УДК 661.635:636.087:546.19.06:006.354 Группа Л19

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ФОСФАТЫ КОРМОВЫЕ

Методы определения мышьяка

ГОСТ 24596.8—81

Feed phosphates.
Methods for determination of arsenic

МКС 65.120
ОКСТУ 2109

Дата введения 01.01.82

Настоящий стандарт распространяется на кормовые фосфаты, получаемые из минерального сырья, содержащие от 0,0002 % до 0,008 % мышьяка, и устанавливает методы его определения.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1 Общие требования — по ГОСТ 24596.0.

Разд. 2. **(Исключен, Изм. № 2).**

3. ВИЗУАЛЬНО-КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

3.1. Сущность метода

Метод основан на визуальном сравнении интенсивности окрашивания бромнортутной или хлорнортутной бумаги, поглотившей мышьяковистый водород из анализируемого раствора, со шкалой сравнения или с бромнортутной или хлорнортутной бумагой, поглотившей мышьяковистый водород из раствора сравнения, содержащего известное количество мышьяка.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Прибор для определения мышьяка (черт. 2) или по ГОСТ 10485, или другой аналогичный.

Кислота серная по ГОСТ 4204, разбавленная 1:4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, плотностью 1,17—1,19 г/см^3 и раствор с массовой долей соляной кислоты 20 %.

Никель двухлористый 6-водный по ГОСТ 4038, раствор с массовой долей двухлористого никеля 10 %.

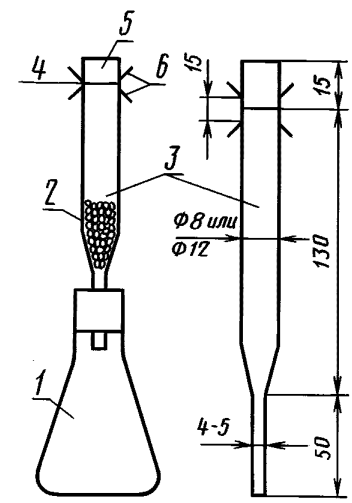
Кислота уксусная по ГОСТ 61, раствор с массовой долей уксусной кислоты 5 %.

Олово (II) хлорид 2-водное по ТУ 6—09—5393, раствор с массовой долей двухлористого олова 10 %; готовят следующим образом: 50,0 г двухлористого олова растворяют в 50 см^3 соляной кислоты плотностью 1,17—1,19 г/см^3 при нагревании на водяной бане и разбавляют водой до 500 см^3.

Ртуть бромная или ртуть хлорная, спиртовой раствор с массовой долей бромной ртути или хлорной ртути 5 %.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор с массовой долей уксуснокислого свинца 5 %; готовят растворением соли в 5 %-ном растворе уксусной кислоты.

Прибор для определения мышьяка визуально-колориметрическим методом



1 — колба; *2* — тампон из ваты; *3* — трубка; *4* — квадрат бромнортутной или хлорнортутной бумаги; *5* — отрезанная часть трубки; *6* — стеклянные крючки

Черт. 2*

*Черт. 1. **(Исключен, Изм. № 2).**

gost.e-ecolog.ru

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300, высший сорт.

Цинк гранулированный.

Парафин нефтяной для пищевой промышленности по ГОСТ 23683.

Бумага бромнортутная или бумага хлорнортутная; готовят следующим образом: полоски бумаги «полуватман» или фильтр «синяя лента» погружают на 1 ч в раствор бромной ртути или хлорной ртути, после этого их укладывают на стеклянные трубки так, чтобы бумага касалась трубок лишь краями, и сушат на воздухе. Бумагу разрезают на квадраты 20×20 мм и хранят в банке из темного стекла с притертой пробкой. Бумага годна в течение 30 сут.

Раствор, содержащий 0,1 мг мышьяка в 1 $см^3$ (раствор А); готовят по ГОСТ 4212. Раствор, содержащий 0,001 мг мышьяка в 1 $см^3$ (раствор Б); готовят разбавлением раствора А. Раствор Б годен в течение 24 ч.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3. Подготовка к анализу

3.3.1. Приготовление шкалы сравнения

(Для продукта с массовой долей мышьяка от 0,002 % до 0,008 %)

Для приготовления шкалы сравнения готовят серию образцов шкалы сравнения: в четыре колбы прибора вместимостью 100 $см^3$ каждая с меткой на 60 $см^3$ пипсткой с делениями вместимостью 10 $см^3$ вносят раствор Б в соответствии с табл. 2. Приливают по 25 $см^3$ раствора серной кислоты, доливают водой до метки, приливают по 1 $см^3$ раствора двухлористого олова, по одной капле раствора двухлористого никеля и перемешивают. В колбы опускают по 5 г гранулированного цинка и быстро закрывают их пробками, в которые вставлены трубки диаметром в соответствии с табл. 2, подготовленные следующим образом: в нижнюю часть трубки помещают тампон из ваты, предварительно смоченной раствором уксуснокислого свинца, и отжатый почти досуха. На верхний срез трубки помещают квадрат бромнортутной или хлорнортутной бумаги и прижимают его отрезанной частью трубки с помощью резинок, надеваемых на стеклянные крючки. Края трубок должны быть плотно пригнанными друг к другу. Содержимое колбы осторожно перемешивают.

