

КОРМА РАСТИТЕЛЬНЫЕ**Методы определения меди**

Vegetable feeds.
Methods for determination of copper

ГОСТ
27995—88

ОКСТУ 9709

Дата введения **01.01.90**

Настоящий стандарт распространяется на корма растительного происхождения и устанавливает атомно-абсорбционный* и фотометрический методы определения массовой доли меди.

1. ОТБОР ПРОБ

Отбор проб — по ГОСТ 1721, ГОСТ 1722, ГОСТ 7194, ГОСТ 13586.3, ГОСТ 13979.0, ГОСТ 27262.

2. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ

Метод основан на сравнении поглощения резонансного излучения свободными атомами меди, образующимися в пламени при введении в него растворов золы кормов и растворов сравнения с известной концентрацией меди.

2.1. Аппаратура и реактивы

2.1.1. Для подготовки проб к испытанию и их минерализации применяют:

измельчитель проб растений ИПР-2, соломорезку ИСР-1;

сушилку проб кормов СК-1 или шкаф сушильный лабораторный с погрешностью поддержания температуры не более 5 °С;

мельницу лабораторную МРП-2;

сито с круглыми отверстиями диаметром 1 мм, изготовленное из стали или алюминия;

ступку фарфоровую с пестиком;

весы лабораторные 3-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104**;

печь муфельную, обеспечивающую поддержание температуры 525 °С с погрешностью не более 25 °С;

щипцы для тиглей муфельные;

баню водяную;

плитку электрическую с регулятором нагрева;

стеклянные или пластмассовые банки вместимостью 250 см³ с плотно закрывающимися пробками или крышками;

тигли фарфоровые низкие № 4 по ГОСТ 9147;

стекла часовые диаметром 5 см;

палочки стеклянные оплавленные;

воронки стеклянные лабораторные диаметром 36—56 мм по ГОСТ 25336;

пробирки градуированные со шлифом вместимостью 20 см³ по ГОСТ 25336;

штатив для пробирок;

бюретки с краном 2-го класса точности вместимостью 50 см³ или дозаторы агрессивных жидкостей вместимостью 2 и 5 см³ с погрешностью дозирования не более 2 %, выполненные из материалов, не загрязняющих раствор медью;

стакан вместимостью 200—250 см³ по ГОСТ 25336;

пипетку 2-го класса точности вместимостью 10 см³;

* По ГОСТ 30692.

** С 1 июля 2002 г. вводится в действие ГОСТ 24104—2001 (здесь и далее).

кислоту соляную по ГОСТ 3118, х.ч., разбавленную дистиллированной водой 1:1, 1:10 и 1:40 по объему;

воду дистиллированную или деионизированную; пригодность воды для анализа проверяют следующим образом: на электроплитке в стакане вместимостью 200—250 см³ упаривают 500 см³ воды. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:40, перемешивают круговым движением, стараясь обмыть стенки стакана, и анализируют по п. 2.3.2 или п. 3.3.2. Массовая концентрация меди в полученном растворе не должна превышать 0,2 мкг/см³ (2 млн⁻¹ в пересчете на массовую долю в растительном материале).

2.1.2. Для определения меди в растворе золы применяют:

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г по ГОСТ 24104;

атомно-абсорбционный спектрометр С-302, С-112 или С-115;

лампу с полым катодом для определения меди ЛСП-1 или ЛТ-2;

компрессор воздушный мембранный производительностью не менее 20 см³/мин при давлении не менее 300 кПа;

ацетилен растворенный технический по ГОСТ 5457 или пропан-бутан бытовой в баллоне;

колбы мерные с шлифованными пробками 2-го класса точности вместимостью 50, 100 и 1000 см³ по ГОСТ 1770;

бюретку с краном 2-го класса точности вместимостью 10 см³ и пипетку 2-го класса точности вместимостью 1 см³;

кислоту соляную по ГОСТ 3118, х.ч., разбавленную дистиллированной водой 1:40 по объему;

кислоту серную по ГОСТ 4204, х.ч.;

воду дистиллированную или деионизированную, проверенную по п. 2.1.1;

медь сернокислую 5-водную по ГОСТ 4165, х.ч.

