МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

КОРМА РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Методы определения марганца

ГОСТ 27997—88

Vegetable feeds.
Methods for determination of manganese

ОКСТУ 9709

Дата введения 01.01.90

Настоящий стандарт распространяется на корма растительного происхождения и устанавливает атомно-абсорбционный и фотометрические методы определения в них массовой доли марганца.

1. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб — по ГОСТ 1721, ГОСТ 1722, ГОСТ 7194, ГОСТ 13586.3, ГОСТ 13979.0, ГОСТ 27262.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Метод основан на сравнении поглощения резонансного излучения свободными атомами марганца, образующимися в пламени при введении в него растворов золы кормов и растворов сравнения с известной концентрацией марганца. При использовании пламени воздух-пропан-бутан влияние сопутствующих элементов устраняют, вводя в растворы избыток стронция.

2.1. Аппаратура, материалы и реактивы

2.1.1. Для подготовки проб к испытанию и их минерализации применяют:

измельчитель проб растений ИПР-2, соломорезку ИСР-1;

сушилку проб кормов СК-1 или шкаф сушильный лабораторный с погрешностью поддержания температуры не более 5 °С;

мельницу лабораторную МРП-2;

сито с круглыми отверстиями диаметром 1 мм, изготовленное из стали или алюминия;

ступку фарфоровую с пестиком;

весы лабораторные 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104*;

печь муфельную, обеспечивающую поддержание температуры 525 °С с погрешностью не более 25 °С;

щипцы для тиглей муфельные;

баню водяную;

стеклянные или пластмассовые банки вместимостью 250 см^3 с плотно закрывающимися пробками или крышками;

тигли фарфоровые низкие № 4 по ГОСТ 9147;

стекла часовые диаметром 5 см;

палочки стеклянные оплавленные;

воронки стеклянные лабораторные диаметром 36—56 мм по ГОСТ 25336;

пробирки градуированные со шлифом вместимостью 20 см^3 по ГОСТ 25336;

штатив для пробирок;

бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 см^3 или дозаторы агрессивных жидкостей вместимостью 2 и 5 см^3 с погрешностью дозирования не более 2 %, выполненные из материалов, не загрязняющих раствор марганцем;

кислоту соляную по ГОСТ 3118, х.ч., разбавленную дистиллированной водой 1:1 и 1:10 по объему;

воду дистиллированную по ГОСТ 6709.

* С 1 июля 2002 г. вводится в действие ГОСТ 24104—2001 (здесь и далее).

Издание официальное Перепечатка воспрещена

gost.e-ecolog.ru

2.1.2. Для определения марганца в растворе золы применяют:

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104;

атомно-абсорбционный спектрометр С-302,С-112 или С-115;

лампу с полым катодом для определения марганца ЛСП-1 или ЛТ-2;

компрессор воздушный мембранный производительностью не менее 20 $дм^3$/мин при давлении не менее 300 кПа;

ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457 или пропан-бутан бытовой в баллоне;

колбы мерные с пришлифованными пробками 2-го класса точности вместимостью 50, 100 и 1000 $см^3$ по ГОСТ 1770;

пробирки со шлифом вместимостью 10—20 $см^3$ по ГОСТ 25336;

пипетку 2-го класса точности вместимостью 5 $см^3$ или дозатор той же вместимости с погрешностью дозирования не более 1 %, выполненный из материалов, не загрязняющих раствор марганцем;

бюретку с краном 2-го класса точности вместимостью 50 $см^3$ или дозатор вместимостью 5 $см^3$ с погрешностью дозирования не более 1 %, выполненный из материалов, не загрязняющих раствор марганцем;

бюретку с краном 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$ и пипетку градуированную 2-го класса точности вместимостью 10 $см^3$;

стакан из термостойкого стекла по ГОСТ 25336 вместимостью 1000 $см^3$;

кислоту соляную по ГОСТ 3118, х.ч., разбавленную дистиллированной водой 1:40 по объему;

кислоту серную по ГОСТ 4204, х.ч., разбавленную дистиллированной водой 1:4 по объему;

натрий сернистокислый по ГОСТ 195, ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %;

калий марганцовокислый, стандарт-титр c ($^1/_5$ $KMnO_4$) = 0,1 моль/$дм^3$ (0,1 н.);

стронций хлористый 6-водный по ГОСТ 4140, ч.д.а.;

воду дистиллированную по ГОСТ 6709.

