МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)

INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ EN 16109— 2014

УДОБРЕНИЯ
Определение ионов комплексообразующих микроэлементов. Идентификация лигносульфонатов

(EN 16109:2011, IDT)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2014

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели, основные принципы и основной 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. Правила 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 от 30 июля 2014 г. № 68-П)

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	Минэкономики Республики Армения
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Казахстан	KZ	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Таджикистан	TJ	Таджикстандарт
Украина	UA	Минэкономразвития
Россия	RU	Росстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт

4 Настоящий стандарт идентичен европейскому региональному стандарту EN 16109-2011 Fertilizers. Determination of complexed micro-nutrient ions in fertilizers — Identification of lignosulfonates (Удобрения. Определение общего содержания микропитательных ионов в удобрениях. Идентификация лигносульфонатов).

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

Европейский региональный стандарт разработан Европейским комитетом по стандартизации CEN/TC260 «Удобрения и известковые материалы»

Перевод с английского языка (en).

Официальные экземпляры европейского регионального стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, на которые даны ссылки, имеются в Федеральном информационном фонде технических регламентов и стандартов.

Степень соответствия – идентичная (IDT)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 22 сентября № 1167-ст межгосударственный стандарт ГОСТ EN 16109–2014 введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 января 2016 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодном информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок – в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующая уведомление будет опубликовано в ежемесячном информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования – на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2014

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

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

УДОБРЕНИЯ
Определение ионов комплексообразующих микроэлементов. Идентификация лигносульфонатов

Fertilizers. Determination of complexed micro-nutrient ions in fertilizers. Identification of lignosulfonates

Дата введения – 2016–01 –01

1 Область распространения

Настоящий стандарт устанавливает два дополнительных метода (A и B) идентификации лигносульфонатов в качестве растворимых комплексообразующих агентов в удобрениях.

Примечание — Лигносульфонаты в качестве комплексообразующих агентов являются природными полимерами, получаемыми как побочный продукт сульфитного способа производства бумаги из древесной массы в бумажной промышленности. Так как это природные полимеры, они обладают сложно определяемой и переменной химической структурой. Это сложная смесь полимерных соединений от небольшого до среднего размера с сульфонатной группой и различной комплексообразующей способностью.

Этот метод применим к удобрениям ЕС, на которых распространяется регламент [1].

2 Нормативные ссылки

Для применения настоящего стандарта необходимы следующие ссылочные документы. Для датированных ссылок применяют только указанное издание ссылочного документа, для недатированных ссылок применяют последнее издание ссылочного документа (включая все его изменения):

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

EN 12944-1:1999 Fertilizers and liming materials and soil improvers – Vocabulary Part 1: General terms (Удобрения и известковые материалы и улучшители почвы. Словарь. Часть 1. Общие термины)

Издание официальное

EN 12944-2:1999 Fertilizers and liming materials and soil improvers – Vocabulary Part 2: Terms relating to fertilizers (Удобрения и известковые материалы и улучшители почвы. Словарь. Часть 2. Термины, относящиеся к удобрениям)

EN ISO 3696 Water for analytical laboratory use — Specification and test methods (ISO 3696:1987) (Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний)

3 Термины и определения

Для целей настоящего стандарта применяют термины и определения, приведенные в EN 12944-1 и EN 12944-2.

4 Отбор и подготовка проб

Отбор проб не является частью метода, установленного в настоящем стандарте. Рекомендуемый метод отбора проб приведен в стандарте [2].

Подготовку проб проводят в соответствии с EN 1482-2.

5 Метод А. Определение содержания фенольного гидроксила и поглощения при длине волны 232,5 нм с целью идентификации лигносульфонатов

5.1 Сущность метода

Метод определения содержания фенольного гидроксила основан на поглощении фенолом в щелочном растворе (феноляте иона) света в ультрафиолетовом диапазоне. Поглощение в щелочном растворе пробы измеряют на фоне кислотного раствора той же пробы. Содержание фенольного гидроксила в пробе рассчитывают из максимума коэффициента молярного поглощения на итоговой кривой и коэффициента молярного поглощения известных соединений, рассчитанного таким же образом.

Определение поглощения при длине воллны 232,5 нм считают методом количественного определения лигносульфанатов при условии отсутствия других органических веществ, поглощающих свет в ультрафиолетовом диапазоне.

