МЕЖГОСУДАРТСВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 13466-1— 2013

УДОБРЕНИЯ

Определение содержания воды (методы Карла Фишера)

Часть 1

МЕТАНОЛ КАК ЭКСТРАГИРУЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО

(EN 13466-1:2001, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2013

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

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

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык стандарта, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Межгосударственным техническим комитетом по стандартизации МТК 527 «Химия»

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 44-2013 от 14 ноября 2013 г.)

За принятие проголосовали:

Краткое наименование страны по МК (ИСО 3166) 004–97	Код страны по МК (ИСО 3166) 004– 97	Сокращенное наименование национального органа по стандартизации
Армения	AM	Минторгэкономразвития
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Российская Федерация	RU	Росстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 13466-1:2001 Fertilizers — Determination of water content (Karl Fischer methods) — Part 1: Methanol as extracting medium (Удобрения. Определение содержания воды (методы Карла Фишера). Часть 1. Метанол как экстрагирующее вещество).

Европейский стандарт разработан Европейским комитетом по стандартизации CEN/TC 260 «Удобрения и известковые материалы».

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры европейского стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, международный стандарт, на который дана ссылка, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам приведены в дополнительном приложении Д.А.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 ноября 2013 г. № 736-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 13466-1—2013 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2015 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация о введении в действие (прекращении действия) настоящего стандарта публикуется в ежемесячно издаваемом указателе «Национальные стандарты».

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра или отмены настоящего стандарта соответствующая информация будет опубликована в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты»

© Стандартинформ, 2013

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

Содержание

1 Область применения
2 Нормативные ссылки
3 Сущность метода
4 Реактивы
5 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы
6 Установка и проверка титратора Карла Фишера
7 Отбор проб
8 Проведение анализа
9 Обработка результатов
10 Прецизионность
11 Протокол испытания
Библиография
Приложение Д.А (справочное) Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам

Введение

Содержание воды в удобрениях оказывает значительное влияние на их качество и специфику хранения и обращения.

Вода может быть представлена в нескольких формах: свободная вода, связанная вода и кристаллизованная вода. Часто определение этих форм имеет большое значение. Гравиметрические методы определения воды по EN 12048 и EN 12049 имеют только ограниченную область применения.

Метод Карла Фишера применим к большому количеству удобрений. Однако существуют несколько вариантов основного метода определения, можно использовать реактивы Карла Фишера разного состава, разные растворители, доступные на рынке. В настоящем стандарте для разделения различных форм воды, присутствующей в удобрениях, в качестве экстрагирующих веществ используют метанол и 2-пропанол.

Серия стандартов EN 13466 «Удобрения. Определение содержания воды (методы Карла Фишера)» включает в себя два стандарта:

- Часть 1: Метанол как экстрагирующее вещество;

- Часть 2: 2-Пропанол как экстрагирующее вещество.

Примером различия применения метанола и 2-пропанола в качестве экстрагирующего вещества является то, что метанол дает результат, являющийся комбинацией свободной воды и воды, экстрагированной из кристаллизованной формы, при наличии следующих компонентов удобрений: тетрагидрата нитрата кальция ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$); дигидрата гидрофосфата кальция ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$); дигидрата сульфата кальция (гипса, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$); полугидрата сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$); гептагидрата сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$); гидратированного калия хлорида магний сульфата (1/1/2,75, каинита, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2{,}75H_2O$); гексагидрата калий-магний сульфата (шенита, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$); тетрагидрата

калий-магний сульфата (леонита, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$); моногидрата калий-кальций сульфата (сингенита, $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$); гексагидрата калий-магний хлорида (карналлита, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$); гексагидрата нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Экстракция 2-пропанолом дает результат, являющийся комбинацией свободной воды и воды, экстрагированной из кристаллизованной формы, при наличии следующих компонентов удобрений: тетрагидрата нитрата кальция ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$); гептагидрата сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$); гексагидрата калий-магний хлорида (карналлита, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$); гексагидрата нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

УДОБРЕНИЯ
Определение содержания воды (методы Карла Фишера)
Часть 1
МЕТАНОЛ КАК ЭКСТРАГИРУЮЩЕЕ ВЕЩЕСТВО

Fertilizers. Determination of water content (Karl Fischer methods).
Part 1. Methanol as extracting medium

Дата введения – 2015-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает титриметрический метод Карла Фишера (KFM) определения содержания воды в удобрениях, основанный на использовании метанола в качестве экстрагирующего вещества.

Метод применим ко всем твердым минеральным удобрениям. Результат (KFM-вода) включает свободную воду и экстрагированную воду кристаллической формы при следующих компонентах удобрений: тетрагидрат нитрата кальция ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$); дигидрат гидрофосфата кальция ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$); дигидрат сульфата кальция (гипс, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$); полугидрат сульфата кальция ($CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O$); гептагидрат сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$); гидратированный калий хлорид магний сульфат (1/1/2,75, каинит, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 2.75H_2O$); гексагидрат калий-магний сульфата (шенит, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$); тетрагидрат калий-магний сульфата (леонит, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 4H_2O$); моногидрат калий-кальций сульфата (сингенит, $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$); гексагидрат калий-магний хлорида (карналлит, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$); гексагидрат нитрата магния ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$).

Издание официальное

Раствор оксидов и гидроксидов металлов в метаноле и пиридине оказывает влияние, которое может быть скорректировано, если их содержание известно.

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходим следующий ссылочный документ. Для недатированной ссылки применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения).

EN 1482 Sampling of solid fertilizers and liming materials (Отбор проб твердых удобрений и известковых материалов) [1)]

3 Сущность метода

Экстрагируют воду из удобрения метанолом и титруют воду реактивом Карла Фишера, предварительно стандартизованным путем титрования известной массы воды.

4 Реактивы

4.1 Основные требования

Используют только реактивы квалификации не ниже ч.д.а.

4.2 Метанол, содержащий воду в массовой концентрации не более 500 мг/дм^3 воды.

4.3 Реактив Карла Фишера с титром от 1 до 5 мг воды на кубический сантиметр реактива (таблицы 1 и 2).

[1)] Действуют EN 1482-1 Fertilizers and liming materials — Sampling and sample preparation — Part 1: Sampling (Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка образцов. Часть 1. Отбор проб) и EN 1482-2 Fertilizers and liming materials — Sampling and sample preparation — Part 2: Sample preparation (Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка образцов. Часть 2. Подготовка проб).

4.4 Натрия тартрата дигидрат $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ (массовая доля воды – 15,66 %).

Дигидрат тартрата натрия можно хранить в эксикаторе над 60%-ной H_2SO_4. Содержание воды проверяют высушиванием при температуре примерно 150 °С.

5 Средства измерений, вспомогательные устройства и материалы

Обычное лабораторное оборудование и лабораторная посуда, а также:

5.1 Весы точностью взвешивания до 0,0001 г.

5.2 Ступка и пестик.

5.3 Центрифуга, способная работать при частоте 3500 $мин^{-1}$.

5.4 Пробирки для центрифуги диаметром 4,5 см, высотой 10 см с подогнанной резиновой пробкой.

5.5 Диспергатор турбинного типа минимальной частотой вращения – 9500 $мин^{-1}$, который можно вставить в пробирки для центрифуги (5.4), например Ultra Turrax®[2)].

5.6 Титратор Карла Фишера.

Примечание — В продаже существует несколько титраторов для метода Карла Фишера.

6 Установка и проверка титратора Карла Фишера

Установку и проверку работы титратора Карла Фишера проводят в

[2)] Ultra Turrax S25®, оборудованный диспергирующей турбиной S25KR – 18G, является примером имеющегося в продаже оборудования. Информация приведена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является рекомендацией CEN (Европейского комитета по стандартизации).

соответствии с инструкцией по эксплуатации для конкретного используемого титратора.

7 Отбор проб

Отбор проб проводят в соответствии с EN 1482.

8 Проведение анализа

8.1 Установление титра реактива Карла Фишера

Следуя инструкции по эксплуатации титратора, титруют известное количество воды или дигидрата тартрата натрия (4.4), тщательно взвешенное с точностью до 0,0001 г.

Примечания

1 Частота калибровки должна быть адаптирована к частоте анализа.

2 Установленное значение титра заносят вручную или автоматически в титратор.

8.2 Попадание воды

Контроль диффузии воды из воздуха в сосуде для титрования проводят в течение всего определения, следуя инструкции по эксплуатации титратора. Учитывают любой зафиксированный переход воды m_d при записи результатов.

8.3 Определение

8.3.1 Общие положения

Если удобрения диспергируют в метаноле (4.2), экстракцию и титрование можно провести в сосуде для титрования (8.3.2). В другом случае необходим

отдельный этап экстракции (8.3.3).

Карбамид, нитрат аммония и CAN (кальций-аммоний нитрат), как правило, диспергируют в метаноле.

8.3.2 Удобрения, диспергируемые или растворимые в метаноле

8.3.2.1 Подготовка навески для анализа

Быстро измельчают анализируемый образец, подготовленный в соответствии с разделом 7, и сразу же взвешивают навеску для анализа (таблица 1) с точностью до 0,0001 г.

Примечание – Такие продукты, как карбамид и нитрат аммония, которые полностью растворимы в метаноле, не следует измельчать.

Таблица 1 — Масса навески для анализа для удобрений, диспергируемых или растворимых в метаноле

Предполагаемое содержание (массовая доля) воды, %	Масса навески для анализа, г	
	Титр реактива Карла Фишера 5 мг/см^3	Титр реактива Карла Фишера 2 мг/см^3
До 5	1	1
От 5 до 20 включ.	0,5	0,2
Св. 20 до 50	0,2	—

8.3.2.2 Титрование

Вводят 20 см^3 метанола (4.2) в реакционный сосуд титратора Карла Фишера (5.6).

Переносят взвешенную навеску для анализа (8.3.2.1) непосредственно в реакционный сосуд титратора (5.6). Начинают перемешивание и обеспечивают полное диспергирование частиц удобрения. Титруют реактивом Карла Фишера

(4.3) до достижения точки эквивалентности, следуя инструкции по эксплуатации титратора. Записывают массу воды m_s в миллиграммах, показываемую титратором. Настраивают время задержки титратора в соответствии с размером частиц диспергированного удобрения в соответствии с инструкцией по эксплуатации используемого титратора.

8.3.3 Удобрения, не диспергируемые в метаноле

8.3.3.1 Подготовка навески для анализа

Взвешивают навеску анализируемого образца в соответствии с разделом 7 и таблицей 2 с точностью до 0,0001 г непосредственно в пробирке для центрифуги (5.4), предварительно высушенной и взвешенной.

Таблица 2 — Масса навески для анализа удобрений, не диспергируемых в метаноле

Предполагаемое содержание (массовая доля) воды, %	Масса навески для анализа, г	
	Титр реактива Карла Фишера 5 мг/см^3	Титр реактива Карла Фишера 2 мг/см^3
До 5	5	5
От 5 до 20 включ.	1	1
Св. 20 до 50	—	1

8.3.3.2 Экстрагирование

Добавляют градуированной пипеткой 25 см^3 метанола (4.2) в навеску в пробирке для центрифуги. Вставляют диспергатор (5.5) так, чтобы расстояние от любой части диспергирующей насадки до внутренней поверхности пробирки для центрифуги было больше размера частиц удобрения.

Помещают диспергирующую насадку вблизи поверхности слоя удобрения. Диспергируют в течение 60 с при комнатной температуре и частоте не менее чем

9500 мин$^{-1}$.

Убеждаются, что температура во время диспергирования-экстракции не превышает 40 °С, а в случае удобрения, содержащего сульфат магния, — 25 °С.

Повторяют диспергирование еще в течение 60 с, если удобрение не было полностью диспергировано при первой процедуре. Повторяют экстракцию, если диспергирование все еще не завершено.

Примечание – Диспергирование можно контролировать на слух: высота звука турбин изменяется, когда заканчивается диспергирование.

8.3.3.3 Разделение

Вынимают диспергатор из пробирки для центрифуги и закрывают пробирку резиновой пробкой. Центрифугируют пробирку в течение 5 мин. Повторяют центрифугирование еще в течение 5 мин, если поверхностный слой жидкости непрозрачный.

8.3.3.4 Титрование

Вносят 5,0 см^3 прозрачного раствора (8.3.3.3) в реакционный сосуд титратора Карла Фишера (5.6). Начинают перемешивание. Титруют реактивом Карла Фишера (4.3) до достижения точки эквивалентности, следуя инструкции для титратора. Записывают массу воды m_s, показываемую титратором, в миллиграммах.

8.4 Холостой опыт

Проводят холостой опыт в соответствии с методикой, указанной в 8.3, исключая навеску для анализа. Записывают массу m_b. Холостой опыт должен быть адаптирован к той методике, которая указана в 8.3.2 или 8.3.3, какая бы не была использована.

8.5 Повторение анализа

Повторяют определение по 8.3, используя вторую навеску для анализа того же анализируемого образца. После использования диспергирующая насадка должна быть промыта и высушена.

8.6 Альтернативная методика для серии образцов

8.6.1 Если необходимо провести серийный анализ нескольких образцов, можно использовать альтернативную методику при условии, что в реакционный сосуд титратора может вместиться достаточное количество метанола для анализа всех образцов и далее необходимое количество реактива Карла Фишера. Методика описана в 8.6.2 – 8.6.8.

8.6.2 Проверяют диффузию воды, как описано в 8.2.

8.6.3 Вводят от 20 до 40 $см^3$ метанола (4.2).

8.6.4 Добавляют реактив Карла Фишера до достижения точки эквивалентности. Сбрасывают показания титратора на ноль.

8.6.5 Вводят точно взвешенную навеску для анализа и действуют по 8.3.2 или 8.3.3.

8.6.6 Титруют при перемешивании до точки эквивалентности, записывают показания, сбрасывают показания на ноль и прекращают перемешивание.

8.6.7 Вводят новую навеску для анализа. Повторяют процедуру по 8.6.6.

8.6.8 Проводят холостой опыт по 8.4.

9 Обработка результатов

Массовую долю воды в образце с использованием метанола как экстрагирующей среды w_{KFM}, %, вычисляют по формуле

$$w_{KFM} = \frac{c(m_1 - m_b - m_d)100}{m_t}, \quad (1)$$

где c – постоянный коэффициент (c = 1 для методики 8.3.2 и c = 5 для методики 8.3.3);

m_s – масса воды в образце, определяемая по 8.3, мг;

m_b – масса воды, полученная в холостом опыте (8.4), мг;

m_d – масса воды, определяемая в соответствии с 8.2, мг;

m_t – масса навески для анализа, мг.

В протокол записывают среднее значение двух измерений.

10 Прецизионность

10.1 Межлабораторные испытания

Межлабораторные испытания были проведены в апреле 1997 г. с участием 15 лабораторий и с пятью удобрениями разных составов: нитрат аммония (AN) из двух различных источников, кальций-аммоний нитрат (CAN), NPK удобрения состава 12+12+17+2 и Томасовский Поташ (PK). Для дополнительной информации – см. [1].

10.2 Повторяемость

Расхождение между двумя независимыми результатами испытания, полученными одним оператором с применением одного метода на одном и том же испытуемом материале в одной лаборатории на одном оборудовании за короткий интервал времени, будет превышать предел повторяемости r не более чем в 5 % случаев.

$$r = a + b\,w_{KFM},$$

$$r = 0{,}029 + 0{,}036\,w_{KFM}. \qquad 2)$$

10.3 Воспроизводимость

Расхождение между двумя независимыми результатами испытания, полученными разными операторами с применением одного метода на одном и

том же испытуемом материале в разных лабораториях на разном оборудовании, будет превышать предел воспроизводимости R не более чем в 5 % случаев.

$$R = a + b\, w_{KFM},$$

$$R = 0{,}156 + 0{,}248\, w_{KFM} \qquad (3)$$

11 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) ссылку на настоящий стандарт;

b) полную идентификацию образца;

c) ссылку на использованный метод;

d) метод отбора и подготовки пробы;

e) результат, записанный как массовая доля w_{KFM} воды = x, %;

f) любые отклонения во время определения или подготовки пробы.

Библиография

EN 12048 Solids fertilizers and liming materials — Determination of moisture content — Gravimetric method by drying at (105 ± 2) ^{0}C (ISO 8190:1992 modified) [Удобрения твердые и известковые материалы. Определение содержания влаги. Гравиметрический метод высушиванием при температуре (105 ± 2) ^{0}C (ISO 8190:1992, MOD)]

EN 12049 Solids fertilizers and liming materials — Determination of moisture content — Gravimetric method by drying under reduced pressure (ISO 8189:1992 modified) [Удобрения твердые и известковые материалы. Определение содержания влаги. Гравиметрический метод высушиванием при пониженном давлении (ISO 8189:1992 MOD)]

[1] Document CEN/TC 260 N 385, Supplement on EN 13466-1 and 13466-2 regarding interlaboratory tests to obtain precision data for Karl Fisher methods (Документ CEN/TC 260 N 385, дополнение к EN 13466-1 и EN 13466-2 о межлабораторных испытаниях для получения точных данных для метода Карла Фишера)

Приложение Д.А

(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам

Таблица Д.А.1

Обозначение и наименование ссылочного европейского регионального стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN 1482-1:2007 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 1. Отбор проб	IDT	ГОСТ EN 1482-1—2013 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 1. Отбор проб
EN 1482-2:2007 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб	IDT	ГОСТ EN 1482-2—2013 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб
Примечание – В настоящей таблице использовано следующее условное обозначение степени соответствия стандартов: IDT – идентичные стандарты.		

УДК 54–41:546.212.06:006.354 МКС 65.080 IDT

Ключевые слова: удобрения, определение содержания, методы Карла Фишера, вода, метанол как экстрагирующее вещество

Руководитель организации-разработчика
И.о. директора
ФГУП «ВНИЦСМВ» Д.О. Скобелев

Руководитель разработки
Начальник отдела 120
ФГУП «ВНИЦСМВ» Н.М. Муратова

Ответственный исполнитель
Инженер отдела 120
ФГУП «ВНИЦСМВ» М.И. Саранцева

gost.e-ecolog.ru