ГОСТ Р 51356—99
(ИСО 4876—80)

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Табак и табачные изделия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГИДРАЗИДА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Издание официальное

БЗ 2—99/1068

ГОССТАНДАРТ РОССИИ
Москва

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Техническим комитетом по стандартизации ТК 153 «Табак и табачные изделия», ВНИИТТИ

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Госстандарта России от 24 октября 1999 г. № 424-ст

3 Настоящий стандарт, кроме разделов 2, 4, 5, представляет собой аутентичный текст международного стандарта ИСО 4876—80 «Табак и табачные изделия. Определение содержания остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты»

4 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

© ИПК Издательство стандартов, 2000

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Сущность метода 1
4 Реактивы 2
5 Аппаратура 2
6 Отбор проб 3
7 Методика определения содержания гидразида малеиновой кислоты 4
8 Обработка результатов 5
9 Отчет об испытаниях 5
Приложение А Дополнительная обработка табака 6
Приложение Б Требования безопасности 6
Приложение В Библиография 7

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Табак и табачные изделия

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ ГИДРАЗИДА МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Tobacco and tobacco products.
Determination of maleic hydrazide residues

Дата введения 2000—11—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения остаточных количеств гидразида малеиновой кислоты в табаке и табачных изделиях.

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

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 1770—74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. 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 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие 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

3 Сущность метода

Метод основан на спектрофотометрическом определении желтого комплекса сернокислого гидразина с 4-диметиламинобензальдегидом после удаления летучих оснований кипячением пробы с гидроокисью 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 анализируемого образца кислотой и очистки дистиллята активированным углем.

Издание официальное

4 Реактивы

Используют реактивы только аналитической чистоты.

4.1 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709 или вода эквивалентной чистоты.

4.2 Пара-диметиламинобензальдегид (*п*-ДМАБА) [1], раствор 20 г/дм^3 в 0,5 М растворе серной кислоты.

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 (0 °С) 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 пятиокисью фосфора 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 0,5 М раствора серной кислоты (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 нормативному документу стандартный раствор концентрации 10 мг/см^3

Взвешивают с точностью до 0,1 мг 10 мг эталонного (с содержанием действующего вещества не менее 99 %) кристаллического гидразида малеиновой кислоты в мерную колбу вместимостью 1000 см^3, растворяют в 100 см^3 0,1 М раствора гидроокиси натрия (4.6) и доводят раствор до метки дистиллированной водой.

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 Натрия гидрооксид по ГОСТ 4328—77, 12,5 М раствор.

4.6 Натрия гидрооксид по ГОСТ 4328—77, 0,1 М раствор.

4.7 Кислота серная по ГОСТ 4204—77, 0,5 М раствор.

4.8 Железо (II) хлорное тетрагидрат ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$), по нормативному документу.

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 Минеральное масло с высокой точкой кипения для резервуара термометра.

4.12 Контрольный образец табака, аналогичный анализируемому и не обработанный гидразидом малеиновой кислоты (см. примечание к 7.4).