Примечание. Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду и другие средства измерения, имеющие такие же или лучшие метрологические характеристики.

2.2. Подготовка к испытанию

2.2.1. *Подготовка проб к испытанию*

Среднюю пробу сена, силоса, сенажа, соломы, зеленых кормов измельчают на отрезки длиной 1—3 см; корнеплоды разрезают на пластинки (ломтики) толщиной до 0,8 см. Методом квартования выделяют часть средней пробы, масса которой после высушивания должна быть не менее 100 г. Высушивание проб проводят в сушильном шкафу при температуре 60—65 °С до воздушно-сухого состояния.

После высушивания 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.

Подготовленные для испытания пробы хранят в стеклянной или пластмассовой банке с крышкой в сухом месте.

2.2.2. *Приготовление раствора марганца массовой концентрации 1,1 мг/$см^3$ (раствор А)*

Содержимое одной ампулы стандарт-титра для приготовления раствора марганцовокислого калия помещают в стакан из термостойкого стекла вместимостью 1000 $см^3$, приливают примерно 500 $см^3$ дистиллированной воды и 50 $см^3$ разбавленной 1:4 серной кислоты.

Раствор нагревают до температуры 40—50 °С, перемешивают стеклянной палочкой до растворения навески и обесцвечивают, прибавляя небольшими порциями раствор сернистокислого натрия. Обесцвеченный раствор кипятят до исчезновения запаха сернистого газа. Полученный раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, доводят объем раствора дистиллированной водой до метки и перемешивают. Раствор хранят не более 1 года. В случае образования осадка раствор заменяют свежеприготовленным.

2.2.3. *Приготовление раствора марганца массовой концентрации 200 мкг/$см^3$ (раствор Б)*

В мерную колбу вместимостью 50 $см^3$ с помощью градуированной пипетки помещают 9,1 $см^3$ раствора А, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:40, и перемешивают. Раствор хранят не более 3 мес. Допускается приготовление смешанного раствора марганца, меди, цинка, железа.

2.2.4. *Приготовление растворов сравнения*

В мерные колбы вместимостью 100 $см^3$ из бюретки вместимостью 10 $см^3$ наливают указанные в таблице объемы раствора Б, доводят до меток соляной кислотой, разбавленной 1:40, и тщательно

перемешивают. Растворы сравнения готовят в день проведения испытаний. Допускается приготовление смешанных растворов марганца, меди, цинка, железа.

Номер раствора сравнения	Объем раствора Б, $см^3$	Массовая концентрация марганца в растворе сравнения, $мкг/см^3$	Массовая концентрация марганца в растворе сравнения в пересчете на массовую долю в растительном материале, млн—1 (мг/кг)
1	0	0	0
2	1	2	20
3	2	4	40
4	5	10	100
5	10	20	200

2.2.5. *Приготовление раствора хлористого стронция*

30,4 г 6-водного хлористого стронция растворяют примерно в 500 $см^3$ дистиллированной воды, приливают 82 $см^3$ концентрированной соляной кислоты, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 $дм^3$ и тщательно перемешивают. Раствор содержит 10 г стронция в 1 $дм^3$.

2.3. Проведение испытания

2.3.1. *Озоление растительного материала и растворение золы*

В тигле взвешивают с погрешностью не более 0,02 г навеску испытуемой пробы, подготовленной по п. 2.2.1, массой 2 г. Тигель помещают в холодную муфельную печь и повышают температуру до 250—300 °С. После прекращения выделения дыма температуру печи поднимают до (525±25) °С и ведут прокаливание в течение трех часов. Затем тигель охлаждают, золу смачивают несколькими каплями дистиллированной воды и из бюретки или дозатором приливают 2 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Тигель помещают на кипящую водяную баню и упаривают кислоту до влажных солей. Из бюретки или дозатором приливают в тигель 5 $см^3$ соляной кислоты, разбавленной 1:10, накрывают часовым стеклом и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Раствор золы, не фильтруя, с помощью палочки переносят через воронку в пробирку, установленную в штативе. Тигель, палочку и воронку тщательно обмывают дистиллированной водой, доводят раствор дистиллированной водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться. Пробу для анализа берут, не взмучивая осадка.

Допускается отделение раствора золы от нерастворившегося остатка фильтрованием через бумажный фильтр.

Одновременно ставят в трех повторениях контрольный опыт, проводя его через все стадии анализа, исключая взятие навески испытуемой пробы.

2.3.2. *Определение марганца в растворе золы*

2.3.2.1. Определение марганца в растворе золы проводят по аналитической линии 279,5 нм, используя для атомизации пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух. Пламя окислительное (прозрачное, голубое). Ширину щели монохроматора, расход газов, ток, питающий лампу с полым катодом, устанавливают в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к прибору и лампе. При установке горелки относительно просвечивающего луча добиваются максимальных значений поглощения для растворов сравнения.

2.3.2.2. При использовании пламени ацетилен-воздух при стабилизировавшемся режиме работы прибора в пламя вводят первый раствор сравнения, не содержащий марганец, и устанавливают начало отсчета (нулевое значение оптической плотности, концентрации или 100 % пропускания). Затем вводят в пламя остальные растворы сравнения в порядке возрастания в них концентрации марганца и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора.

Отградуировав прибор по растворам сравнения, вводят в пламя растворы золы и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора. Одновременно проводят контрольный опыт. Через каждые десять измерений в пламя вводят первый и третий растворы сравнения для проверки градуировочной характеристики прибора. Если при проверке обнаруживаются отклонения показаний прибора, вызывающие погрешность измерений более чем на 3 % отн., градуировку прибора корректируют или повторяют и последние десять растворов золы анализируют снова.

Если показание измерительного прибора для раствора золы превышает показание для пятого раствора сравнения, раствор золы разбавляют соляной кислотой, разбавленной 1:40, и анализ повторяют. При таком же разбавлении повторяют и контрольный опыт.

2.3.2.3. При использовании пламени пропан-бутан-воздух из растворов сравнения и растворов золы пипеткой или дозатором берут пробы по 5 $см^3$ и помещают в пробирки. Первый и третий

растворы сравнения, необходимые для периодической проверки градуировочной характеристики прибора, берут каждый в 2—3 пробирки. Из бюретки или дозатором приливают по 5 см^3 раствора хлористого стронция и перемешивают.

Градуировку прибора по растворам сравнения, разбавленным раствором хлористого стронция, и анализ растворов золы, разбавленных этим же раствором, проводят по п. 2.3.2.2.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. По данным, полученным для растворов сравнения, строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают массовые концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в растительном материале в млн$^{-1}$, указанные в таблице, а по оси ординат — соответствующие им показания измерительного прибора. По градуировочному графику находят массовые концентрации марганца в анализируемых растворах в пересчете на массовые доли в растительном материале в млн$^{-1}$.

2.4.2. Массовую долю марганца в воздушно-сухом растительном материале (X), млн$^{-1}$, вычисляют по формуле

$$X = K\,(C - \overline{C}_1), \tag{1}$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление анализируемого раствора; при анализе неразбавленных растворов K=1, разбавленных в 2 раза — 2 и т.д.;

C — массовая концентрация марганца в растворе золы в пересчете на массовую долю марганца в растительном материале, млн$^{-1}$;

$\overline{C}_1$ — среднее арифметическое значение массовой концентрации марганца, полученных в контрольном опыте, в пересчете на массовую долю в растительном материале, млн$^{-1}$.

Значение результата контрольного опыта не должно превышать $^1/_3$ массовой доли марганца в растительном материале.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результат вычисляют до первого десятичного знака и округляют до целого числа.

Допускается проведение анализа без параллельных определений при наличии в партии испытуемых проб стандартных образцов (СО). За результат испытания принимают результат единичного определения, если разница между воспроизведенным и аттестованным в СО содержанием определяемого элемента не превышает 0,7 D. В этом случае обязателен выборочный статистический контроль сходимости параллельных определений.

Контрольные анализы проводят в двух параллельных определениях.