Примечание — Для дополнительной информации — см. [3] и [4].

5.2 Оборудование

Обычное лабораторное оборудование, посуда, а также:

5.2.1 Магнитная мешалка.

5.2.2 Весы с точностью измерения 1 мг.

5.2.3 Фильтровальная бумага для качественного анализа с размером пор от 15 до 20 мкм[1)].

5.2.4 pH-метр со стеклянным электродом.

5.2.5 УФ-спектрофотометр с кварцевой кюветой1 см.

5.3 Реактивы

5.3.1 Общие положения

a) Используют реактивы только аналитической степени чистоты.

b) Для приготовления растворов образцов используют воду, соответствующую степени чистоты 2 по EN ISO 3696, без органических загрязнителей.

5.3.2 Раствор соляной кислоты, c(HCl) = 6 моль/л.

5.3.3 Раствор гидроксида натрия, c(NaOH) = 0,1 моль/л.

5.3.4 Сильная катионообменная смола с мелкой сеткой, аналитической степени чистоты[1)].

Стирен/DVB типа: 8 % перекрестных связок, катионит в водородной форме. Функциональные группы — сульфоновая кислота. Номинальная обменная способность — 1,7 ммоль$_c$/мл. Сетка — от 50 до 100.

5.4 Проведение анализа

5.4.1 Подготовка маточного раствора

Взвешивают в стакане вместимостью 100 см^3 от 0,15 до 0,20 г образца с точностью до 1 мг. Добавляют 4 г катионообменной смолы (5.3.4) и примерно 20-25 см^3 воды. В течение 20 мин при помощи магнитной мешалки проводят размешивание для протекания процесса ионного обмена.

Отфильтровывают при помощи фильтровальной бумаги (5.2.3) в мерную колбу вместимостью 250 см^3 для удаления смолы, затем тщательно промывают фильтр. Разбавляют водой до метки (маточный раствор).

5.4.2 Раствор А (кислотный)

[1)] Примером доступной на рынке продукции является фильтровальная бумага Albet 412 или аналогичная. Данная информация представлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением данной продукции со стороны CEN.

Отбирают аликвотную пробу 40 ± 5 см^3 маточного раствора в стакан вместимостью 100 см^3 и при помощи нескольких капель раствора соляной кислоты (5.3.2) устанавливают pH в диапазоне от 2,0 до 2,2. Отбирают пипеткой 5 см^3 раствора с установленным pH в мерную колбу вместимостью 50 см^3 и доводят до метки водой. Итоговая концентрация — от 0,06 до 0,08 г/л.

5.4.3 Раствор B (основный)

Отбирают пипеткой 5 см^3 маточного раствора в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Добавляют 10 см^3 раствора гидроксида натрия (5.3.3) для установления pH выше 11,0. Доводят до метки водой. Итоговая концентрация — от 0,06 до 0,08 г/л. Проверяют значение pH раствора. В случае если pH не выше 11,0, раствор готовят заново с использованием большего количества гидроксида натрия.

5.4.4 Раствор C

Отбирают пипеткой 10 см^3 маточного раствора в стакан вместимостью 100 см^3 и наполняют водой до (60 ± 5) см^3. Устанавливают pH раствора в диапазоне от 4,0 до 5,0 при помощи гидроксида натрия (5.3.3). Переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают (см. 5.4.6).

5.4.5 Измерение содержания фенольного гидроксила

Заполняют обе кюветы спектрофотометра водой. Вводят данные коррекции фона. Снимают спектр в диапазоне от 340 до 220 нм для проверки базовой линии.

Заполняют кювету для пробы раствором B (5.4.3) и кювету сравнения раствором A (5.4.2). Снимают спектр в диапазоне от 340 до 220 нм. Промывают ячейки водой.

5.4.6 Измерение поглощения при длине волны 232,5 нм

Заполняют кювету для пробы раствором C (5.4.4), а кювету для сравнения — водой и определяют поглощение при длине волны 232,5 нм. Для минимизации отклонения инструментальной погрешности от закона Бугера-Ламберта-Бера поглощение конечного раствора должно быть в диапазоне от 0,2 до 0,8. При

[1] Примером доступной на рынке продукции является смола Biorad AG 50 W-X8 (50-100) Cat. No142-1431. Данная информация представлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением данной продукции со стороны CEN

необходимости может быть изменен объем маточного раствора (5.4.1), необходимый для приготовления раствора С (5.4.4).