5 Аппаратура

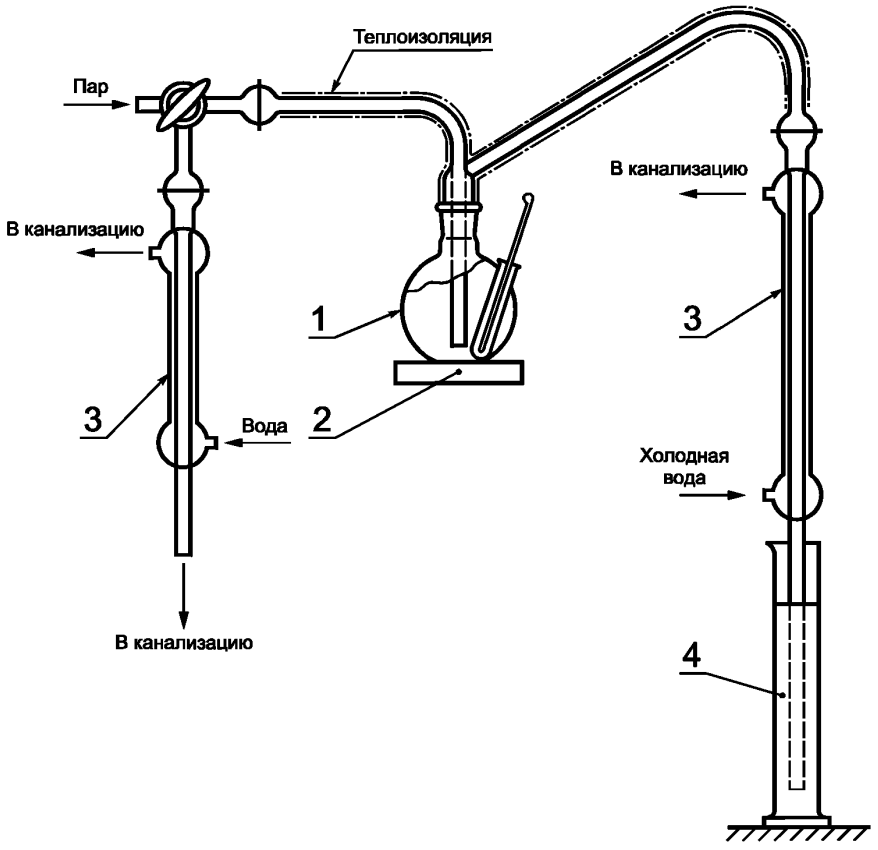
5.1 Мерные колбы вместимостью 25 см^3, 100 см^3, 1000 см^3 по ГОСТ 1770.

5.2 Мерный цилиндр вместимостью 100 см^3 по ГОСТ 1770.

5.3 Химический стакан 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:



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

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

а) парообразователь;
б) колбу плоскодонную со шлифом вместимостью 500 см^3, по ГОСТ 25336;
в) холодильник по ГОСТ 25336;
г) электроплитку с регулированием температуры нагрева;
д) переходы с двумя параллельными горловинами типа П2П по ГОСТ 25336.

Плоскодонная толстостенная дистилляционная колба вместимостью 500 см^3 должна быть со сферическим шлифом и резервуаром для термометра с диапазоном измерения от 0 до 360 °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 [2] или другая с такими же техническими характеристиками.

5.8 Весы лабораторные по ГОСТ 24104 с погрешностью не более 0,01 г.

5.9 Пипетки градуированные вместимостью 2, 5, 10 см^3 по ГОСТ 29227.

5.10 Термометр жидкостный по ГОСТ 28498 с диапазоном измерения от 0 до 360 °С и ценой деления 1 °С.

6 Отбор проб

Образцы отбирают в соответствии с ГОСТ 30040.

7 Методика определения содержания гидразида малеиновой кислоты

7.1 Подготовка образцов для испытаний

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

7.2 Взятие навесок

1 г приготовленного образца взвешивают с точностью до 0,01 г.

7.3 Проведение анализа

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

7.3.1 *Щелочная обработка*

Навеску образца переносят в дистилляционную колбу (рисунок 1), добавляют 50 см^3 раствора гидроокиси натрия (4.5) и немного гранул, обеспечивающих равномерность кипения (4.10). Вводят термометр с диапазоном измерения от 0 до 360 °С в резервуар для термометра, содержащий высококипящее масло (4.11), и осторожно нагревают колбу, помешивая время от времени содержимое. Обработку проводят до тех пор, пока термометр не покажет 165 °С (ориентировочно 10—15 мин) и затем охлаждают колбу в течение 5 мин.

7.3.2 *Дистилляция* (см. приложение Б)

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 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) °С. 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 [3].