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

$$d_{абс} = 0{,}10\,\overline{X} + 5{,}60; \tag{2}$$

$$D_{абс} = 0{,}27\,\overline{\overline{X}} + 5{,}38, \tag{3}$$

где $\overline{X}$ — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, млн$^{-1}$;

$\overline{\overline{X}}$ — среднее арифметическое результатов двух испытаний, выполненных в разных условиях, млн$^{-1}$.

Предельную погрешность результата анализа (Δ_Σ), млн$^{-1}$, при односторонней доверительной вероятности P = 0,95 вычисляют по формуле

$$\Delta_\Sigma = 0{,}16\,\overline{X} + 3{,}15, \tag{4}$$

где $\overline{X}$ — массовая доля марганца, млн$^{-1}$ (результат единичного определения или среднее арифметическое результатов двух параллельных определений).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ ПЕРИОДАТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА

Метод основан на окислении марганца периодатом до окрашенного перманганата-иона и сравнении оптических плотностей анализируемых растворов и растворов сравнения с известной концентрацией марганца.

3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

3.1.1. Подготовка проб к испытанию и их минерализации — по п. 2.1.1.

3.1.2. Для определения марганца в растворе золы применяют:

фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий работать в интервале длин волн 520—540 нм;

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104;

плитку электрическую с закрытой спиралью;

баню водяную;

штатив для пробирок;

стаканы из термостойкого стекла вместимостью 50 и 1000 см^3 по ГОСТ 25336;

пробирки градуированные со шлифом вместимостью 25 см^3 по ГОСТ 25336;

колбы мерные с пришлифованными пробками 2-го класса точности вместимостью 50, 100 и 1000 см^3 по ГОСТ 1770;

пипетку 2-го класса точности вместимостью 5 см^3 или дозатор той же вместимости с погрешностью дозирования не более 1 %, изготовленный из материала, не загрязняющего раствор марганцем;

пипетку 2-го класса точности вместимостью 5 см^3 с резиновой грушей или дозатор агрессивных жидкостей той же вместимости с погрешностью дозирования не более 2 %, изготовленный из материалов, не загрязняющих раствор марганцем;

бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 и 100 см^3 или дозаторы вместимостью 5 и 20 см^3 с погрешностью дозирования не более 1 %, изготовленные из материала, не загрязняющего раствор марганцем;

бюретку с краном 2-го класса точности вместимостью 10 см^3 и пипетку градуированную 2-го класса точности вместимостью 10 см^3;

кислоту серную по ГОСТ 4204, х.ч., разбавленную дистиллированной водой 1:4 по объему;

натрий сернистокислый по ГОСТ 195, ч.д.а., раствор с массовой долей 10 %;

калий марганцовокислый, стандарт-титр c ($^1/_5$ $KMnO_4$) = 0,1 моль/дм^3 (0,1 н.);

кислоту азотную по ГОСТ 4461, х.ч.;

кислоту ортофосфорную по ГОСТ 6552, ч.д.а., разбавленную дистиллированной водой 1:10 по объему;

натрий йоднокислый (периодат натрия), ч., или калий йоднокислый (периодат калия), ч.д.а.;

воду дистиллированную по ГОСТ 6709.

Примечание. Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду и другие средства измерения, имеющие такие же или лучшие метрологические характеристики.

3.2. Подготовка к испытанию

3.2.1. Подготовка проб к испытанию — по п. 2.2.1.

3.2.2. *Приготовление раствора йоднокислого натрия или йоднокислого калия*

2,0 г реактива растворяют в 100 см^3 фосфорной кислоты, разбавленной 1:10. Раствор готовят в день проведения анализа.

3.2.3. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 1,1 мг/см^3 (раствор А) — по п. 2.2.2.

3.2.4. Приготовление раствора марганца массовой концентрации 20 мкг/см^3 (раствор Б) — по п. 2.2.3.

3.2.5. Приготовление растворов сравнения — по п. 2.2.4.

3.3. Проведение испытания

3.3.1. Озоление растительного материала и растворение золы — по п. 2.3.1.

3.3.2. *Определение марганца в растворе золы*

Из растворов золы пипеткой или дозатором берут пробы по 5 см^3, помещают в стаканы из термостойкого стекла, пипеткой с грушей или дозатором приливают по 5 см^3 концентрированной азотной кислоты и осторожно упаривают на плитке. К остаткам приливают по 5 см^3 азотной кислоты и упаривают досуха. Обработку остатков азотной кислотой повторяют три раза. Затем к сухим остаткам из бюретки или дозатором приливают по 20 см^3 фосфорной кислоты, разбавленной 1:10, нагревают на плитке до полного растворения остатков, из бюретки или дозатором приливают по 5 см^3 раствора йоднокислого натрия (калия), перемешивают круговым движением и сливают в градуированные пробирки вместимостью 25 см^3, установленные в штативе.

Одновременно в пять пробирок с помощью пипетки или дозатора помещают по 5 см^3 растворов сравнения, из бюретки или дозатором приливают по 5 см^3 раствора йоднокислого натрия (калия), доводят до меток фосфорной кислотой, разбавленной 1:10, перемешивают и устанавливают в штатив. Штатив с пробирками помещают в кипящую водяную баню и выдерживают в ней в течение 30 мин.

Растворы охлаждают, доводят до меток дистиллированной водой и перемешивают. Оптическую плотность растворов измеряют в кювете с толщиной просвечиваемого слоя 50 мм относительно первого раствора сравнения, не содержащего марганец, при длине волны 536 нм или используя светофильтр с максимумом светопропускания в области 520—540 нм. Одновременно проводят контрольный опыт.

Если значение оптической плотности анализируемого раствора превышает значение оптической плотности пятого раствора сравнения, раствор золы разбавляют соляной кислотой, разбавленной 1:40, и повторяют описанные выше операции в том же порядке. При таком же разбавлении повторяют и контрольный опыт.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. По результатам фотометрирования растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации марганца в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в растительном материале в млн$^{-1}$, указанные в таблице, а по оси ординат — соответствующие им значения оптической плотности. По градуировочному графику находят массовые концентрации марганца в анализируемых растворах в пересчете на массовые доли в растительном материале в млн$^{-1}$.

3.4.2. Массовую долю марганца в воздушно-сухом растительном материале вычисляют по п. 2.4.2.

3.4.3. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений ($d'_{абс}$) и между результатами, полученными в разных условиях ($D'_{абс}$), при доверительной вероятности $P = 0{,}95$ не должны превышать следующих значений:

$$d'_{абс} = 0{,}08\,\overline{X}' + 1{,}57; \tag{5}$$

$$D'_{абс} = 0{,}34\,\overline{\overline{X}}' + 4{,}93, \tag{6}$$

где $\overline{X}'$ — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, млн$^{-1}$;

$\overline{\overline{X}}'$ — среднее арифметическое результатов двух испытаний, выполненных в разных условиях, млн$^{-1}$.

Предельную погрешность результата анализа (Δ'_{Σ}), млн$^{-1}$, при односторонней доверительной вероятности $P = 0{,}95$ вычисляют по формуле

$$\Delta'_{\Sigma} = 0{,}20\,\overline{X}' + 2{,}89, \tag{7}$$

где $\overline{X}'$ — массовая доля марганца, млн$^{-1}$ (результат единичного определения или среднее арифметическое результатов двух параллельных определений).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Государственным агропромышленным комитетом СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

С.Г. Самохвалов, канд. с.-х. наук (руководитель темы); **Н.А. Чеботарева,** канд. биол. наук; **Г.И. Горшкова; В.А. Чуйков,** канд. биол. наук; **Х.К. Худякова,** канд. биол. наук

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.12.88 № 4538

3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 195—77	2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 1721—85	1
ГОСТ 1722—85	1
ГОСТ 1770—74	2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 3118—77	2.1.1; 2.1.2
ГОСТ 4140—74	2.1.2
ГОСТ 4204—77	2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 4461—77	3.1.2
ГОСТ 5457—75	2.1.2
ГОСТ 6552—80	3.1.2
ГОСТ 6709—72	2.1.1; 2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 7194—81	1
ГОСТ 9147—80	2.1.1
ГОСТ 13586.3—83	1
ГОСТ 13979.0—86	1
ГОСТ 24104—88	2.1.1; 2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 25336—82	2.1.1; 2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 27262—87	1

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ

gost.e-ecolog.ru