5.5 Вычисление результатов

5.5.1 Содержание фенольного гидроксила

Строят спектр поглощения. Определяют длину волны и поглощение для пика максимума в диапазоне от 240 до 260 нм и для минимума или с правой стороны или с левой стороны максимумов. Вычитают минимум поглощения от максимальной высоты (ΔAbs_{max}) (рисунок 1).

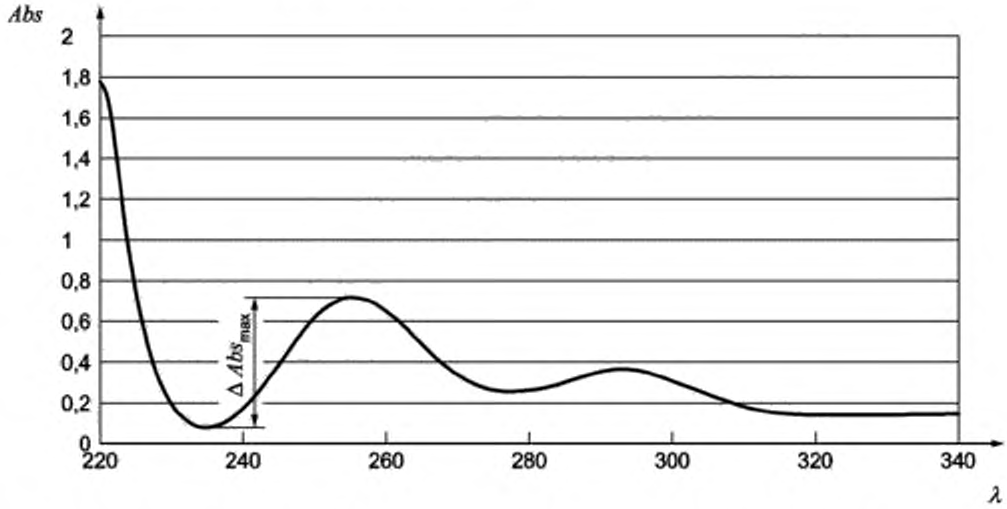

Рисунок 1 — Пример спектра раствора В на фоне раствора А для определения содержания фенольного гидроксила лигносульфонатов, показывающий максимум и минимум (в случае подсчета с левой стороны) поглощения

Рассчитывают содержание фенольного гидроксила w_{ph} в пробе, выраженное через массовую долю в процентах, при помощи значения ΔAbs_{max} пробы и среднего значения $\Delta\varepsilon_{max}$ для веществ сравнения (8867,5 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$) по следующей формуле

$$w_{ph} = \frac{\Delta Abs_{max}}{m} d 17 \cdot \frac{1}{\Delta\varepsilon_{max}} \cdot \frac{100}{1000}; \quad (1)$$

$$d = \frac{50 \cdot 250}{5}, \quad (2)$$

где ΔAbs_{max} — значение полученное вычитанием минимума из максимума поглощения;

m — масса пробы в, г;

d — коэффициент разбавления, включенный в 5.4.1 — 5.4.3;

17 — число, соответствующее молекулярной массе ОН (17 г ОН/моль ОН);

$\Delta\varepsilon_{max}$ — среднее значения молярного поглощения для веществ сравнения (8867,5 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$).

5.5.2 Пересчет поглощения при длине волны 232,5 нм в содержание лигносульфоновой кислоты

Поглощение при длине волны 232,5 нм пересчитывают в содержание лигносульфоновой кислоты w_{ls}, % масс., по следующей формуле

$$w_{ls} = \frac{A_{232,5}d}{mf10}; \quad (3)$$

$$d = \frac{100 \cdot 250}{V}, \quad (4)$$

где $A_{232,5}$ — поглощение, измеренное при длине волны 232,5 нм (5.4.6);

d — коэффициент разбавления, в мл, с учетом разбавлений 5.4.1 и 5.4.4;

m — масса пробы, в г;

f — поглощательная способность лигносульфоновой кислоты, в л/г см, f = 36,5;

V — объем, в мл, использованный для приготовления раствора 5.4.4.

6 Метод В. Определение содержания органической серы для идентификации лигносульфонатов

6.1 Сущность метода

Серу, соединенную с цепочкой лигнина в образцах лигносульфонатов, как правило, называют органической, в то время как остальную серу удобно описывать как неорганическую (свободную серу, примеси бисульфитов, сульфаты, сульфиты, сульфиды, тиосульфаты и тетратионаты).

Метод основан на окислении йодным щелочным раствором неорганической серы до сульфатов и их определение в виде сульфата бария. Оставшиеся соединения окисляют смесью азотной и хлорной кислот для разрушения органических веществ и перехода сульфонатной серы в сульфаты, которые затем определяют в виде сульфата бария.

Примечание — Для дополнительной информации — см. [5].

6.2 Оборудование

Обычное лабораторное оборудование, посуда, а также:

6.2.1 Магнитная мешалка.

6.2.2 Весы с точностью измерения 0,1 мг.

6.2.3 Фильтровальная бумага для качественного анализа с размером пор от 15 до 20 мкм [1)].

6.2.4 Беззольная фильтровальная бумага для количественного анализа, с размером пор 2,5 мкм[2].

6.2.5 Фарфоровые тигли, стойкие к температуре 800 °С. Тигли должны быть прокалены при температуре 800 °С перед использованием.

6.2.6 pH-метр со стеклянным электродом

6.2.7 Водяная баня или другое нагревательное оборудование.

6.2.8 Печь с температурой нагрева (105±1) °С.

6.2.9 Муфельная печь.

6.3 Реактивы

5.3.1 Общие положения

a) Используют реактивы только аналитической степени чистоты.

b) Для приготовления растворов образцов используют воду, соответствующую степени чистоты 2 по EN ISO 3696, без органических загрязнителей.

6.3.2 Раствор гидроксида натрия, массовой доли $w(NaOH) = 10$ %.

6.3.3 Соляная кислота, массовой доли w 36%—38 %.

6.3.4 Раствор соляной кислоты, массовой концентрацией $c(HCl)$ примерно 6 моль/л.

Разбавляют одну часть соляной кислоты (6.3.3) одной частью воды.

6.3.5 Йодид калия.

6.3.6 Йод.

6.3.7 Раствор хлорида бария, массовой доли $w(BaCl_2) = 10$ %.

В случае если необходимый раствор хлорида бария отсутствует в готвом виде, он может быть приготовлен растворением 58,64 г дигидрата хлорида бария $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в воде и разбавлением до 500 см[3].

6.3.8 Азотная кислота, массовой доли w 64 %—66,5 %.

[1)] Примером доступной на рынке продукции является фильтровальная бумага Albet 412 или аналогичная. Данная информация представлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением данной продукции со стороны CEN.

[2)] Примером доступной на рынке продукции является фильтровальная бумага Whatman No. 42 или аналогичная. Данная информация представлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением данной продукции со стороны CEN.

6.3.9 Хлорная кислота, массовой доли w 59 %—62 %.

Предупреждение – Хлорная кислота является окислителем и коррозионным веществом, которое при нагревании может произвести взрыв. Следует изучить паспорт безопасности перед ее использованием. При разложении с участием влаги образец сначала обрабатывают азотной кислотой для разрушения легкоокисляемых веществ. Разложение с использованием хлорной кислоты и другие процедуры при повышенных температурах следует проводить в вытяжных шкафах, спроектированных специально для хлорной кислоты.

6.3.10 Сильная катионообменная смола с мелкой сеткой аналитической степени чистоты[1)]

Стирен/DVB типа: 8 % перекрестных связок, катионит в водородной форме. Функциональные группы — сульфоновая кислота. Номинальная обменная способность — 1,7 ммоль$_c$/мл. Сетка — от 50 до 100.

6.3.11 Раствор нитрата серебра, 5 г/л.

6.4 Выполнение анализа

6.4.1 Приготовление 0,5 моль/л раствора йода I_2

Взвешивают в химическом стакане вместимостью 250 см^3 100 г йодида калия и растворяют в 150 см^3 воды. Взвешивают 31,37 г йода. Добавляют к полученному раствору и растворяют его.

Переносят раствор количественно в мерную колбу из темного стекла с притертой пробкой, добавляют 5 капель раствора соляной кислоты (6.3.4) и доводят до метки водой.

6.4.2 Отделение неорганической серы

Взвешивают в химическом стакане емкостью 100 см^3 1 г пробы с точностью до 1 мг. Добавляют от 40 до 50 см^3 воды. Если проба твердая, ждут окончания растворения.

Добавляют 8 г катионообменной смолы (6.3.10). В течение 20 мин при помощи магнитной мешалки проводят размешивание для обеспечения процесса ионного обмена. Отфильтровывают при помощи фильтровальной бумаги (6.2.3) для удаления смолы, тщательно промывают фильтр. Собирают очищенный фильтрат в колбу Эрленмейера объемом 250 см^3, добавляют 10 см^3 раствора гидроксида натрия (6.3.2) и оставляют при комнатной температуре на 1 ч.

[1)] Примером доступной на рынке продукции является смола Biorad AG 50 W-X8 (50-100) Cat. No142-1431. Данная информация предоставлена для удобства пользователей настоящего стандарта и не является одобрением данной продукции со стороны CEN.

Добавляют 10 см³ раствора йода (6.4.1) и оставляют еще на 30 мин.

Разбавляют раствор до (200 ± 20) см³ водой и устанавливают pH 2 при помощи раствора соляной кислоты (6.3.4).

Нагревают до 95 °С и добавляют 10 см³ раствора хлорида бария (6.3.7). Хорошо размешивают раствор при добавлении хлорида бария и продолжают размешивать еще 2 мин. Оставляют раствор на водяной бане (6.2.7) не менее чем на 2 ч при температуре 90 °С или в нагревательном приборе на ночь при температуре в диапазоне от 50 °С до 60 °С. Данный процесс будет способствовать формированию крупных кристаллов сульфата бария. Затем оставляют стоять при температуре (60 ± 5) °С до достижения прозрачности надосадочной жидкости. Декантируют прозрачную жидкость через беззольную фильтровальную бумагу (6.2.4) и затем переносят осадок на фильтр. Фильтруют раствор снова через эти же самые фильтры, чтобы весь сульфат бария остался на фильтрах. Если в отфильтрованном растворе наблюдается осадок, необходимо снова отфильтровать раствор через эти же самые фильтры до отсутствия сульфата бария в отфильтрованном растворе. Промывают фильтр (200 ± 20) см³ и сливают фильтрат и промывочную воду в химический стакан вместимостью 600 см³.

Примечание — Неорганическая сера может быть определена в данном осадке после озоления аналогично с определением органической серы.

6.4.3 Определение органической серы

Выпаривают фильтрат в химическом стакане до (20 ± 5) см³. Добавляют 10 см³ азотной кислоты (6.3.8) и 10 см³ хлорной кислоты (6.3.9). Накрывают часовым стеклом и нагревают при периодическом перемешивании раствора путем вращения сосуда до появления белых паров хлорной кислоты.

Охлаждают и добавляют 5 см³ соляной кислоты и снова нагревают до появления белых паров.

Охлаждают раствор, затем разбавляют до 200 см³ и устанавливают pH 2 при помощи раствора гидроксида натрия (6.3.2). Кристаллы сульфата бария могут уже присутствовать из-за избытка хлорида бария, добавленного при осаждении неорганической серы.

Осаждают возможные сульфаты в растворе при помощи хлорида бария следующим образом: нагревают до 95 °С и добавляют 10 см³ раствора 10 % хлорида бария. Хорошо размешивают раствор при добавлении хлорида бария и продолжают размешивать дополнительно 2 мин. Оставляют раствор в химическом