Примечание. Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду и другие средства измерений, имеющие такие же или лучшие метрологические характеристики.

2.2. Подготовка к испытанию

2.2.1. Подготовка проб к испытанию

Среднюю пробу сена, силоса, сенажа, соломы, зеленых кормов измельчают на отрезки длиной 1—3 см; корнеплоды разрезают на пластинки (ломтики) толщиной до 0,8 см. Методом квартования выделяют часть средней пробы, масса которой после высушивания должна быть не менее 100 г. Высушивание проб проводят в сушильном шкафу при температуре 60—65 °С до воздушно-сухого состояния.

После высушивания воздушно-сухую пробу размалывают на лабораторной мельнице и просеивают через сито. Остаток на сите измельчают ножницами или в ступке, добавляют к просеянной части и тщательно перемешивают.

Подготовленную для испытания пробу хранят в стеклянной или пластмассовой банке с крышкой в сухом месте.

2.2.2. Перекристаллизация сернокислой меди

Навеску сернокислой меди массой 100 г растворяют в 150 см³ горячей дистиллированной воды, раствор упаривают до образования пленки кристаллов и охлаждают. На следующий день кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды. Далее соль нагревают 24 ч при 105 °С и выдерживают 1—2 дня в эксикаторе над раствором с массовой долей серной кислоты 13 % до постоянной массы. Полученный препарат точно отвечает формуле $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

2.2.3. Приготовление раствора меди массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А)

3,929 г свежеперекристаллизованной 5-водной сернокислой меди растворяют в дистиллированной воде, содержащей 1 см³ концентрированной серной кислоты, доводят объем раствора дистиллированной водой до 1 дм³ в мерной колбе, перемешивают и хранят в склянке с притертой пробкой не более 1 года.

2.2.4. Приготовление раствора меди массовой концентрации 20 мкг/см³ (раствор Б)

В мерную колбу вместимостью 50 см³ с помощью пипетки помещают 1 см³ раствора А, доводят до метки соляной кислотой, разбавленной 1:40, и перемешивают. Раствор хранят не более 3 мес. Допускается приготовление смешанного раствора меди, цинка, марганца, железа.

2.2.5. Приготовление растворов сравнения

В мерные колбы вместимостью 100 см³ из бюретки вместимостью 10 см³ наливают указанные в таблице объемы раствора Б, доводят до меток соляной кислотой, разбавленной 1:40, и тщательно

перемешивают. Растворы сравнения готовят в день проведения испытания. Допускается приготовление смешанных растворов меди, цинка, марганца, железа.

Номер раствора сравнения	Объем раствора Б, см ³	Массовая концентрация меди в растворе сравнения, мкг/см ³	Массовая концентрация меди в растворе сравнения в пересчете на массовую долю в растительном материале, млн ⁻¹ (мг/кг)
1	0	0	0
2	1	0,2	2
3	2	0,4	4
4	5	1,0	10
5	10	2,0	20

2.3. Проведение испытания

2.3.1. Озоление растительного материала и растворение золы

В тигле взвешивают с погрешностью не более 0,02 г навеску испытуемой пробы, подготовленной по п. 2.2.1, массой 2 г. Тигель помещают в холодную муфельную печь и повышают температуру до 250—300 °С. После прекращения выделения дыма температуру печи поднимают до (525±25) °С и ведут прокаливание в течение трех часов. Затем тигель охлаждают, золу смачивают несколькими каплями дистиллированной воды и из бюретки или дозатором приливают 2 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:1. Тигель помещают на кипящую баню и упаривают кислоту до влажных солей. Из бюретки или дозатором в тигель приливают 5 см³ соляной кислоты, разбавленной 1:10, накрывают часовым стеклом и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 30 мин. Раствор золы, не фильтруя, с помощью палочки переносят через воронку в пробирку, установленную в штативе. Тигель, палочку и воронку тщательно обмывают дистиллированной водой, доводят раствор дистиллированной водой до метки, перемешивают и дают осадку отстояться. Пробу для анализа берут, не взмучивая осадка.