Таблица 2*

Массовая доля мышьяка в продукте, %	Масса навески анализируемой пробы, г	Объем раствора Б для приготовления шкалы сравнения, $см^3$	Масса мышьяка в образцах шкалы сравнения, мг	Диаметр трубки прибора, мм
От 0,0002 до 0,0003	1,00—1,10	—	—	8
Св. 0,0003 » 0,0006	0,50—0,60	—	—	8
» 0,0006 » 0,0009	0,40—0,50	—	—	8
» 0,0009 » 0,001	0,30—0,40	—	—	12
» 0,001 » 0,002	0,25—0,30	4; 5; 6 и 7	0,004; 0,005; 0,006 и 0,007	12
» 0,002 » 0,005	0,10—0,12	3; 4; 5; 6 и 7	0,003; 0,004; 0,005; 0,006 и 0,007	12
» 0,005 » 0,008	0,10—0,11	5; 6; 7; 8 и 9	0,005; 0,006; 0,007; 0,008; 0,009	12

Через 1,5 ч из трубок вынимают квадраты бромнортутной или хлорнортутной бумаги и погружают их в расплавленный парафин или плотно обтягивают полиэтиленовой пленкой. Шкалу сравнения хранят в течение 30 сут.

Для каждого образца шкалы сравнения должно быть получено не менее двух квадратов с одинаковой окраской кружков; в противном случае приготовление образцов шкалы сравнения и определение мышьяка в них готовят вновь.

3.4. Проведение анализа

Пробу анализируемого продукта, подготовленную по ГОСТ 24596.1, массой в соответствии с табл. 2 помещают в колбу прибора. Для продукта с массовой долей мышьяка от 0,0002 % до 0,0009 % используют колбу прибора вместимостью 250 $см^3$, куда приливают 50 $см^3$ 20 %-ного раствора

*Табл. 1. **(Исключена, Изм. № 2).**

соляной кислоты и кипятят в течение 3—5 мин (раствор может быть мутным). После охлаждения в колбу приливают 150 см^3 воды. Для продукта с массовой долей мышьяка свыше 0,0009 % до 0,008 % используют колбу прибора вместимостью 100 см^3, куда приливают 25 см^3 раствора серной кислоты и доливают водой до метки 60 см^3.

Далее в колбу прибавляют 1 см^3 раствора двухлористого олова, одну каплю раствора двухлористого никеля и перемешивают, затем опускают 5,0 г гранулированного цинка и быстро закрывают пробкой, в которую вставлена трубка диаметром в соответствии с табл. 2, подготовленная так же, как при приготовлении шкалы сравнения (п. 3.3). Через 1,5 ч из трубки вынимают квадрат бромнортутной или хлорнортутной бумаги.

Если расчет мышьяка ведется по шкале сравнения, квадрат бромнортутной или хлорнортутной бумаги погружают в расплавленный парафин или плотно обтягивают полиэтиленовой пленкой.

(Измененная редакция, Изм. № 2)

3.5. Обработка результатов

Продукт считают соответствующим требованиям нормативно-технической документации, если окраска бумаги от анализируемого раствора не будет интенсивнее окраски бумаги от раствора сравнения, приготовленного одновременно в тех же условиях и содержащего в том же объеме те же количества реактивов и раствор Б в количестве, указанном в нормативно-технической документации на конкретный продукт.

При определении по шкале сравнения продукт считают соответствующим требованиям нормативно-технической документации, если окраска бумаги от анализируемого раствора не будет интенсивнее окраски образца шкалы сравнения, количество мышьяка в котором указано в нормативно-технической документации на конкретный продукт. Результаты взвешивания анализируемой пробы записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

4.1. Сущность метода

Метод основан на восстановлении мышьяка до мышьяковистого водорода, поглощении его раствором йода, окрашивании раствором молибденовокислого аммония в присутствии аскорбиновой кислоты и фотометрическом измерении оптической плотности.

4.2. Аппаратура, материалы, реактивы

Прибор для отгонки и поглощения мышьяка (черт. 3) или аналогичный.

Спектрофотометр СФ-26 или аналогичный.

Фотоэлектроколориметр типа КФК-2, ФЭК-56 М или аналогичный.