стакане, накрытым часовым стеклом, для предотвращения испарения на водяной бане не менее чем на 2 часа при температуре 90 °С или в нагревательном приборе на ночь при температуре в диапазоне от 50 °С до 60 °С для формирования крупных кристаллов сульфата бария. Затем оставляют при температуре (60 ± 5) °С до достижения прозрачности надосадочной жидкости. Декантируют прозрачную жидкость через беззольную фильтровальную бумагу (6.2.4) и затем переносят осадок на фильтр. Фильтруют раствор снова через эти же самые фильтры, чтобы весь сульфат бария остался на фильтрах. Если в отфильтрованном растворе наблюдается осадок, необходимо снова отфильтровать раствор через эти же самые фильтры до отсутствия сульфата бария в отфильтрованном растворе. Промывают фильтр горячей водой до отсутствия в промывочной воде хлоридов. Отсутствие хлоридов можно проверить при помощи раствора нитрата серебра (6.3.11). Помещают фильтровальную бумагу и осадок в фарфоровый тигель (6.2.5), предварительно взвешенный с точностью до 0,1 мг. Высушивают в печи (6.2.8) при 105 °С и затем помещают в муфельную печь (6.2.9). Устанавливают температуру 200 °С. После 15 мин повышают до 250 °С. Ожидают еще 15 мин и затем поднимают температуру до 800 °С. При достижении данной температуры оставляют на 1 ч до полного озоления (6.2.9). Оставляют охлаждаться в эксикаторе и взвешивают до 0,1 мг.

6.5 Вычисления

Рассчитывают содержание серы w_s как массовую долю в процентах, учитывая массу испытуемой пробы и осадок сульфата бария в соответствии со следующей формулой

$$w_s = \frac{m_1 \cdot 0{,}1374}{m_2} 100, \qquad (5)$$

где m_1 — масса $BaSO_4$, в г;

0,1374 — коэффициент $\frac{MWS}{MWBaSO_4}$;

m_2 — масса испытуемой пробы, в г.

7 Оформление результатов

7.1 Относительное содержание фенольного гидроксила

Рассчитывают относительное содержание фенольного гидроксила w_{Rph} в удобрении, выраженное как массовая доля в процентах, по следующей формуле

$$w_{Rph} = \frac{w_{ph}}{w_{la}} 100, \quad (6)$$

где w_{ph} — содержание фенольного гидроксила в %;

w_{la} — содержание лигносульфоновой кислоты в %.

Результат записывают в процентах с одним десятичным знаком.

Значение содержания лигносульфоновой кислоты должно быть среднеарифметическим значением, полученным по 5.5.2, т. к. в методах А и В не используют одинаковые начальные растворы.

Примечание — Процент $w_{ph} \geq 1{,}5$ % был описан для удобрений, содержащих лигносульфонатов.

7.2 Относительное содержание органической серы

Рассчитывают содержание органической серы w_{RS}, выраженное как массовая доля в удобрениях в процентах, по следующей формуле

$$w_{RS} = \frac{w_S}{w_{la}} 100, \quad (7)$$

где w_S — содержание серы, в %;

w_{la} — содержание лигносульфоновой кислоты, в %.

Значение содержания лигносульфоновой кислоты должно быть среднеарифметическим значением, полученным по 5.5.2, так как в методах А и В не используют одинаковые начальные растворы.

Примечание — Процент $w_{ph} \geq 4{,}5$ % был описан для удобрений, содержащих лигносульфонаты.

8 Прецизионность

8.1 Межлабораторное испытание

Первое межлабораторное испытание было проведено в 2008 г. с участием 8 лабораторий и с 3 разными образцами: недоступным на рынке лигносульфонатом цинка, доступным на рынке лигносульфонатом железа и доступным на рынке комплексом питательных микроэлементов, не содержащим лигносульфонаты. Воспроизводимость результатов оказалась низкой, особенно при использовании метода В (содержание органической серы). Второе межлабораторное испытание было проведено в 2009 г. с 8 лабораториями из 4 стран и 3 разными образцами. Образцы были такие же, как и в первом испытании, за исключением лигносульфоната цинка, был выбран лигносульфонат цинка, доступный на рынке. Для данного испытания были внедрены некоторые

изменения в методе. Результаты данного межлабораторного испытания приведены в приложении А.

Повторяемость и воспроизводимость были рассчитаны в соответствии с ISO 5725-2.

8.2 Повторяемость

Абсолютное расхождение между двумя независимыми результатами испытания, полученными при помощи идентичного метода на идентичном испытуемом материале в одной лаборатории одним оператором на одном оборудовании в короткий интервал времени, будет превышать предел повторяемости r, по таблице 1, не более чем в 5 % случаев.

8.3 Воспроизводимость

Абсолютное расхождение между двумя независимыми результатами испытания, полученными при помощи идентичного метода на идентичном испытуемом материале в разных лабораториях разными операторами на разном оборудовании, будет превышать предел воспроизводимости R, приведенный в таблице 1, не более чем в 5 % случаев.

Таблица 1 — Среднеарифметическое значение результатов определений, пределы повторяемости и воспроизводимости

В процентах

Образец	$\overline{X}$	r	R
Относительное содержание фенольного гидроксила			
S1 Zn-LS	1,88	0,41	0,47
S2 Fe-LS	1,95	0,54	0,87
S3 No-LS	0,00	0,00	0,00
Относительное содержание серы			
S1 Zn-LS	5,38	1,32	2,01
S2 Fe-LS	4,62	1,53	2,64
S3 No-LS	3,46	5,55	7,71

9 Протокол испытания

Протокол испытания должен содержать:

a) всю информацию, необходимую для полной идентификации образца;

b) используемый метод анализа со ссылкой на настоящий стандарт;

c) полученные результаты испытаний;

d) дату отбора проб и метод отбора проб (если известны);

e) дату завершения анализа;

f) были ли выполнены требования предела повторяемости;

g) все подробности операций, не указанные в настоящем стандарте или рассматриваемые как необязательные, вместе с подробностями о любых происшествиях при проведении испытания, которые могли повлиять на результаты.

Приложение А
(справочное)
Статистические результаты межлабораторного испытания

А.1 Общие принципы

Прецизионность метода была определена в 2009 г. в межлабораторном испытании с участием 8 лабораторий, проводимом на 3 образцах удобрений. Статистические результаты приведены в таблицах А.1 и А.2.

А.2 Испытуемые образцы

Всем участникам были предоставлены 3 разных образца: 2 образца твердого удобрения и 1 образец раствора:

- образец 1 Zn-LS: лигносульфонат цинка (твердый);
- образец 2 Fe-LS: лигносульфонат железа (жидкий);
- образец 3 по LS: комплекс питательных микроэлементов, без лигносульфонатов (твердый).

Образец 3 был включен для определения характеристик метода при определении лигносульфонатов из других комплексообразующих агентов.

А.3 Проведение межлабораторного испытания

Участвующие лаборатории должны были провести по три испытания на каждом из образцов в соответствии с предлагаемым методом. Измеряемыми параметрами (%) были: фенольный гидроксил; лигносульфоновая кислота; относительное содержание фенольного гидроксила; органическая сера; относительное содержание органической серы.

Образцы для испытания были высланы 10 лабораториям из 5 стран.

8 лабораторий из 4 стран представили результаты, но только 5 лабораторий из 3 стран представили полный набор результатов.

По результатам испытаний, наблюдений и замечаний были подготовлены.

А.4 Результаты и статистическая интерпретация

Статистические расчеты были проведены в соответствии со стандартом [6].

Показатели повторяемости и воспроизводимости были оценены для каждого образца (среднеарифметическое значение, стандартное отклонение повторяемости, стандартное отклонение воспроизводимости, повторяемость, воспроизводимость, относительное стандартное отклонение повторяемости, относительное стандартное отклонение воспроизводимости). Статистические результаты приведены в таблице А.1 (метод А) и таблице А.2 (метод В).

Таблица А.1 — Статистические результаты межлабораторного испытания. Метод А

Параметр	Фенольный гидроксил, w_{ph}			Лигносульфоновая кислота W_{la}			Относительное содержание ОН w_{Rph}		
	Образец			Образец			Образец		
	S1 Zn-LS	S2 Fe-LS	S3 No LS	S1 Zn-LS	S2 Fe-LS	S3 No LS	S1 Zn-LS	S2 Fe-LS	S3 No LS
Количество лабораторий	5	5	5	6	6	6	5	5	5
Количество выбросов	0	0	1	1	0	0	0	0	1
Количество лабораторий после исключения выбросов	5	5	4	5	6	6	5	5	4
Среднеарифметическое значение, %	0,77	0,31	0,00	41,24	16,84	5,16	1,88	1,95	0,00
Стандартное отклонение повторяемости S_r, %	0,06	0,04	0,00	0,77	0,64	0,62	0,15	0,20	0,00
Предел повторяемости r, %	0,16	0,10	0,00	2,14	1,78	1,71	0,41	0,54	0,00
RSD_r, %	7,7	11,6	-	1,9	3,8	12,0	7,9	10,1	-
Стандартное отклонение воспроизводимости S_R, %	0,06	0,04	0,00	1,14	2,45	3,26	0,17	0,32	0,00
Предел воспроизводимости R, %	0.17	0.10	0.00	3,16	6,77	9,04	0,47	0,87	0,00
RSD_R, %	7,8	11,6	-	2,8	14,5	63,3	9,0	16,2	-

Таблица А.2 — Статистические результаты межлабораторного испытания. Метод В

Параметр	Органическая сера S w_S			Относительное содержание серы S w_{RS}		
	Образец			Образец		
	S1 Zn-LS	S2 Fe-LS	S3 No LS	S1 Zn-LS	S2 Fe-LS	S3 No LS
Количество лабораторий	6	6	6	5	5	4
Количество выбросов	1	0	2	1	0	0
Количество лабораторий после исключения выбросов	5	6	4	4	5	4
Среднеарифметическое значение, %	2,28	0,74	0,07	5,38	4,62	3,46
Стандартное отклонение повторяемости S_r, %	0,20	0,09	0,03	0,47	0,55	2,01
Предел повторяемости r, %	0,55	0,26	0,08	1,32	1,53	5,55
RSD_r, %	8,7	12,7	38,7	8,8	11,9	57,9
Стандартное отклонение воспроизводимости S_R, %	0,31	0,15	0,08	0,73	0,95	2,79
Предел воспроизводимости R, %	0,85	0,41	0,22	2,01	2,64	7,71
RSD_R, %	13,4	20,3	106,6	13,5	20,7	80,4

Приложение Д.А
(справочное)

Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам

Таблица Д.А.1 Сведения о соответствии межгосударственных стандартов ссылочным европейским региональным стандартам

Обозначение и наименование ссылочного стандарта	Степень соответствия	Обозначение и наименование межгосударственного стандарта
EN 1482-2 Удобрения и известковые материалы. Отбор проб и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб	IDT	ГОСТ EN 1482-2–2014 Удобрения и известковые материалы. Отбор и подготовка проб. Часть 2. Подготовка проб
EN 12944-1:1999 Удобрения и известковые материалы и улучшители почв. Словарь. Часть 1. Общие термины	NEQ	ГОСТ 20432—83 Удобрения. Термины и определения
EN 12944-2:1999 (Удобрения и известковые материалы и улучшители почв. Словарь. Часть 2. Термины, относящиеся к удобрениям)	NEQ	ГОСТ 20432—83 Удобрения. Термины и определения
EN ISO 3696:1995 Вода для лабораторного анализа. Технические требования и методы испытаний	NEQ	ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

Библиография

[1] Регламент (ЕС) № 2003/2003 Европейского парламента и совета от 13 октября 2003 г., относящийся к удобрениям, официальный журнал L 304, 21/11/2003 стр. 1-194

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

[3] Goldschmid, O. 1954. Determination of phenolic hydroxyl content of lignin preparation by ultraviolet spectrophotometry. Analytical Chemistry 26: 1421—1423 (Определение содержания фенольного гидроксила в смесях на основе лигнина при помощи ультрафиолетовой спектроскопии. Аналитическая химия 26: 1421—1423)

[4] Joyce ,C.S. & Kleinert, T.N. Short Wavelength Ultraviolet Absorption of Various Lignins and Related Substances, II Lignin determination in sulfite pulping liquors. Pulp and Paper Mag Can, 58, No. 6, May 1957, pp. 131—134) (Поглощение в ближнем ультрафиолетовом излучении различных лигнинов и родственных веществ, определение лигнина в растворах серной пульпы. Pulp and Paper Mag Can, 58, No. 6, Май 1957, 131—134)

[5] Foley, F.R. & Johnson, L.H., 1960. Direct Determination of Sulfonate and Nonsulfonate Sulfur in Spent Sulfite Liquor. Analytical Chemistry 32: 850—85 (Прямое определение сульфонатной и не сульфонатной серы в растворах сульфитов. Analytical Chemistry 32: 850—85)

[6] ISO 5725-2 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results – Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method [Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерения]

УДК МКС 65.080 IDT

Ключевые слова: удобрения, содержание микропитательных ионов, испытание, лигносульфонаты, лигнин, лигносульфоновая кислота, поглощение, спектрофотометрия, фенольный гидроксил, органическая сера

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» И.А. Косоруков

gost.e-ecolog.ru