При необходимости перед дальнейшими операциями 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 (4.7), 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 $A_п$, нм, вычисляют по формуле

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

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

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 приготовленной пробе.

7.4 Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика к навескам табака массой 1 г (4.11) добавляют по 0, 1, 2, 5 и 8 $см^3$ раствора гидразида малеиновой кислоты, 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 калибровочных растворов так, как это описано в 7.3.4 и по результатам измерений строят калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания (в мкг) гидразида малеиновой кислоты в калибровочных растворах.

Примечание — Если нет в наличии контрольного образца табака, не содержащего 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 калибровочному графику.

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

$$X = \frac{m}{m_o} \times \frac{100}{100 - m_w}, \qquad (2)$$

где m — количество гидразида малеиновой кислоты в образце, найденное по калибровочному графику, мкг;

m_o — масса образца табака, взятая для анализа, г;

m_w — среднее содержание воды в образце, %.

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

8.2 Сходимость

Разница между результатами двух параллельных определений, выполненных в одно и то же время или одно за другим одним и тем же оператором, не должна превышать 5 % от их средней величины, если содержание гидразида малеиновой кислоты в пробе более 10 мкг/г или 1 мг/г при содержании гидразида малеиновой кислоты в пробе меньше 10 мкг/г.

9 Отчет об испытаниях

В отчете об испытаниях указывают используемый метод и полученные результаты испытаний. Указывают также все условия испытаний, не предусмотренные данным 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 образца.

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(справочное)

Дополнительная обработка табака

А.1 Общие положения

А.1.1 Наличие белков в анализируемом образце табака может иногда привести к избыточному пенообразованию при обработке щелочью и при дистилляции. Предварительная обработка 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 образцах табака большого количества оснований.

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

А.2 Предварительная обработка кислотой

А.2.1 Дополнительные необходимые реактивы

А.2.1.1 Соляная кислота по ГОСТ 3118, 3 М раствор. 270 см^3 соляной кислоты ρ_{20} = 1,18 г/см^3 разбавляют водой до 1000 см^3 и перемешивают.

А.2.1.2 Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 700 г/дм^3.

А.2.2 Проведение обработки кислотой

В дистилляционную колбу с навеской анализируемого образца 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 образца кислотой он может быть оставлен в колбе до утра. Анализ должен быть непременно окончен как можно скорее после добавления гидроокиси натрия.

Затем прибавляют 50 см^3 гидроокиси 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, [4].

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 Б
(справочное)

Требования безопасности

Б.1 Во время перегонки использование защитного экрана обязательно.

Б.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.

Б.3 Длительность использования колб для дистилляции ограничена из-за действия концентрированного раствора гидроокиси натрия. Регулярная проверка дистилляционных колб обязательна.

Б.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.

Б.5 Необходимо оберегать остатки непрореагировавшего цинка от огня.

ПРИЛОЖЕНИЕ В
(справочное)

Библиография

[1] ТУ 6-09-3272—77 Пара-Диметиламинобензальдегид. Технические условия
[2] ТУ 46-22-236—79 Мельница электрическая лабораторная. Технические условия
[3] ТУ 25-11-917—76 Ротационный вакуумный испаритель ИР-1М. Технические условия
[4] МРТУ 6-09-1049—64 Уголь активированный ОУ-А. Технические условия

УДК 663.97:543.06:006.354 ОКС 65.160 Н89 ОКСТУ 9193

Ключевые слова: гидразид малеиновой кислоты, остаточные количества, табак, спектрофотометрия, калибровочный график, дистилляция, парогенератор, фильтрование, методы анализа

Редактор *Т.П.Шашина*
Технический редактор *В.Н.Прусакова*
Корректор *Т.И.Кононенко*
Компьютерная верстка *А.Н. Золотаревой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 29.09.99. Подписано в печать 29.12.99. Усл.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,80.
Тираж 352 экз. С 4140. Зак. 1072.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип. "Московский печатник", 103062, Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru