МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ СССР

ГЛАВНОЕ САНИТАРНО-ЭПИДЕМИОЛОГИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ

САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАЛЬНОЙ ЭМАЛИРОВАННОЙ ПОСУДЫ

Методические указания

B, Ni, Co, F, Pb, As, Cu, Zn.

Москва – 1978 г.

gost.e-ecolog.ru

Настоящие методические указания предназначены для гигиенических институтов и лабораторий санитарно-эпидемиологических станций, а также производственных институтов и лабораторий, осуществляющих контроль за соответствием выпускаемой стальной эмалированной посуды гигиеническим требованиям.

САНИТАРНО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТАЛЬНОЙ ЭМАЛИРОВАННОЙ ПОСУДЫ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Ответственный редактор член-корр. АМН СССР профессор
А.П. ШИЦКОВА

Методические указания подготовлены отделом гигиены питания Главного санитарно-эпидемиологического управления Министерства здравоохранения СССР и Московским ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательским институтом гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана (В.Л. Гноевая, М.И. Крылова, Г.В. Зенина, Т.А. Венкова).

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель Главного государ[illegible]ого
санитарного врача Союза
_____А.И. [illegible]ченко
2 июня 1978 г.
№ 1856-78

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по санитарно-химическому исследованию стальной эмалированной посуды

1. ВВЕДЕНИЕ.

Эмалированная посуда находит широкое применение в быту. В производстве стальной эмалированной посуды применяют титановые эмали, в состав которых входят соединения бора, фтора, кобальта, никеля, титана, натрия, калия и т.д.

Учитывая рецептуру титановых эмалей, а также токсичность отдельных ингредиентов, входящих в их состав, основным лимитирующим показателем при санитарно-химической оценке стальной эмалированной посуды является миграция соединений бора, фтора, кобальта и никеля, а также мышьяка, свинца, меди и цинка, которые могут загрязнять исходное сырье.

В связи с этим с целью предупреждения возможного неблагоприятного влияния изделий, изготовленных с применением современных марок эмалей, на качество пищевых продуктов и здоровье людей необходимо проведение санитарно-гигиенического контроля за выпускаемой стальной эмалированной посудой.

В настоящих методических указаниях изложены методические подходы к санитарно-химическому исследованию стальной эмалированной посуды.

2. ПОРЯДОК ПРЕДСТАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ИССЛЕДОВАНИЕ

Для проведения исследования должны быть представлены в лабораторию:

2.1. Образцы эмалированной посуды, изготовленные по той же технологии, которая будет применяться при массовом производстве этих изделий. Минимальное количество - 5 экземпляров каждого вида изделия.

Наряду с образцами должны быть указаны:

2.2. Марка покровной эмали, нанесенной на внутреннюю поверхность образца, с указанием ГОСТа или ТУ на нее.

2.3. Марки грунтовых эмалей, нанесенных на стальную поверхность образца, с указанием ГОСТов или ТУ на них.

2.4. Рецептура шихты покровной и грунтовой эмалей с указанием ГОСТов или ТУ на ингредиенты, входящие в состав этих эмалей и их количественное соотношение.

2.5. Химический состав расплава покровной и грунтовых эмалей (в % окислов).

2.6. Краткое описание технологии получения покровной и грунтовых эмалей.

2.7. Описание технологии нанесения эмалей на изделия с указанием толщины полученного покрытия.

2.8. ТУ "Посуда хозяйственная стальная эмалированная".

3. ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ

Подлежащий испытанию образец посуды тщательно моют горячей водопроводной водой, ополаскивают дистиллированной и измеряют объем. Далее образец посуды внимательно осматривают внутри и снаружи, отмечая состояние поверхностей: гладкая, шероховатая, наличие или отсутствие вздутий, трещин, раковин, наплывов, сколов, пятен и т.д. В случае на-

личия одного из вышеперечисленных показателей образ[illegible] для дальнейших исследований считают непригодным для контакта с пищевыми продуктами.

4. ОБРАБОТКА ПОСУДЫ

В эмалированную посуду, подготовленную согласно п. 3, наливают на 2/3 объема 4%-ный раствор уксусной кислоты, уровень раствора отмечают карандашом или полоской бумаги, накрывают крышкой, нагревают до кипения и кипятят в течение 30 минут, считая с момента закипания. По мере выкипания жидкости в сосуд добавляют горячий 4%-ный раствор уксусной кислоты до первоначального объема. В другое изделие наливают на 2/3 объема дистиллированную воду и проводят обработку аналогичных условиях.

По окончании кипячения вытяжки переливают в стеклянную посуду с притертой пробкой, охлаждают, добавляют соответствующий модельный раствор до первоначального объема.

5. ОРГАНОЛЕПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осматривают внутреннюю поверхность посуды и отмечают изменения, наступившие после ее обработки. Кроме того, отмечают изменения органолептических свойств модельных растворов, контактировавших с изделиями. Отмечают цвет, прозрачность, наличие мути или осадка. При наличии изменений органолептических свойств образца или модельного раствора после контакта с ним последний признается непригодным для использования по назначению.

6. ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛЬНОГО РАСТВОРА, ПОЛУЧЕННОГО ПОСЛЕ КОНТАКТА С ИССЛЕДУЕМЫМ ИЗДЕЛИЕМ

Проводят определение бора, никеля, кобальта, фтора, свинца, мышьяка, меди и цинка в водной и уксуснокислой вытяжках.

6.1. Определение борсодержащих веществ.

Принцип метода

Метод основан на реакции бора с кармином в среде концентрированной серной кислоты с образованием окрашенного комплекса. При этом красная окраска реагента переходит в синюю.

Предел обнаружения - 0,5 мг/л.

Ошибка определения составляет ± 20%.

Посуда, приборы и реактивы

Посуда должна быть изготовлена из стекла, не содержащего бор: марки БВ (безборное), № 2 (безборное), белое, кварцевое, № 112 (баритовое) и др.

1. Пробирки колориметрические на 10 мл, ГОСТ 1770-64
2. Колбы мерные объемом 100 мл, ГОСТ 1770-64
3. Пипетки объемом 10 мл, ГОСТ 1770-64
4. Фотоэлектроколориметр с кюветой толщиной слоя = = 20 мм
5. Кислота серная, ГОСТ 4204-66, х.ч.
6. Кармин
7. Кислота борная, ГОСТ 9656-61, х.ч.

Подготовка к анализу

1. Стандартный раствор готовят из борной кислоты ГОСТ 9656-61.

0,0572 г борной кислоты помещают в мерную колбу объемом 100 мл, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой (раствор А).

10 мл раствора А, содержащего 0,1 мг бора/мл, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой (раствор Б) 1 мл этого раствора содержит 0,01 мг бора в мл.

2. 0,03%-ный раствор кармина в концентрированной серной кислоте.

0,03 г кармина отвешивают в стаканчик, растворяют в небольшом количестве серной кислоты (концентрированной), перемешивая стеклянной палочкой. Раствор переносят в мерную колбу объемом 100 мл, смывают остатки раствора кармина со стакана небольшими порциями серной кислоты, доводят объем до метки той же кислотой и хорошо перемешивают.

Ход определения бора

В колориметрическую пробирку с притертой пробкой вносят 1 мл исследуемого раствора, добавляют 9 мл раствора кармина в концентрированной серной кислоте, хорошо перемешивают и через 1 час измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 585 нм (желтый светофильтр), применяя в качестве эталона сравнения соответствующий раствор холостого опыта, полученного в аналогичных условиях.

Содержание бора в растворе определяют по калибровочному графику.

Количество борсодержащих веществ в пересчете на бор в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{b \cdot 1000} = \frac{a}{b}$$, где

X - количество бора в мг/л вытяжки;

а - количество бора, найденное в анализируемой пробе по калибровочному графику в мкг;

б - объем анализируемого раствора, взятого на определение, в мл.

Построение калибровочного графика

В колориметрическую пробирку вносят 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 0,70; 1,0 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг бора/мл, что соответствует 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 мкг бора. Доводят объем до 1 мл соответствующим модельным раствором, добавляют по 9 мл кармина во все пробирки и проводят определение бора, как описано в разделе "Ход определения бора".

Калибровочный график строят, откладывая на оси абсцисс содержание бора в мкг, а на оси ординат - оптическую плотность растворов.

Для построения графика используют средние величины оптических плотностей из четырех параллельных определений для каждой из концентраций.

ДОПУСТИМЫЕ КОЛИЧЕСТВА МИГРАЦИИ БОРА В ВЫТЯЖКИ ИЗ СТАЛЬНОЙ ЭМАЛИРОВАННОЙ ПОСУДЫ - 2,5 мг/л

6.2. Определение фтора.

Принцип методе

Метод основан на способности фтор-иона разрушать окрашенное соединение циркония с ализариновым красным. При этом красная окраска, свойственная ализарин-циркониевому лаку, переходит в желтую. Предел обнаружения - 0,1 мг/л. Ошибка определения составляет ± 20%.

Посуда, приборы и реактивы

1. Колбы мерные объемом 100 мл, ГОСТ 1770-64

2. Пипетки мерные объемом 5 мл, 1 мл с делением [illegible] мл ГОСТ 1770-64.

3. Стаканы химические, ГОСТ 10394-72.

4. Фотоэлектроколориметр с кюветами толщиной слоя = 50 мм

5. Натрий фтористый, ГОСТ 4463-66

6. Кислота серная, ГОСТ 4204-66

7. Кислота соляная, ГОСТ 3118-67

8. Ализариновый красный С

9. Цирконил хлорид (оксихлорид циркония)

10. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а.

Подготовка к анализу

1. Стандартный раствор фтора.

0,0221 г фтористого натрия растворяют в дистиллированной воде и переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой (Раствор А, содержащий 0,1 мг/мл). 10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой (Раствор Б, содержащий 0,01 мг/л). Раствор готовят в день проведения анализа.

2. Раствор ализаринового красного С.

0,75 г ализаринового красного С ($C_{14}H_7O_7S'Na \cdot 5H_2O$) растворяют в дистиллированной воде и доводят объем до 1 литра.

3. Раствор хлорида цирконила.

0,354 г. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ растворяют в 600-800 мл дис-

тиллированной воды, добавляют 33,3 мл концентрированной серной кислоты, перемешивают, добавляют 100 мл концентрированной соляной кислоты и снова перемешивают. После охлаждения объем доводят дистиллированной водой до 1 литра и перемешивают. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Ход определения фтора

В химический стакан емкостью 150 мл помещают 100 мл анализируемого раствора, вносят точно 5 мл раствора ализаринового красного С и 5 мл раствора хлорида циркония. После добавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают и оставляют на 1 час при комнатной температуре. Затем измеряют оптическую плотность полученного раствора на фотоэлектроколориметре при длине волны 520-550 нм (зеленый светофильтр), применяя в качестве эталона сравнения соответствующий раствор холостого опыта. Содержание фтора находят по калибровочному графику.

Количество фтора в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{в \cdot 1000} = \frac{a}{в}$$, где

X - количество фтора в мг/л, вытяжки;

а - количество фтора, найденное по калибровочному графику, в мкг;

в - объем анализируемого раствора, взятого на определение, в мл.

Построение калибровочного графика

В химические стаканы емкостью 150-200 мл вносят 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл стандартного раствора фтора, содержащего 10 мкг фтора в мл, что соответствует 10; 20; 30; 40; 50 мкг фтора и доводят объем до 100 мл соответствующим мо-

дельным растворам, перемешивают и далее проводят определение фтора, как это описано в разделе "Ход определения фтора". Калибровочный график строят, откладывая на оси абсцисс содержание фтора в мкг, а на оси ординат – оптическую плотность раствора.

Для построения графика используют средние величины оптических плотностей из 4-параллельных определений для каждой из концентраций. Для каждой новой партии растворов строят новый калибровочный график.

Для фтора в вытяжки – 0,5 мг/л.

6.3. Определение кобальта.

Принцип метода

Метод основан на реакции кобальта с нитрозо- R -солью с образованием окрашенного комплекса. При этом желтая окраска реагента переходит в красную.

Чувствительность метода 0,05 мг/л. Ошибка определения составляет ±12%.

Посуда, приборы и реактивы

1. Пробирки колориметрические на 10 мл, ГОСТ 1770-64.
2. Колбы мерные объемом 100 мл, ГОСТ 1770-64.
3. Пипетки объемом 10 мл, 1мл с делениями 0,01 мл, ГОСТ 1770-64.
4. Фотоэлектроколориметр с кюветами на 20 мм.
5. Нитрозо- R -соль, ГОСТ 10553-63.
6. Натрий уксуснокислый, ГОСТ 199-68.
7. Кислота азотная концентрированная, ГОСТ 4461-67.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а.

Подготовка к анализу

1. Стандартный раствор кобальта.

0,0403 г соли хлористого кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$) растворяют в дистиллированной воде и переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют 1 мл соляной кислоты (уд. вес 1,19) и доводят дистиллированной водой до метки (раствор А, содержащий 0,1 мг/мл).

10 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой (раствор Б, содержащий 0,01 мг/мл).

2. 0,1% водный раствор нитрозо- R -соли, свежеприготовленный.

3. Насыщенный раствор ацетата натрия.

Ход определения кобальта

В колориметрические пробирки с притертой пробкой вносят 10 мл исследуемого раствора, приливают 1 мл насыщенного раствора ацетата натрия и 0,5 мл раствора нитрозо- R - соли. Содержимое пробирки перемешивают. Затем прибавляют 0,6 мл концентрированной азотной кислоты и снова перемешивают. Пробирки, закрытые притертой пробкой, помещают в кипящую водяную баню на 5 минут. После охлаждения измеряют оптическую плотность полученного раствора на фотоэлектроколориметре при длине волны 420 нм (синий светофильтр), применяя в качестве эталона сравнения соответствующий раствор холостого опыта.

Содержание кобальта в растворе определяют по калибровочному графику.

Количество кобальта в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{в \cdot 1000} = \frac{a}{в}, \text{ где}$$

X - количество кобальта в мг/л вытяжки,

а - количество кобальта, найденное в анализируемой пробе по калибровочному графику, в мкг,

в - объем анализируемого раствора, взятого на определение, мл.

Построение калибровочного графика

В колориметрические пробирки вносят соответственно 0,05; 0,10; 0,30; 0,50; 0,70; 1;0 мл стандартного раствора кобальта, содержащего 10 мкг кобальта в мл, что соответствует 0,5; 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 10 мкг кобальта. Доводят объем до 10 мл соответствующим модельным раствором и далее проводят определение кобальта, как это описано в разделе "Ход определения кобальта". Калибровочный график строят, откладывая на оси абсцисс содержание кобальта в мкг, а на оси ординат - оптическую плотность растворов.

Для построения графика используют средние величины средних плотностей из 4-х параллельных определений для каждой из концентраций.

ДНМ кобальта в вытяжки - 1 мг/л.

6.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ

Принцип метода

Метод основан на реакции никеля с диметилглиоксимом в слабо аммиачной среде с образованием комплекса коричнево-красного цвета.

Предел обнаружения - 0,02 мг/л. Ошибка определения составляет ± 10%.

Посуда, приборы и реактивы

1. Пробирки колориметрические на 10 мл, ГОСТ 10515-75;
2. Колбы мерные объемом 100 мл, ГОСТ 1770-64;
3. Пипетки объемом 1 мл, 5 мл с делениями на 0,1 мл и 50 мл без делений;
4. Воронки делительные объемом 250 мл, ГОСТ 8613-75;
5. Фотоэлектроколориметр с кюветой толщиной слоя = 20 мм;
6. Никель сернокислый, ГОСТ 4465-61;
7. Кислота винная, ГОСТ 5817-69 или натрий лимоннокислый, ГОСТ 3161-57;
8. Диметилглиоксим, ГОСТ 5828-67;
9. Аммиак водный, ГОСТ 3760-64;
10. Хлороформ, ГОСТ 3160-51;
11. Кислота соляная, ГОСТ 3118-67;
12. Натр едкий, ГОСТ 4328-66;
13. Йод кристаллический, ГОСТ 4159-64;
14. Спирт этиловый, 96%, ГОСТ 5962-67;
15. Чашки фарфоровые диаметром 5-6 см, ГОСТ 9147-73;
16. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709-72;
17. Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а.

Подготовка к анализу

1. Стандартный раствор никеля.

0,4786 г перекристаллизованного сернокислого никеля помещают в мерную колбу объемом 100 мл, растворяют в дистиллированной воде и добавляют 0,1 мл концентрированной азотной кислоты. Доводят до метки дистиллированной водой,

перемешивают (раствор А, содержащий 1 мг/л).

1 мл раствора А переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой (Раствор А, содержащий 0,01 мг никеля в 1 мл).

2. Винная кислота или лимоннокислый натрий 3-х водный, 20%-ный раствор.

3. Диметилглиоксим, 1%-ный раствор в 5%-ном растворе едкого натра.

4. Едкий натр, 5%-ный раствор.

5. Аммиак, 1:1.

6. Соляная кислота, 0,5н.

7. Йод кристаллический, 1%-ный раствор в этиловом спирте.

8. Азотная кислота концентрированная.

Ход определения никеля в присутствии кобальта, железа и меди

В делительную воронку помещают 50 мл исследуемого раствора, 2 мл раствора винной кислоты или лимоннокислого натрия, 0,5 мл раствора диметилглиоксима, 2 мл аммиака и 5 мл хлороформа. Содержимое воронки встряхивают в течение 1 минуты. Экстрагирование повторяют еще раз новой порцией (5 мл) хлороформа, экстракты объединяют. К объединенному экстракту добавляют 5 мл 0,5 н соляной кислоты и снова встряхивают. Водный слой сливают в фарфоровую чашку. Содержимое чашки выпаривают на кипящей водяной бане в течение 40-60 минут досуха.

Сухой остаток обрабатывают дистиллированной водой и переносят в колориметрическую пробирку. Обмывают стенки ча-

шек дистиллированной водой. Полученный раствор также переносят в пробирку. Объем раствора в колориметрической пробирке доводят до 5 мл. Далее к полученному раствору добавляют 0,1 мл раствора диметилглиоксима, 0,1 мл спиртового раствора йода и 1 мл разбавленного аммиака. После прибавления каждого реактива содержимое пробирки хорошо перемешивают. Через 15 минут измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 445 нм (синий светофильтр), применяя в качестве эталона сравнения соответствующий раствор холостого опыта, полученного в аналогичных условиях. Необходимо строгое соблюдение прибавления реактивов в указанном порядке.

Содержание никеля в растворе определяют по калибровочному графику.

Количество никеля в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{в \cdot 1000} = \frac{a}{в}$$, где

X - количество никеля в мг/л вытяжки;

а - количество никеля, найденное в анализируемой пробе по калибровочному графику, в мкг;

в - объем анализируемого раствора, взятого на определение, в мл.

Построение калибровочного графика

В делительные воронки вносят 50 мл модельного раствора и 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0 мл стандартного раствора содержащего 10 мкг никеля в мл, что соответствует 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 0,9; 10, 0 мкг никеля и далее проводят определение никеля, как это описано в разделе "Ход определения

никеля". Калибровочный график строят, откладывая на оси абсцисс содержание никеля в мкг, а на оси ординат - оптическую плотность растворов.

Для построения графика используют средние величины оптических плотностей из 4-х параллельных определений для каждой из концентраций.

Ход определения никеля в отсутствии кобальта и меди

50 мл исследуемого раствора помещают в фарфоровую чашку и выпаривают на кипящей водяной бане в течение 40-60 минут досуха. Остаток обрабатывают 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и дистиллированной водой, обмывая при этом стенки чашек. Полученный раствор переносят в колориметрическую пробирку, доводят объем до 5 мл. Далее прибавляют 1 мл винной кислоты, 0,1 мл раствора диметилглиоксима, 0,1 мл спиртового раствора йода и 1 мл разбавленного аммиака. После прибавления каждого реактива содержимое пробирки хорошо перемешивают. Через 15 минут измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны 445 нм (синий светофильтр), применяя в качестве эталона сравнения соответствующий раствор холостого опыта, полученного в аналогичных условиях. Необходимо строгое соблюдение прибавления реактивов в указанном порядке. Содержание никеля в растворе определяют по калибровочному графику. Количество никеля в анализируемом растворе рассчитывают по формуле:

$$X = \frac{a \cdot 1000}{в \cdot 1000} = \frac{a}{в}$$, где

X - количество никеля в мг/л вытяжки;

а - количество никеля, найденное по калибровочному графику, мкг;

в - объем анализируемого раствора, взятого на определение, в мл.

Построение калибровочного графика

В колориметрические пробирки вносят 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,0 мл стандартного раствора, содержащего 10 мкг в мл, что соответствует 1,0; 3,0; 5,0; 7,0; 9,0; 10,0 мкг никеля. Доводят объем до 5 мл соответствующим модельным раствором и далее проводят определение никеля, как это описано в разделе "Ход определения никеля в отсутствии кобальта и меди". Калибровочный график строят, откладывая на оси абсцисс содержание никеля в мкг, а на оси ординат - оптическую плотность растворов.

Для построения графика используют средние величины оптических плотностей из 4-х параллельных определений для каждой из концентраций.

ДЮМ никеля в вытяжки - 1 мг/л.

6.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА

Посуда, приборы и реактивы

1. Колбы конические объемом 100 мл;
2. Трубки стеклянные диаметром 6-7 мм;
3. Вата гигроскопическая медицинская, ГОСТ 5556-75;
4. Бумага фильтровальная лабораторная, ГОСТ 12026-66;
5. Чашки фарфоровые диаметром 5-6 см, ГОСТ 9147-73;
6. Стекло часовое;
7. Баня песчаная;
8. Полоски бромнортутной бумаги;
9. Свинец уксуснокислый, ГОСТ 1027-67;
10. Серебро азотнокислое, ГОСТ 1277-75;

11. Кислота серная, ГОСТ 4204-66;

12. Олово хлористое, ГОСТ 36-68;

13. Цинк металлический гранулированный без мышьяка, ГОСТ 989-75;

14. Спирт этиловый, 96%, ГОСТ 5962-67;

15. Ртуть бромная или хлорная (сулема).

Все реактивы, используемые в анализе, должны быть квалификации чистые для анализа (ч.д.а.) и не содержать примесей мышьяка.

Подготовка к анализу

1. Свинец уксуснокислый, 5% раствор.

2. Ртуть бромная, 5%-ный раствор в этиловом спирте. Продажный препарат бромной ртути помещают в фарфоровую чашку, накрывают часовым стеклом и нагревают на песчаной бане. Бромная ртуть возгоняется в виде белых игл, оседая на часовом стекле, а в чашке остается черный остаток. Работа ведется в вытяжном шкафу. Из полученного препарата готовят 5%-ный спиртовый раствор.

3. Полоски бромнортутной бумаги. Нарезают полоски чистой фильтровальной бумаги шириной 2-2,5 мм. Перед употреблением полоску погружают в 5%-ный спиртовый раствор бромной ртути. По пропитывании ее вынимают из последнего, удаляя избыток раствора из бумаги с помощью быстрых движений ею в воздухе. Бромно-ртутную бумагу высушивают затем в горизонтальном положении на стеклянных палочках при комнатной температуре.

Ход определения мышьяка

50 мл уксуснокислой вытяжки переносят в коническую колбу объемом около 100 мл с хорошо пригнанной каучуковой

пробкой, имеющей по середине отверстие, через которое проходит стеклянная трубка диаметром 6-7 мм, выступающая под пробкой на 1 см и выходящая сверху из пробки на 6-7 см. В нижний конец трубки вкладывают рыхлый комочек ваты, пропитанный 5%-ным раствором уксуснокислого свинца и просушенный между фильтровальной бумагой. В верхний конец вкладывают рыхлый комочек ваты и помещают сверху 1-2 кристаллика азотнокислого серебра. В колбу с испытуемой жидкостью приливают 5-6 мл серной кислоты, не содержащей мышьяка, 0,2 г хлористого олова и 2-3 кусочка безмышьякового цинка, колбу быстро закрывают пробкой, сверху трубку покрывают бумажным колпачком и ставят в темное место.

В случае сильной реакции колбу опускают в холодную воду. Спустя 15-30 минут и 1 час отмечают изменение цвета кристаллика азотнокислого серебра; при наличии мышьяка кристаллик желтеет, а затем чернеет.

Вместо азотнокислого серебра можно пользоваться полосками бумаги, пропитанной 5%-ным спиртовым раствором бромной или хлорной ртути. Чувствительность реакции от этого не изменяется.

6.6. Определение свинца.

Посуда, приборы и реактивы

1. Стаканы химические объемом 100 мл, ГОСТ 10394-72;
2. Пробирки центрифужные объемом 10 мл;
3. Баня песчаная,
4. Центрифуга,
5. Стекло предметное,
6. Перекись водорода (пергидроль), ГОСТ 10929-76,
7. Кислота соляная концентрированная, ГОСТ 3118-67

8. Аммоний хлористый,
9. Кальций хлористый, ГОСТ 4141-66,
10. Метиловый оранжевый, ГОСТ 10816-64,
11. Аммиак водный, ГОСТ 3760-64,
12. Натрий углекислый, ГОСТ 83-63,
13. Натрий уксуснокислый, ГОСТ 199-68,
14. Калий двухромовокислый, ГОСТ 4220-75,
15. Кислота азотная концентрированная, ГОСТ 4461-67,
16. Аммоний уксуснокислый,
17. Медь уксуснокислая,
18. Калий азотистокислый,
19. Уксусная кислота, ГОСТ 61-75.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а.

Подготовка к анализу

1. Пергидроль конц., ГОСТ 10929-76,
2. Аммоний хлористый, 25%-ный раствор,
3. Кислота соляная, 10%-ный раствор,
4. Кальций хлористый, 10%-ный раствор,
5. Аммиак водный, 25%-ный раствор,
6. Натрий углекислый, 15-ный раствор,
7. Метиловый оранжевый, 0,1%-ный раствор,
8. Натрий уксуснокислый, насыщенный раствор,
9. Калий двухромовокислый, 1%-ный раствор,
10. Медь уксуснокислая, 1%-ный раствор,
11. Калий азотистокислый, насыщенный раствор,
12. Уксусная кислота, 80%-ный раствор,
13. Аммоний уксуснокислый: смешивают 30 мл аммиака уд. вес 0,9, 25 мл уксусной кислоты 80% и 15 мл дистиллированной воды. Через 2-3 дня раствор готов к употреблению.

Ход определения свинца

50 мл уксуснокислой вытяжки переносят в стакан объемом 60 мл, добавляют 1 каплю пергидроля, 10 капель соляной кислоты (10%) и выпаривают до 5 мл на песчаной бане. Раствор из стаканчика переливают в центрифужную пробирку емкостью 10 мл, добавляют туда же 0,2 мл 25%-ного хлористого аммония, 0,2 мл 10%-ного хлористого кальция, 1 каплю метилоранжа и 25%-ного аммиака по каплям до изменения цвета жидкости из оранжевого в желтый. К содержимому пробирки приливают избыток аммиака в количестве 1 мл и перемешивают, затем добавляют 0,5 мл углекислого натрия и снова хорошо перемешивают. Через 10 минут осадок отделяют центрифугированием (в течение 10 минут) прозрачный раствор сливают. К полученному осадку добавляют 1 каплю метилоранжа и 10%-ную соляную кислоту по каплям до розового окрашивания. Затем добавляют избыток соляной кислоты в количестве 5 капель и слегка подогревают до растворения осадка. Добавляют 2 мл дистиллированной воды, а если раствор мутноватый, центрифугируют. К прозрачному раствору добавляют насыщенного уксуснокислого натрия до перехода розового цвета в желтый, затем 0,5 мл 1%-ного двухромовокислого калия, жидкости энергично взбалтывают и дают стоять 10 минут. После этого содержимое пробирки центрифугируют (в течение 10 минут) и прозрачный раствор сливают (опрокидывая вверх дном). При наличии свинца на дне пробирки образуется слабый желтый налет или желтый осадок ($PbCrO_4$) в зависимости от количества свинца.

Если на дне пробирки имеется желтый налет или незначительный желтый осадок, внушающий сомнения, для доказа-

тельства присутствия свинца проводят микрореакцию на стекле.

Выполнение микрореакции. В пробирку с осадком добавляют 1 каплю азотной кислоты и слабо подогревают до растворения осадка. Полученный раствор частями переносят на предметное стекло и осторожно выпаривают на маленьком пламени горелки, причем каждая последующая часть раствора наносится на высушенную каплю и выпаривается досуха. К полученному сухому остатку прибавляют 1 каплю уксуснокислого аммония, смешивают (палочкой) с сухим остатком, и если последний плохо растворяется, слегка его подогревают. Далее прибавляют каплю уксуснокислой меди, хорошо перемешивают оплавленной палочкой и осторожно выпаривают на маленьком пламени горелки досуха (не перегревать!).

После полного охлаждения стекла, рядом с полученным остатком наносят капельку азотистокислого калия и соединяют каплю с остатком в виде штриха с помощью тонкооттянутой стеклянной палочки. При наличии свинца постепенно по краям жидкости образуются кристаллы азотистокислой соли калия-меди-свинца $K_2CuPb(NO_2)$ в виде черных, иногда черно-бурых кубиков, прямоугольников и шестиугольников, характерных для свинца. Просмотр препарата производят через 5-10 минут.

Этим методом можно обнаружить 0,03 мг свинца в 50 мл испытуемого раствора (0,6 мг свинца в литре).

6.7. Определение меди и цинка.

Посуда, приборы и реактивы

1. Стаканы химические объемом 100 мл, ГОСТ 10394-72,
2. Стекло часовое,
3. Баня песчаная,

4. Пробирки центрифужные,

5. Пробирки с притертой пробкой,

6. Центрифуга,

7. Пергидроль, ГОСТ 10929-76,

8. Кислота серная конц., ГОСТ 4204-66,

9. Натрий сернокислый, ГОСТ 4215-66,

10. Кислота азотная конц., ГОСТ 4461-67,

11. Аммиак водный, ГОСТ 3760-64,

12. Калий ртутно-роданистый,

13. Кислота соляная конц, ГОСТ 3118-67,

14. Кислота уксусная, ГОСТ 61-75.

Все реактивы должны быть квалификации ч.д.а.

Подготовка к анализу

1. Натрий сернокислый, насыщенный раствор,

2. Аммиак, 25%-ный раствор,

3. Калий ртутно-роданистый; смешивают 6 г двуххлористой ртути (сулемы), 6,6 г роданистого калия и 6 мл дистиллированной воды и оставляют стоять до следующего дня, время от времени взбалтывают.

4. Кислота уксусная, 1:50.

Ход определения меди и цинка

50 мл уксуснокислой вытяжки переносят в стакан объемом около 50 мл, добавляют 1 каплю пергидроля и выпаривают на песчаной бане до 10 мл и охлаждают. Затем прибавляют 0,2 мл концентрированной серной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и жидкость нагревают до кипения (если выпадает осадок, центрифугируют; собирая прозрачную жидкость в тот же стакан). К кипящему раствору добавляют 1-3 капли сернокислого натрия (насыщенного), взбалтывают и

кипятят 10 минут. В присутствии меди раствор быстро темнеет, а затем выпадает темносерый или черный хлопьевидный осадок. При отсутствии меди раствор вначале молочно-белый, затем в нем выпадает желтовато-белый осадок.

При наличии осадка последний отделяют от жидкости центрифугированием. Прозрачную жидкость собирают в тот же стакан и сохраняют для определения цинка (раствор А).

Если осадок темно-серый или черный хлопьевидный, то к нему добавляют по 3 капли серной и азотной кислоты (концентрированной) и нагревают пробирку на слабом пламени горелки до появления белых паров серного ангидрида. После охлаждения в пробирку добавляют 3 капли дистиллированной воды и аммиак (25%) до щелочной реакции (сильного запаха аммиака). При наличии меди раствор окрашивается в зеленовато-голубой или синий цвет в зависимости от количества меди.

К раствору А добавляют 4 капли пергидроля, 5 мл дистиллированной воды, закрывают стакан часовым стеклом и кипятят 10 минут.

После охлаждения переносят раствор в пробирку с притертой пробкой (если раствор мутный, фильтруют), добавляют 0,3-0,4 мл ртутно-роданистого калия, энергично взбалтывают около 1 минуты и оставляют в покое на 30 минут. Если через 30 минут на дне пробирки осадка не образуется, считают, что цинк отсутствует. В случае выпадания осадка содержимое пробирки центрифугируют и прозрачный раствор сливают. К осадку добавляют 1-2 капли концентрированной соляной кислоты и слегка подогревают до растворения осадка. С полученным раствором проводят микрореакцию на цинк.

Выполнение микрореакции. Часть или весь раствор (в зависимости от величины осадка) переносят на предметное стек-

ло и осторожно выпаривают на маленьком пламени горелки досуха (не перегревать!). К осадку добавляют 1 капли уксусной кислоты (1:50) и смешивают с осадком. Если осадок полностью не растворяется, добавляют капли соляной кислоты (10%) и осторожно выпаривают досуха. Остаток растворяют в 1 капле уксусной кислоты (1:50), добавляют капли ртутно-роданистого калия и без перемешивания переносят стекло под микроскоп. Почти моментально по краям капли выпадает белый или слегка фиолетовый осадок, состоящий из перистых крестов и разветвленных групп, напоминающих папоротник.

Этим методом можно обнаружить 0,1 мг меди и 0,1 мг цинка в 50 мл испытуемого раствора (2 мг цинка или меди в литре).

Примечание: мышьяк, свинец, медь и цинк не должны обнаруживаться вышеуказанными методами.

gost.e-ecolog.ru

А-7035 от 8/III-78г. Зак.1242м Тир 500
Типография Минздрава РСФСР