МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
(МГС)
INTERSTATE COUNCIL FOR STANDARDIZATION, METROLOGY AND CERTIFICATION
(ISC)

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ГОСТ 32176— 2013 (ISO 4876: 1980)

ТАБАК И ТАБАЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Определение содержания остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты

(ISO 4876:1980, MOD)

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 Государственным научным учреждением «Всероссийский научно-исследовательский институт табака, махорки и табачных изделий» Российской академии сельскохозяйственных наук (ГНУ «ВНИИТТИ» Россельхозакадемии)

2 ВНЕСЕН Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии (ТК 153)

3 ПРИНЯТ Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 56-П от 19 мая 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
Азербайджан	AZ	Азстандарт
Беларусь	BY	Госстандарт Республики Беларусь
Киргизия	KG	Кыргызстандарт
Молдова	MD	Молдова-Стандарт
Россия	RU	Росстандарт
Узбекистан	UZ	Узстандарт

4 Настоящий стандарт модифицирован по отношению к международному стандарту ISO 4876:1980 Tobacco and tobacco products – Determination of maleic hydrazide residues (Табак и табачные изделия. Определение остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты), разработанному Техническим комитетом по стандартизации ISO/TC 126 «Tobacco and tobacco products» международной организацией по стандартизации (ISO), путем изменения содержания отдельных элементов, которые выделяются курсивом.

Наименование настоящего стандарта изменено относительно наименования указанного международного стандарта для приведения в соответствие с ГОСТ 1.5 (подразделы 3.5, 3.6).

Официальные экземпляры международного стандарта, на основе которого подготовлен настоящий межгосударственный стандарт, и международных стандартов, на которые даны ссылки, имеются в национальных (государственных) органах по стандартизации указанных выше государств.

Степень соответствия – модифицированная (MOD).

Сравнение структуры международного стандарта со структурой межгосударственного стандарта приведено в дополнительном приложении ДА.

Стандарт подготовлен на основе применения ГОСТ Р 51356–99 (ИСО 4876–80)

5 Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 сентября 2013 г. № 1129-ст межгосударственный стандарт ГОСТ 32176–2013 (ISO 4876:1980) введен в действие в качестве национального стандарта Российской Федерации с 1 июля 2014 г.

6 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

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 (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом 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

ТАБАК И ТАБАЧНЫЕ ИЗДЕЛИЯ

Определение содержания остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты

Tobacco and tobacco products.
Determination of maleic hydrazide residues content

Дата введения – 2014–07–01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на табак и табачные изделия и устанавливает *спектрофотометрический* метод определения *содержания* остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты.

Гидразид малеиновой кислоты применяется для борьбы с болезнями и пасынками на растениях табака.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие межгосударственные стандарты:

ГОСТ 1770–74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) *Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия*

ГОСТ 3118–77 Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4204–77 Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4328–77 Натрия гидроокись. Технические условия

ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9147–80 Посуда и оборудование фарфоровые. Технические условия

ГОСТ 25336–82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры.

ГОСТ 28498–90 Термометры жидкостные стеклянные. Общие технические требования. Методы испытаний

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

ГОСТ 30040–93 (ИСО 4874–81) Табак. Отбор проб из партий сырья. Основные положения

П р и м е ч а н и е – При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодному информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по выпускам ежемесячного информационного указателя «Национальные стандарты» за текущий год. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Сущность метода

Метод основан на спектрофотометрическом определении желтого комплекса сернокислого гидразина с 4–диметиламинобензальдегидом после удаления летучих оснований кипячением пробы с

гидроксидом натрия, добавления цинка, восстановления образовавшимся водородом малеинового гидразида до янтарного гидразида, его гидролиза и отгонки освобожденного гидразина.

При необходимости в процедуру анализа могут быть включены этапы предварительной обработки пробы для анализа соляной кислотой и очистки дистиллята активированным углем.

4 Реактивы

Используют реактивы только аналитической чистоты.

4.1 Вода дистиллированная по *ГОСТ 6709* или вода эквивалентной чистоты.

4.2 **Пара–диметиламинобензальдегид (*п*–ДМАБА), массовая доля основного вещества – 20 г/дм^3 в *растворе молярной концентрации с*** **(H_2SO_4)= 0,5 моль/дм^3**

4.2.1 **Очистка *п*–ДМАБА**

Растворяют 20 г *п*–ДМАБА в 150 см^3 абсолютного этанола, добавляют 5 г порошкообразного активированного угля, перемешивают в течение 5 мин и фильтруют под вакуумом через воронку Бюхнера. К фильтрату постепенно, при перемешивании, добавляют 200 см^3 холодной (минус 0°C) дистиллированной воды, отфильтровывают под вакуумом через воронку Бюхнера выпавшие белые или бледно-желтые кристаллы, промывают их 50 см^3 холодной воды, высушивают в вакуум-эксикаторе над оксидом фосфора (V) и хранят в склянке из темного стекла в защищенном от света месте.