Кюветы от фотоэлектроколориметра с толщиной поглощающего свет слоя 30, 50 мм.

Термостат с погрешностью регулирования температуры до ±2,5 °С.

Вата по ГОСТ 5556.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, раствор с массовой долей молибденовокислого аммония 1 %; готовят растиранием 1,0 г молибденовокислого аммония в смеси, состоящей из 60 см^3 воды и 14 см^3 концентрированной серной кислоты при нагревании до 100 °С. По охлаждении разбавляют водой до 100 см^3. Если раствор мутный, его фильтруют.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

Йод металлический по ГОСТ 4159, ч. д.а, раствор концентрации c (1/2 J_2)=0,1 моль/дм^3 (0,1 н.), готовят по ГОСТ 25794.2. Раствор йода концентрации c (1/2 J_2)=0,005 моль/дм^3 (0,005 н.), готовят перед употреблением разбавлением водой 0,1 моль/дм^3 раствора йода.

Калий йодистый по ГОСТ 4232.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой долей аскорбиновой кислоты 1 %, готовят перед применением.

Кислота серная по ГОСТ 4204.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см^3 и раствор с массовой долей соляной кислоты 20 %.

Кислота уксусная по ГОСТ 61, х. ч., ледяная, раствора с массовой долей уксусной кислоты 5 %.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор концентрации c (NaOH)=0,1 моль/дм^3.

Никель двухлористый 6-водный по ГОСТ 4038, раствор с массовой долей двухлористого никеля 10 %.

Олово (II) хлорид 2-водное по ТУ 6—09—5393, раствор с массовой долей двухлористого олова 10 %, готовят по ГОСТ 4517.

Стандартные растворы мышьяка:

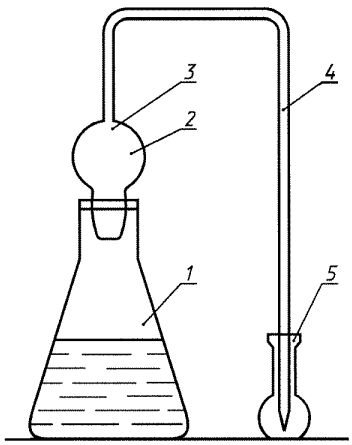
раствор, содержащий 0,1 мг мышьяка в 1 $см^3$, — основной раствор (раствор А), готовят по ГОСТ 4212; хранят не более 1 года;

раствор, содержащий 0,001 мг мышьяка в 1 $см^3$, — рабочий раствор (раствор Б), готовят следующим образом: 1 $см^3$ раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ и доводят объем раствора водой до метки; годен в день приготовления.

Свинец уксуснокислый по ГОСТ 1027, раствор с массовой долей уксуснокислого свинца 5 %; готовят растворением соли в 5 %-ном растворе уксусной кислоты.

Цинк по ТУ 6—09—5294, х. ч., гранулированный.

Прибор для отгонки и поглощения мышьяка



1 — реакционная колба вместимостью 250, 300 $см^3$; *2* — вата, пропитанная раствором уксуснокислого свинца; *3* — расширение для ваты; *4* — соединительная трубка со шлифом; *5* — мерная колба вместимостью 25 $см^3$

Черт. 3

4.3. Подготовка к испытанию и проведение анализа

4.3.1. Подготовка прибора для отгонки и поглощения мышьяка

Прибор собирают в соответствии с черт. 3. Прибор состоит из реакционной колбы вместимостью 250 или 300 $см^3$, соединительной трубки (внешний диаметр 4—5 мм) с расширением для ваты, шлифом и капилляром.

4.3.2. Приготовление ваты

Вату пропитывают раствором уксуснокислого свинца и помещают в расширенную часть соединительной трубки.

4.3.3. Приготовление растворов сравнения и построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика готовят растворы сравнения и контрольный раствор. В пять реакционных колб (черт. 3) бюреткой вместимостью 25 $см^3$ вносят раствор Б мышьяка в соответствии с табл. 3. В шестую реакционную колбу раствор Б не вносят. В каждую реакционную колбу приливают 40 $см^3$ раствора соляной кислоты с массовой долей 20 % и воду до объема 100 $см^3$, добавляют 2 $см^3$ раствора двухлористого олова и одну каплю раствора двухлористого никеля. В шесть мерных колб вместимостью 25 $см^3$ наливают поглотительный раствор — по 15 $см^3$ раствора йода *с* $(1/2\ J_2)$=0,005 моль/$дм^3$ и 0,1 $см^3$ раствора гидроокиси натрия. При измерении оптической плотности на ФЭК-56 М для приготовления контрольного раствора берут удвоенное количество всех реактивов и мерную колбу вместимостью 50 $см^3$.

