыхов, шротов методом квартования выделяют не менее 150 г материала, размалывают без предварительного подсушивания и просеивают через сито. Остаток на сите измельчают ножницами или в ступке, добавляют к просеянной части и тщательно перемешивают.

Объединенную пробу муки животного происхождения массой не менее 1,5 кг тщательно перемешивают. Для химического анализа муки в лаборатории из объединенной пробы отбирают 0,5 кг, тщательно перемешивают, высыпают на бумагу и разравнивают тонким слоем. Затем методом квартования выделяют пробу массой около 150 г, размалывают без предварительного подсушивания и просеивают через сито. Остаток на сите измельчают, добавляют к пробе и снова перемешивают.

Пробы хранят в сухом месте в чистой стеклянной или пластмассовой банке с плотно закрывающейся крышкой или пробкой.

4.2.2 *Приготовление растворов*

Приготовление раствора азотной кислоты (раствор № 1):

один объем концентрированной азотной кислоты разводят двумя объемами дистиллированной воды, перемешивают.

Приготовление аммония ванадиевокислого мета (раствор № 2):

2,5 г ванадиевокислого аммония растворяют в нагретой до кипения дистиллированной воде, охлаждают, добавляют 20 см^3 концентрированной азотной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см^3, перемешивают.

Приготовление раствора молибденовокислого аммония (раствор № 3):

50 г молибденовокислого аммония растворяют в горячей (свыше 75 °С) воде, охлаждают и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1000 см^3, перемешивают.

Приготовление окрашивающей смеси (раствор № 4):

равные объемы растворов № 1, 2, 3 последовательно смешивают и в случае появления мути отфильтровывают. Смесь хранят в темном месте при температуре 15—28 °С не более 6 мес.

Приготовление стандартного раствора фосфата:

4,393 г однозамещенного фосфорнокислого калия, высушенного при температуре 100—105 °С в течение 1 ч, растворяют в стакане или колбочке вместимостью 50—100 см^3, затем содержимое тщательно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, объем раствора доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают и хранят в склянке с притертой пробкой в течение одного года. В 1 см^3 основного раствора содержится 1 мг фосфора.

Приготовление растворов сравнения:

в мерные колбы вместимостью 500 см³ из бюретки вместимостью 50 см³ приливают стандартный раствор фосфата в объемах, указанных в таблице 1. В каждую колбу добавляют 5 см³ разбавленного (1:1) раствора соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают. Растворы сравнения хранят не более 3 мес при температуре 15—28 °С в местах, защищенных от прямых солнечных лучей.

При приготовлении растворов сравнения при анализе кормов животного происхождения в мерные колбы вместимостью 500 см³ приливают основной раствор фосфорнокислого калия в объемах, указанных в таблице 1. В каждую колбу добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты, 25 см³ разбавленной (1:1) соляной кислоты, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Таблица 1

Номер колбы	Объем стандартного раствора фосфора, см³	Масса фосфора в 100 см3 растворов сравнения, мг
1	0	0
2	3	0,6
3	5	1,0
4	10	2,0
5	20	4,0
6	30	6,0
7	40	8,0
8	50	10,0

4.3 Проведение испытания

В предварительно прокаленный, охлажденный в эксикаторе и взвешенный с погрешностью не более 0,001 г тигель берут навеску испытуемой пробы, приготовленной по 4.2.1, массой 0,5—2,0 г (для кормов животного происхождения берут навеску массой 0,3—0,4 г), в зависимости от ожидаемого содержания фосфора. Тигель помещают в холодную муфельную печь и повышают температуру до 200—250 °С, до появления дыма. Допускается предварительное сжигание пробы на электрической плитке, песочной бане или газовой горелке, при этом следует избегать воспламенения пробы, помещая тигли на асбестовую сетку.

После прекращения выделения дыма температуру в печи увеличивают до (525±25) °С и ведут прокаливание 4—5 ч, затем тигли с золой охлаждают. Отсутствие несгоревших частиц угля и равномерный светло-серый (иногда розовый, зеленоватый или голубоватый) цвет золы указывает на полное озоление навески. В противном случае золу осторожно смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, приливают 1—2 см³ перекиси водорода (1:9) и содержимое тигля выпаривают (в сушильном шкафу, на электроплитке или другим способом) и затем тигли с золой снова помещают в печь, прокаливают при температуре (525±25) °С еще в течение одного часа. Затем тигли охлаждают, золу смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, добавляют 1 см³ соляной кислоты (1:1) и 5—10 см³ дистиллированной воды, тщательно перемешивают стеклянной палочкой и переносят, не фильтруя, через воронку в мерную колбу вместимостью 100 см³. Тигель и воронку тщательно обмывают водой, доводят раствор водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться. Аликвоту для анализа берут не взмучивая осадка. Подготовка контрольного раствора (холостое определение) включает все стадии анализа, кроме взятия навески.

Золу, полученную при сжигании костной, мясокостной или рыбной муки, смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, приливают 1 см³ концентрированной азотной кислоты, затем 5 см³ разбавленного (1:1) раствора соляной кислоты, доводят до кипения, охлаждают и содержимое тигля переносят не фильтруя через воронку в колбу вместимостью 100 см³, доводят дистиллированной водой до метки, перемешивают.

Из растворов озолята анализируемых проб пипеткой берут по 10 см³ раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, добавляют 5 см³ раствора азотной кислоты (раствор № 1) и 15 см³ окрашивающего раствора № 4, доводят дистиллированной водой до метки. После каждого добавления растворов и воды растворы тщательно перемешивают.

Через 30 мин окрашенные растворы сравнения фотометрируют против нулевого раствора шкалы (раствор № 1), не содержащего фосфор, а испытуемые зольные растворы анализируемых образцов — относительно контрольного (холостого) раствора. Фотометрирование проводят в кюветах с толщиной просвечиваемого слоя 5—20 мм, используя синий светофильтр с максимумом светопропускания в области 440—465 нм. Если оптическая плотность испытуемого раствора пре-

вышает оптическую плотность раствора сравнения, анализируемый раствор разбавляют нулевым раствором шкалы до оптимальной для фотометрирования концентрации (оптическая плотность 0,2—0,8) и повторяют описанные выше операции в том же порядке. Полученный результат увеличивают во столько раз, во сколько раз был разбавлен раствор анализируемой пробы.

4.3.1 *Построение градуировочного графика*

По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс — содержание фосфора в 100 см³ растворов сравнения в миллиграммах, на оси ординат — соответствующее значение оптической плотности.

Для построения каждой точки градуировочного графика вычисляют среднее арифметическое значение оптической плотности двух отсчетов на приборе.

4.4 Обработка результатов

Массовую долю фосфора (X), %, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \quad (1)$$

где m_1 — масса фосфора в навеске, найденная по графику, мг;

m — масса навески, мг;

100 — коэффициент пересчета в проценты.

Массовую долю фосфора в пересчете на абсолютно сухое вещество (X_1), %, вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{X \cdot 100}{100 - W}, \quad (2)$$

где X — массовая доля фосфора в испытуемой пробе, %;

W — массовая доля влаги в испытуемой пробе, %, определяется по ГОСТ 27548;

100 — коэффициент пересчета в проценты.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

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

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений ($d_{абс}$) и между двумя результатами, полученными в разных лабораториях ($D_{абс}$) при доверительной вероятности $P = 0,95$, не должны превышать следующих значений:

$$d_{абс} = 0,09\overline{X} + 0,01; \quad (3)$$

$$D_{абс} = 0,28x + 0,01, \quad (4)$$

где $\overline{X}$ — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, %;

x — среднее арифметическое результатов двух испытаний, выполненных в разных лабораториях, %.

Допустимую предельную погрешность результата анализа (Δ_{Σ} абс) для односторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ вычисляют по формуле

$$\Delta_{\Sigma} \text{ абс} = 0,164\overline{X} + 0,007. \quad (5)$$

Допускается проведение анализа без параллельных определений при наличии в партии испытуемых проб стандартных образцов (СО), если разница между воспроизведенной и аттестованной в СО массовой долей фосфора не превышает $\overline{D}$.

$$D = 0,20X_{атт} + 0,007, \quad (6)$$

где $\overline{D}$ — допускаемое отклонение среднего результата анализа стандартного образца от его аттестованного значения, указанного в свидетельстве, %;

$X_{атт}$ — аттестованное значение анализируемого компонента, взятое из свидетельства.

В этом случае (при обязательном проведении выборочного статистического контроля сходимости параллельных определений) за результат испытания принимают результат единичного определения.

Контрольные анализы образцов испытуемой пробы и анализы СО проводят в двух параллельных определениях.

4.5 Аппаратура, материалы и реактивы для определения содержания фосфора после мокрого озоления

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

Весы лабораторные 3-го и 4-го классов точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104.

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр с максимумом светопропускания 440—465 нм.

Нагревательное устройство для пробирок или колб с температурой нагрева до 380 °С (допускается применение электроплиток, покрытых асбестовой сеткой).

Пробирки или колбы Кьельдаля по ГОСТ 25336 или конические колбы из термостойкого стекла вместимостью 50—100 см^3.

Пипетки градуированные 1(2,4,5,6)-2-2(5,10,20,25) по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227 — ГОСТ 29230.

Цилиндры мерные 1(2,3,4)-2-500(1000) по ГОСТ 1770.

Бюретки 1(2,3,6)-2-50 по ГОСТ 29252 и ГОСТ 29253.

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

Стаканы или колбы 1(2)-2-50(100) по ГОСТ 25336.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, х. ч., ч. д. а.

Аммоний ванадиевокислый мета по ГОСТ 9336, х. ч., ч. д. а.

Азотная кислота по ГОСТ 4461, х. ч., ч. д. а., концентрированная и разбавленная дистиллированной водой (по объему) 1:2.

Серная кислота по ГОСТ 4204, х. ч., ч. д. а., концентрированная.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х. ч.

Селен аморфный по ГОСТ 10298, ч.

Перекись водорода по ГОСТ 10929, х. ч., ч. д. а., раствор с массовой долей 30 %.

Дистиллированная вода по ГОСТ 6709.

Примечание — Допускается использовать другую аппаратуру, мерную посуду, имеющие такие же или лучшие метрологические характеристики, а также реактивы по квалификации не ниже отечественных.

4.6 Подготовка к испытанию

4.6.1 Подготовка проб по 4.2.1.

4.6.2 *Приготовление растворов*

Приготовление раствора серной кислоты, содержащей селен

Аморфный селен растворяют при нагревании в колбе из термостойкого стекла в концентрированной серной кислоте до его обесцвечивания из расчета: 5 г селена на 1000 см^3 кислоты. Эту смесь используют для озоления испытуемых проб при определении азота, фосфора, калия из одной навески и при приготовлении шкалы образцовых растворов.

Приготовление раствора аммония ванадиевокислого мета по 4.2.2 (раствор № 2).

Приготовление раствора аммония молибденовокислого по 4.2.2 (раствор № 3).

Приготовление окрашивающей смеси: смешивают равные объемы растворов № 2, № 3 и дистиллированной воды, перемешивают;

Приготовление основного раствора фосфата по 4.2.2.

Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 1000 см^3 из бюретки вместимостью 50 см^3 вносят стандартный раствор фосфата в объемах, указанных в таблице 2. В каждую колбу наливают до половины дистиллированную воду и добавляют 30 см^3 концентрированной серной кислоты, содержащей селен. Растворы охлаждают и доводят дистиллированной водой до метки (после прибавления каждого из указанных реактивов растворы перемешивают).

При температуре 15—28 °С растворы хранят не более 3 мес в местах, защищенных от прямых солнечных лучей.

Таблица 2

Номер колбы	Объем стандартного раствора фосфора, см^3	Масса фосфора в 100 см3 растворов сравнения, мг
1	0	0
2	2	0,2
3	5	0,5
4	10	1,0
5	15	1,5
6	20	2,0
7	25	2,5
8	30	3,0
9	35	3,5

4.7 Проведение испытания

В длинную сухую пробирку, свободно входящую в горло колбы, или в пробирку для сжигания с погрешностью не более 0,001 г берут навеску испытуемой пробы, приготовленной по 4.2.1, массой 0,2—0,3 г, в зависимости от ожидаемого содержания фосфора. Вставив пробирку с материалом возможно глубже в колбу или пробирку для сжигания, высыпают навеску и вновь взвешивают пробирку. По разнице между первым и вторым взвешиванием определяют массу навески, взятой для испытания. К навеске добавляют 2 см³ раствора перекиси водорода с массовой долей 30 % (для ускорения сжигания допускается увеличение количества перекиси водорода до 4 см³). Через 1,5—2 мин добавляют 3 см³ концентрированной серной кислоты, содержащей селен, и слегка встряхивают. Пробирки или колбы постепенно нагревают до температуры 340—380 °С. Минерализацию проб проводят до обесцвечивания растворов. Если через 30 мин в колбах и через 1,5 ч в пробирках не происходит обесцвечивания растворов, их охлаждают до 60—65 °С, приливают 1 см³ перекиси водорода и снова нагревают до обесцвечивания.

После обесцвечивания растворы охлаждают, количественно переносят в мерные колбы, доводят дистиллированной водой до 100 см³, перемешивают. Одновременно готовят контрольный раствор, подготовка которого включает все стадии анализа, кроме взятия навески.

Из приготовленных по 4.2.2 растворов сравнения, а также из исходных анализируемых растворов пипеткой или шприц-дозатором берут 25 см³ раствора и переносят в стаканы, колбы или пробирки вместимостью 50—100 см³, добавляют 10 см³ окрашивающей смеси, перемешивают.

Окрашенные растворы фотометрируют через 30 мин в кюветах толщиной просвечиваемого слоя 5—20 мм, используя синий светофильтр с максимумом светопропускания в области 440—465 нм. Оптическую плотность испытуемых растворов измеряют относительно контрольного раствора, в который добавлена окрашивающая смесь, а растворов сравнения — против первого (нулевого) раствора шкалы.

Если оптическая плотность испытуемого зольного раствора превышает оптическую плотность девятого раствора сравнения шкалы, данный анализируемый раствор разбавляют первым раствором сравнения шкалы до оптимальной для фотометрирования концентрации (оптическая плотность 0,2—0,8) и повторяют описанные выше операции в том же порядке. Полученный результат увеличивают во столько раз, во сколько раз был разбавлен раствор анализируемой пробы.

4.7.1 Построение градуировочного графика по 4.3.1.

4.8 Обработка результатов

Обработку результатов проводят по 4.4.

5 Титриметрический метод определения содержания фосфора

Сущность метода заключается в осаждении молибдатом аммония фосфат-ионов из раствора, полученного после минерализации анализируемого образца рыбной или крилевой муки, растворении полученного осадка щелочью и титровании избытка щелочи раствором серной кислоты.

Отбор проб проводят по разделу 3.

5.1 Аппаратура, материалы и реактивы

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

Весы лабораторные 3-го и 4-го классов точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104.

Электроплитка бытовая.

Колбы Кьельдаля вместимостью 100 см³ по ГОСТ 25336.

Воронки стеклянные диаметром 36—56 мм по ГОСТ 25336.

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

Пипетки градуированные 1(2,4,5,6)-2-2(5,10,25) по ГОСТ 29169, ГОСТ 29227 — ГОСТ 29230.

Стаканы химические или колбы конические вместимостью 300—400 см³ по ГОСТ 25336.

Фильтры беззольные «синяя лента».

Серная кислота концентрированная по ГОСТ 4204, х. ч., ч. д. а., и стандарт-титр серной кислоты, раствор концентрации $c(H_2SO_4)$ 0,05 моль/дм³, (0,1 н.) раствор.

Азотная кислота концентрированная по ГОСТ 4461, х. ч., ч. д. а. и раствор с массовой долей 1 %.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, х. ч., ч. д. а.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 27867, х. ч., ч. д. а., насыщенный раствор.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, х. ч., ч. д. а., $c(NaOH)$ 0,1 моль/дм³, (0,1 н.) раствор.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, х. ч., ч. д. а.

Фенолфталеин, спиртовый раствор с массовой долей 1 %, готовят по ГОСТ 4919.1.

Метил-рот, спиртовый раствор с массовой долей 1 %, готовят по ГОСТ 4919.1.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.2 Подготовка к испытанию

5.2.1 Подготовка проб по 4.2.1.

5.2.2 *Приготовление растворов*

Приготовление раствора молибденовокислого аммония

90 г молибденовокислого аммония, взвешенного с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в теплой дистиллированной воде. После охлаждения к раствору приливают аммиак до слабощелочной реакции, затем доводят дистиллированной водой до 1000 см^3 и через 12 ч фильтруют.

Приготовление азотной кислоты с массовой долей 1 %

11 см^3 концентрированной азотной кислоты (d=1,40 г/см^3) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см^3, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Приготовление 1 % спиртового раствора фенолфталеина

1 г фенолфталеина, взвешенный с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 95 %-ном этиловом спирте в мерной колбе вместимостью 100 см^3.

Приготовление 0,1 % спиртового раствора метил-рота

0,1 г метил-рота (метиловый красный), взвешенного с погрешностью не более 0,001 г, растворяют при нагревании в 95 %-ном этиловом спирте в мерной колбе вместимостью 100 см^3, перемешивают.

5.3 Проведение испытания

Навеску рыбной или крилевой муки массой 0,3—0,5 г взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в колбу Кьельдаля вместимостью 100 см^3, приливают 5 см^3 концентрированной серной кислоты. Колбу с содержимым осторожно нагревают так, чтобы избежать сильного вспенивания. Для ускорения процесса озоления пробы в колбу, после ее охлаждения, приливают 2 см^3 азотной кислоты и снова нагревают.

После обесцвечивания раствор охлаждают и приливают 5 см^3 дистиллированной воды, затем осторожно кипятят для удаления окислов азота (до исчезновения бурой окраски паров окислов азота).

Охлажденный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см^3 многократным смыванием дистиллированной водой и после охлаждения объем раствора доводят до метки, перемешивают.

В химический стакан или коническую колбу вместимостью 300—400 см^3 отбирают 25 см^3 раствора, добавляют 2 капли индикатора метилового красного, нейтрализуют аммиаком до перехода красной окраски в желтую, добавляют 5 см^3 азотной кислоты, 10 см^3 насыщенного раствора азотнокислого аммония и доводят объем дистиллированной водой до 60—80 см^3. Раствор подогревают до 30—45 °С и при перемешивании приливают 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония, дают постоять 1—2 мин и снова приливают при перемешивании 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония. Смесь перемешивают в течение 5—10 мин и оставляют на 1 ч. После этого фильтруют через плотный бумажный фильтр, стараясь оставить осадок в колбе. Осадок тщательно промывают один раз раствором азотной кислоты с массовой долей 1 %, а затем охлажденной дистиллированной водой до нейтральной реакции на лакмус промывных вод.

Промытый фильтр с осадком переносят в колбу, в которой проводилось осаждение, и приливают 0,1 моль/дм^3 раствора гидроокиси натрия в объеме, достаточном для растворения осадка. Осадок растворяют при помешивании, стеклянной палочкой измельчают фильтр, добавляют 20 см^3 прокипяченной холодной дистиллированной воды, 0,5 см^3 фенолфталеина и оттитровывают избыток щелочи 0,05 моль/дм^3 раствором серной кислоты.

5.4 Обработка результатов

Массовую долю фосфора X_2, %, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{(VK_1 - V_1K_2) \cdot V_2 \cdot 100 \cdot 0{,}0001348}{m \cdot 25}, \qquad (7)$$

где V — объем раствора гидроокиси натрия 0,1 моль/дм^3, добавленный для растворения осадка, см^3;

K_1 — коэффициент пересчета на раствор гидроокиси натрия точной концентрации 0,1 моль/дм^3;

V_1 — объем раствора серной кислоты концентрацией 0,05 моль/дм^3, израсходованный на титрование избытка щелочи, см^3;

K_2 — коэффициент пересчета на раствор серной кислоты точной концентрации 0,05 моль/дм^3;

V_2 — конечный объем раствора минерализованной пробы, см^3;

100 — коэффициент пересчета в проценты;

0,0001348 — количество фосфора, соответствующее 1 см³ раствора концентрацией 0,1 моль/дм³ гидроокиси натрия, г;

m — масса навески, г;

25 — объем испытуемого раствора, взятый для определения, см³.

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных определений. Результаты вычисляют до третьего десятичного знака и округляют до второго десятичного знака.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений при доверительной вероятности P=0,95 не должны превышать:

$$d = 0{,}05 \text{ абс. } \% \quad (8)$$

- между результатами, полученными в разных лабораториях,

$$D = 0{,}10 \text{ абс. } \%. \quad (9)$$

Предельная погрешность результата анализа при односторонней доверительной вероятности $\overline{P} = 0{,}95$ не должна превышать

$$\Delta_{\Sigma} = 0{,}06 \text{ абс. } \%. \quad (10)$$

Допускается проведение анализов без параллельных определений при наличии в партии испытуемых проб стандартных образцов (СО), если разница между воспроизведенной и аттестованной в СО массовой долей фосфора не превышает $\overline{D}$

$$D = 0{,}07 \text{ абс. } \%, \quad (11)$$

где $\overline{D}$ — допускаемое отклонение среднего результата анализа СО от его аттестованного значения, указанного в свидетельстве, абс. %.

При обязательном проведении выборочного статистического контроля сходимости параллельных определений за результат испытания принимают результат единичного определения.

Контрольные анализы образцов испытуемой пробы и анализы СО проводят в двух параллельных определениях.

6 Требования техники безопасности

6.1 Все работы, связанные с озолением растительного материала, хранением и подготовкой растворов кислот и других ядовитых и огнеопасных веществ, следует проводить в вытяжном шкафу. Необходимо строго соблюдать требования техники безопасности при работе на электроприборах.

МКС 65.120.19 С19 ОКСТУ 9709, 9209

Ключевые слова: корма, озоление, фосфор, фотоэлектроколориметр, растворы сравнения, стандартный образец, график, титрование

gost.e-ecolog.ru