4.2.2 **Приготовление раствора *п*–ДМАБА**

Растворяют 2 г очищенных кристаллов в 100 см^3 *раствора молярной концентрации с* (H_2SO_4) = 0,5 моль/дм^3 (4.7) и при необходимости фильтруют через воронку с пористым стеклянным фильтром.

Раствор устойчив в течение месяца при хранении в темноте в холодильнике. При несоблюдении этих условий его необходимо готовить ежедневно.

4.3 Гидразид малеиновой кислоты *по нормативным документам, действующим на территории государств, принявших стандарт*, стандартный раствор массовой концентрации 10 мг/см^3.

4.4 **Металлический гранулированный цинк с размером частиц 500 мкм и объемной массой 1,70 г/см^3**

Установлено, что чистота используемого цинка оказывает существенное

влияние на результаты анализа. Рекомендуется проверять используемый цинк путем сравнения цвета растворов, получаемых при реакции стандартных растворов сернокислого гидразина с *п*–ДМАБА с цветом растворов после восстановления и дистилляции гидразида малеиновой кислоты.

4.5 Гидроксид натрия *по ГОСТ 4328*, раствор *молярной концентрации с* (NaOH)=12,5 моль/дм^3.

4.6 Гидроксид натрия *по ГОСТ 4328*, раствор *молярной концентрации с* (NaOH)=0,1 моль/дм^3.

4.7 Кислота серная *по ГОСТ 4204*, раствор *молярной концентрации с* (H_2SO_4)=0,5 моль/дм^3.

4.8 Тетрагидрат хлорида железа (II) ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$) *по нормативным документам, действующим на территории государств, принявших стандарт.*

Периодически проверяют чистоту реактива, чтобы быть уверенным, что не произойдет окрашивание с раствором *п*–ДМАБА.

4.9 Антипенная присадка (парафин или очищенное растительное масло).

4.10 Гранулы, обеспечивающие равномерность кипения.

4.11 Масло минеральное с высокой точкой кипения для резервуара термометра.

4.12 Контрольная проба табака, аналогичная пробе для анализа и не обработанная гидразидом малеиновой кислоты (см. примечание к 7.4).

5 Аппаратура

5.1 Колбы мерные вместимостью 25 см^3, 100 см^3, 1000 см^3 *по ГОСТ 1770.*

5.2 Цилиндр мерный вместимостью 100 см^3 *по ГОСТ 1770.*

5.3 Стакан химический вместимостью 250 см^3 *по ГОСТ 25336.*

5.4 Воронка Бюхнера *по ГОСТ 9147* с пористым стеклянным фильтром класса ПОР 100 *по ГОСТ 25336.*

5.5 **Установка для перегонки с водяным паром** (рисунок 1), включающая:

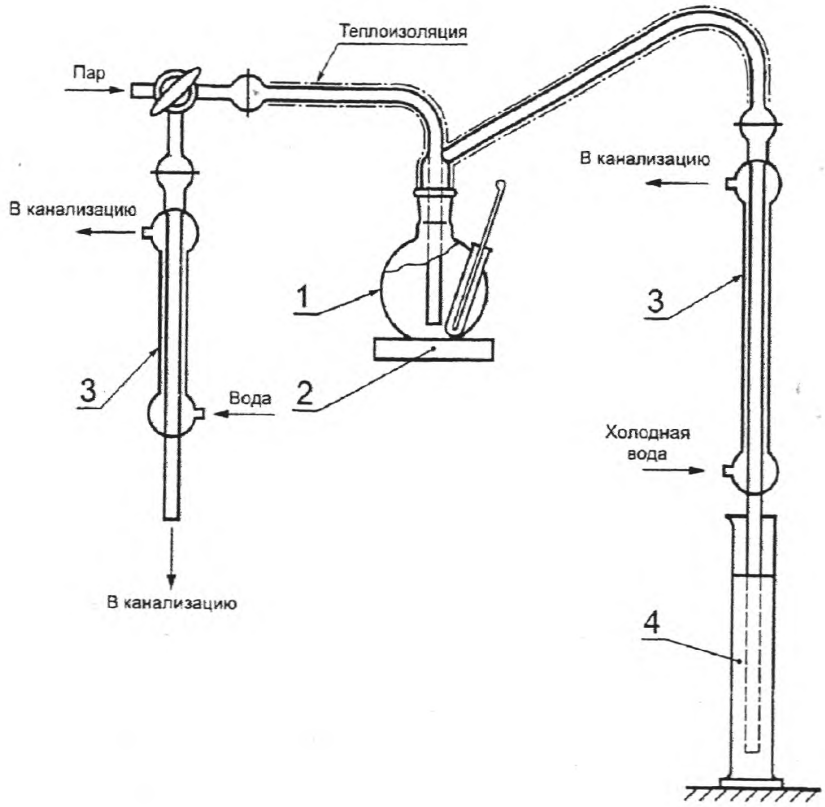
a) парообразователь;

b) колбу плоскодонную со шлифом вместимостью 500 см^3, *по ГОСТ 25336*;

c) холодильник *по ГОСТ 25336*;

d) электроплитку с регулированием температуры нагрева;

e) переходы с двумя параллельными горловинами типа П2П *по ГОСТ 25336.*



1 – дистилляционная колба; *2* – электроплитка; *3* – холодильник; *4* – приемный цилиндр

Рисунок 1 – Устройство для определения остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты в табаке

Плоскодонная толстостенная дистилляционная колба вместимостью 500 см^3 должна быть со сферическим шлифом и резервуаром для термометра с диапазоном измерения от 0 $^{\circ}$С до 360 $^{\circ}$С. Колбу и парогенератор соединяют между собой трехходовым краном. Третий выход используется для сброса пара в канализацию через холодильник, что создает постоянную скорость кипения воды в парообразователе во время замены дистилляционной колбы.

Предостережение – Все устройство должно быть защищено экраном.

5.6 Спектрофотометр, позволяющий проводить измерения при длинах волн 425, 455 и 485 нм в комплекте с 10 мм кюветами.

5.7 Мельница электрическая лабораторная или другая с такими же техническими характеристиками.

5.8 Весы лабораторные по нормативным документам, действующим на территории государств, принявших стандарт, с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более ± 0,01 г.

5.9 Пипетки градуированные вместимостью 2, 5, 10 см^3.

5.10 Термометр жидкостный по ГОСТ 28498 диапазоном измерения от 0 $^{\circ}$С до 360 $^{\circ}$С и ценой деления 1 $^{\circ}$С.

6 Отбор проб

Пробы отбирают в соответствии с *ГОСТ 30040*.

7 Метод определения содержания гидразида малеиновой кислоты

7.1 Подготовка проб для испытаний

Пробы табака измельчают в лабораторной мельнице так, чтобы частицы табака полностью проходили через сито с отверстиями размером 2 мм и тщательно перемешивают.

7.2 Взятие проб для анализа

Взвешивают 1 г табака из приготовленной пробы для испытаний с точностью до 0,01 г.

7.3 Проведение испытания

При необходимости перед щелочной обработкой проводят обработку пробы табака соляной кислотой (см. приложение А).

7.3.1 Щелочная обработка

Взвешенную пробу переносят в дистилляционную колбу (рисунок 1), добавляют 50 $см^3$ раствора гидрооксида натрия (*4.5*) и немного гранул, обеспечивающих равномерность кипения (*4.10*). Вводят термометр с диапазоном измерения температуры от 0 ^{O}C до 360 ^{O}C в резервуар для термометра, содержащий высококипящее минеральное масло (*4.11*), и осторожно нагревают колбу, помешивая время от времени содержимое. Обработку проводят до тех пор, пока термометр не покажет 165 ^{O}C (ориентировочно 10–15 мин) и затем охлаждают колбу в течение 5 мин.

7.3.2 Дистилляция (см. приложение В)

Включают парогенератор и погружают конец трубки холодильника в приемный цилиндр вместимостью 100 $см^3$ с 10 $см^3$ раствора серной кислоты (*4.7*). В дистилляционную колбу добавляют 0,5 г тетрагидрата хлорида железа (II) (*4.8*) и 15 г гранулированного цинка (*4.4*), быстро подсоединяют дистилляционную колбу к парогенератору и начинают перегонку путем подачи пара и нагревания содержимого колбы до (200 ± 10) ^{O}C. Во время перегонки поддерживают быстрый поток охлаждающей воды к холодильнику. Подачу пара регулируют так, чтобы за 20 мин в приемнике собралось 100 $см^3$ дистиллята. По окончании перегонки промывают отводную трубку холодильника дистиллированной водой, охлаждают дистиллят и фильтруют через воронку со стеклянным пористым фильтром (*5.4*) в стеклянный стакан вместимостью 250 $см^3$, промывают приемный цилиндр и воронку 5 $см^3$ дистиллированной воды. К фильтрату добавляют несколько гранул обеспечивающих равномерность кипения и выпаривают на электроплитке до 6 $см^3$. Для выпаривания фильтрата можно использовать ротационный вакуум-испаритель.

При необходимости перед дальнейшими процедурами очищают дистиллят как описано в приложении А.

7.3.3 Реакция с п–ДМАБА

Концентрированный дистиллят, полученный по 7.3.2, переливают в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ (*5.1*), добавляют 2 $см^3$ раствора *п*–ДМАБА (*4.2*), доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и оставляют на 30 мин в темном месте для развития окраски раствора.

7.3.4 Спектрофотометрирование

Заполняют 10-мм кювету раствором, полученным по 7.3.3. Для приготовления раствора сравнения в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ приливают 10 $см^3$ раствора серной кислоты (*4.6*) , 2 $см^3$ раствора *п*–ДМАБА (*4.2*), доводят содержимое колбы до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают и заполняют полученным раствором кювету сравнения. Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре (*5.6*) при 425, 455 и 485 нм.

Приведенную оптическую плотность анализируемого раствора $A_П$ вычисляют по формуле

$$A_п = A_{455} - \frac{A_{425} + A_{485}}{2}, \quad (1)$$

где: A_{425}, A_{455}, A_{485} – оптическая плотность анализируемого раствора при длине волны 425, 455 и 485 нм соответственно.

Если оптическая плотность раствора при длине волны 455 нм превышает 0,8, то анализируемый раствор разбавляют раствором, приготовленным в колбе вместимостью 25 $см^3$ путем добавления 10 $см^3$ раствора серной кислоты (4.7), 2 $см^3$ раствора *п*–ДМАБА (4.2) и доведения объема раствора до метки дистиллированной водой. Выполняют два измерения на одной и той же анализируемой пробе.

7.4 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика к контрольным пробам табака массой 1 г (*4.12*) добавляют по 0, 1, 2, 5 и 8 $см^3$ раствора гидразида малеиновой кислоты *(4.3)*, что соответствует 0, 10, 20, 50 и 80 мкг и проводят процедуру по 7.3.1, 7.3.2, 7.3.3. Измеряют оптическую плотность градуировочных растворов так, как это описано в 7.3.4, и по результатам измерений строят градуировочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания (в мкг) гидразида малеиновой кислоты в градуировочных растворах.

Примечание – Если нет в наличии контрольной пробы табака, не содержащей остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты, то построение калибровочного графика допускается проводить с использованием стандартных растворов гидразида малеиновой кислоты без табака.

8 Обработка результатов

8.1 Методика вычисления и формула расчета

Количество гидразида малеиновой кислоты в анализируемом образце находят по градуировочному графику.

Содержание остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты в табаке *X*, (мкг/г), вычисляют по формуле

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

где: m - количество гидразида малеиновой кислоты в пробе табака, найденное по градуировочному графику, мкг;

m_o - масса пробы табака для анализа по 7.2, г;

W - среднее содержание воды в пробе для анализа, %.

При разбавлении учитывают степень разбавления раствора. За результат испытаний принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, удовлетворяющих требованиям сходимости (8.2).

8.2 Повторяемость

Разность между результатами двух параллельных определений, выполненных в условиях повторяемости, не должна превышать 5% от их среднего арифметического значения, если содержание гидразида малеиновой кислоты в анализируемой пробе более 10 млн$^{-1}$ (мкг/г) или 10 % при содержании гидразида малеиновой кислоты в анализируемой пробе меньше 10 млн$^{-1}$ (мкг/г).

9 Отчет об испытаниях

В отчете об испытаниях указывают используемый метод и полученные результаты испытаний. Указывают также все условия испытаний, не предусмотренные настоящим стандартом или принятые как необязательные (например процедура предварительной обработки кислотой, описанная в приложении А), которые могут повлиять на результат.

В отчете приводят все сведения, необходимые для идентификации пробы табака.

Приложение А
(справочное)

Дополнительная обработка табака

А.1 Общие положения

А.1.1 Наличие белков в пробе табака для анализа может иногда привести к избыточному пенообразованию при обработке щелочью и при дистилляции. Предварительная обработка соляной кислотой (А.2) приводит к разрушению белков и уменьшению пенообразования.

А.1.2 Очистка дистиллята активированным углем (А.3) предотвращает появление цветной реакции (красно–малиновая окраска раствора) с *п*–ДМАБА, обусловленное содержанием в пробах табака большого количества оснований.

А.1.3 Вышеописанные процедуры проводят при необходимости дополнительной очистки, что установлено экспериментальным путем.

А.2 Предварительная обработка соляной кислотой

А.2.1 Дополнительные необходимые реактивы

А.2.1.1 Соляная кислота *по ГОСТ 3118*. 270 см^3 *молярной концентрации с(HCl)= 3 моль/дм*^{3}, ρ_{20} = 1,18 г/см^3 разбавляют водой до 1000 см^3 и перемешивают.

А.2.1.2 Гидроксид натрия *по ГОСТ 4328*, раствор массовой концентрации 700 г/дм^3.

А.2.2 Проведение обработки кислотой

В дистилляционную колбу с пробой для анализа (7.2) приливают 50 см^3 соляной кислоты (А.2.1.1), небольшое количество парафина, нагревают и кипятят содержимое до достижения объема раствора 25–20 см^3. Стенки колбы промывают 25 см^3 дистиллированной воды, вновь кипятят, пока содержимое не уменьшится до объема 25–20 см^3, и дают содержимому колбы остыть.

Примечание – После обработки пробы соляной кислотой ее можно оставить в колбе до утра. Анализ должен быть непременно окончен как можно скорее после добавления гидроксида натрия.

Затем прибавляют 50 см^3 гидроксида натрия (А.2.1.2) и проводят обработку по 7.3.1.

А.3 Очистка активированным углем

А.3.1 Дополнительный реактив

А.3.1.1 Уголь активированный ОУ–А.

А.3.2 Проведение обработки

К полученному дистилляту (7.3.2) добавляют 2 г активированного угля (А.3.1.1), встряхивают в течение одной минуты и фильтруют перед упариванием до 6 см^3 (7.3.2).

Приложение В
(справочное)

Требования безопасности

В.1 Во время перегонки использование защитного экрана обязательно.

В.2 Горячую колбу после окончания дистилляции необходимо снимать с устройства, используя теплозащитные перчатки и защитные очки.

После удаления термометра закрывают отверстие пробкой. Содержимое дистилляционной колбы сливают осторожно, чтобы уловить непрореагировавшие гранулы цинка, трижды промывают колбу водой, а затем дважды 10 %–ным раствором соляной кислоты для удаления затвердевших остатков щелочи и цинковых гранул. Колбу заливают раствором соляной кислоты до следующего ее использования. Перед использованием колбу трижды промывают водой. Очень важно обращать внимание на полное удаление остатков цинка, так как его наличие может привести при последующем определении к преждевременному разрушению остатков гидразида малеиновой кислоты на стадии предварительной обработки.

В.3 Длительность использования колб для дистилляции ограничена из–за действия концентрированного раствора гидроксида натрия. Регулярная проверка дистилляционных колб обязательна.

В.4 Для смазки шлифов используют силиконовую вакуумную смазку. Необходимо следить, чтобы гранулы цинка и хлорида железа (II), при добавлении в колбу, не прилипли к смазке, так как это может привести к повреждению соединения шлифов.

В.5 Необходимо оберегать остатки непрореагировавшего цинка от огня.

Приложение ДА
(справочное)

Сравнение структуры международного стандарта со структурой межгосударственного стандарта

Таблица ДА.1

Структура международного стандарта ISO 4876:1980		Структура межгосударственного стандарта ГОСТ 32176-2013 (ISO 4876:1980)	
Раздел	Подраздел	Раздел	Пункт
4	4.1–4.11	4	4.1–4.11
	–		4.12
5	5.1–5.6	5	5.1–5.6
	–		5.7–5.10
–		Приложение ДА (справочное) Сравнение структуры международного стандарта со структурой межгосударственного стандарта	

Примечания

1 При сравнении структур стандартов отличия отмечены в разделах 4 и 5, остальные разделы идентичны.

2 Настоящий стандарт дополнен пунктами 4.12 и 5.7–5.10.

3 В настоящий стандарт внесено дополнительное приложение ДА в соответствии с требованиями, установленными к оформлению межгосударственного стандарта, модифицированного по отношению к международному стандарту ИСО.

УДК 663.974.001.4:006.354 МКС 65.160 MOD

Ключевые слова: табак и табачные изделия, гидразид малеиновой кислоты, содержание, остаточные количества, спектрофотометрический метод, градуировочный график, дистилляция, пирогенератор, фильтрование, определение, обработка результатов, отчет об испытаниях

Подписано в печать 01.07.2014. Формат 60x84 1/8.
Усл. печ. л. 1,86. Тираж 31 экз. Зак. 2518.
Подготовлено на основе электронной версии, предоставленной разработчиком стандарта
ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ»
123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
gost.e-ecolog.ru