В реакционные колбы вносят 4,5—5,0 г металлического цинка и быстро присоединяют газоотводные трубки, концы которых опущены в мерные колбы вместимостью 25 $см^3$ с поглотительным раствором. Отгоняют мышьяковистый водород в течение 1,5 ч. После этого колбы с поглотительным раствором отделяют от приборов и обмывают концы трубок небольшим количеством воды. В колбы прибавляют по 2,5 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония и по 2 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, добавляют дистиллированную воду на 1—1,5 см ниже уровня метки и перемешивают. Колбы помещают в кипящую водяную баню или в термостат с температурой (100±2) °С для развития окраски на 10 мин. После охлаждения доводят объемы растворов водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность растворов по отношению к контрольному раствору, приготовленному одновременно в тех же условиях и содержащему все реактивы, кроме раствора Б, на спектрофотометре СФ-26 при длине волны λ = 840 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 30 мм, на фотоэлектроколориметре КФК-2 при длине волны λ = 750 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм или на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 М (светофильтр № 9) в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 50 мм.

По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси абсцисс содержащиеся в растворах сравнения массы мышьяка в миллиграммах, а на оси ординат — соответствующие им значения оптических плотностей. Каждая точка градуировочного графика должны представлять собой среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений.

Таблица 3

Массовая доля мышьяка в продукте, %	Масса навески анализируемой пробы, г	Объем рабочего раствора (раствор Б) для построения градуировочного графика, $см^3$	Масса мышьяка в растворе сравнения, мг
От 0,0002 до 0,0005	2,00—3,00	2; 5; 10; 15; 20	0,002; 0,005; 0,010; 0,015; 0,020
Св. 0,0005 до 0,001	1,00—1,50		
0,001 0,002	0,50—0,80		
0,002 0,003	0,30—0,50		
0,003 0,005	0,20—0,30		
0,005 0,008	0,15—0,20		

4.3.4. Проведение анализа

Пробу анализируемого продукта, подготовленную по ГОСТ 24596.1, массой в соответствии с табл. 3 взвешивают, результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака, помещают в реакционную колбу, приливают 40 $см^3$ раствора соляной кислоты с массовой долей 20 %. При анализе кормового трикальцийфосфата раствор нагревают до кипения и кипятят 3 мин, затем охлаждают. К раствору добавляют воду до объема 100 $см^3$, 2 $см^3$ раствора двухлористого олова и одну каплю раствора двухлористого никеля.

В мерную колбу вместимостью 25 $см^3$ наливают поглотительный раствор — 15 $см^3$ раствора йода c (1/2 J_2)=0,005 моль/$дм^3$ и 0,1 $см^3$ раствора гидроокиси натрия. Далее собирают прибор и выполняют определение в соответствии с п. 4.3.3.

4.3.5. Обработка результатов

Массовую долю мышьяка (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m \cdot 1000},$$

где m — масса навески анализируемой пробы, г;

m_1 — масса мышьяка, найденная по градуировочному графику, мг.

За результат анализа принимают среднеарифметическое значение результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми при доверительной вероятности P = 0,95 не превышает допускаемое расхождение, равное:

0,00005 % — при массовой доле мышьяка от 0,0002 до 0,0009 %;

0,0005 % — при массовой доле мышьяка свыше 0,0009 до 0,008 %.

Разд. 4. **(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством химической промышленности СССР

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 13.02.81 № 706

3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта, подпункта
ГОСТ 61—75	3.2, 4.2
ГОСТ 1027—67	3.2, 4.2
ГОСТ 3118—77	3.2, 4.2
ГОСТ 3765—78	4.2
ГОСТ 4038—79	3.2, 4.2
ГОСТ 4159—79	4.2
ГОСТ 4204—77	3.2, 4.2
ГОСТ 4212—76	3.2, 4.2
ГОСТ 4232—74	4.2
ГОСТ 4328—77	4.2
ГОСТ 4517—87	4.2
ГОСТ 5556—81	4.2
ГОСТ 6709—72	4.2
ГОСТ 10485—75	3.2
ГОСТ 18300—87	3.2
ГОСТ 23683—89	3.2
ГОСТ 24596.0—81	1.1
ГОСТ 24596.1—81	3.4, 4.3.4
ГОСТ 25794.2—83	4.2
ТУ 6—09—5294—86	4.2
ТУ 6—09—5393—88	3.2, 4.2

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 7—95 Межгосударственного совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11—95)

6. ИЗДАНИЕ (апрель 2004 г.) с Изменениями № 1, 2, утвержденными в феврале 1986 г., декабре 1990 г. (ИУС 5—86, 3—91)

gost.e-ecolog.ru