Допускается отделение раствора золы от нерастворившегося остатка фильтрованием через бумажный фильтр.

Одновременно ставят в трех повторениях контрольный опыт, проводя его через все стадии анализа, исключая взятие навески испытуемой пробы.

2.3.2. Определение меди в растворе золы

2.3.2.1. Определение меди в растворе золы проводят по аналитической линии 324,7 нм, используя для атомизации пламя ацетилен-воздух или пропан-бутан-воздух. Пламя окислительное (прозрачное, голубое). Ширину щели монохроматора, расход газов, ток, питающий лампу с полым катодом, устанавливают в соответствии с инструкциями, прилагаемыми к прибору и лампе. При установке горелки относительно просвечивающего луча добиваются максимальных значений поглощения для растворов сравнения.

2.3.2.2. Приборы, позволяющие считывать показания в единицах пропускания или оптической плотности, градуируют по серии растворов сравнения. При стабилизировавшемся режиме работы прибора в пламя вводят первый раствор сравнения, не содержащий медь, и устанавливают начало отсчета (нулевое значение оптической плотности или 100 % пропускания). Затем вводят в пламя пятый раствор сравнения с максимальной концентрацией меди и с помощью соответствующих регулировок устанавливают размах шкалы. Снова вводят первый раствор сравнения, проверяют и, если требуется, корректируют установку начала отсчета. Затем вводят в пламя остальные растворы сравнения в порядке возрастания в них концентрации меди и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора по шкале пропускания или равномерной шкале оптической плотности.

2.3.2.3. Приборы, имеющие цифровые преобразователи измеряемого сигнала в значение концентрации, градуируют по двум растворам сравнения — первому и пятому. Установив начало отсчета (нулевое значение концентрации) по первому раствору сравнения, в пламя вводят пятый раствор сравнения и добиваются положения, когда величина отсчета равна соответствующему этому раствору значению массовой доли меди в растительном материале — 20,0 млн⁻¹. Поочередно вводя в пламя первый и пятый растворы сравнения, добиваются точной установки указанных значений.

2.3.2.4. Отградуировав прибор по растворам сравнения, в пламя вводят растворы золы и регистрируют соответствующие им показания измерительного прибора. Одновременно проводят контрольный опыт. Через каждые десять измерений в пламя вводят первый и пятый растворы сравнения для проверки градуировочной характеристики прибора. Если при проверке обнаружива-

ются отклонения показаний прибора, вызывающие погрешность измерений более чем на 3 % отн., градуировку прибора корректируют или повторяют и последние десять растворов золы анализируют снова.

Если показание прибора для раствора золы превышает показание для пятого раствора сравнения, раствор золы разбавляют соляной кислотой, разбавленной 1:40, и повторяют измерение. При таком же разбавлении повторяют и контрольный опыт.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. При использовании приборов, позволяющих считывать показания в единицах пропускания или оптической плотности, по данным, полученным для растворов сравнения, строят градуировочный график. По оси абсцисс откладывают массовые концентрации меди в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в растительном материале в млн^{-1} , указанные в таблице, а по оси ординат — соответствующие им показания измерительного прибора. По градуировочному графику находят концентрации меди в анализируемых растворах в пересчете на массовые доли в растительном материале в млн^{-1} .

2.4.2. При использовании приборов, позволяющих считывать показания в единицах концентрации, благодаря линейной зависимости показаний от массовой концентрации меди в растворе в используемом диапазоне концентраций полученный отсчет равен массовой концентрации меди в анализируемом растворе в пересчете на массовую долю в растительном материале в млн^{-1} .

2.4.3. Массовую долю меди в воздушно-сухом растительном материале (X), млн^{-1} , вычисляют по формуле

$$X = K(C - \bar{C}_1), \quad (1)$$

где K — коэффициент, учитывающий разбавление анализируемого раствора; при анализе неразбавленных растворов $K=1$, разбавленных в 2 раза — 2 и т. д.;

C — массовая концентрация меди в растворе золы в пересчете на массовую долю в растительном материале, млн^{-1} ;

\bar{C}_1 — среднее арифметическое значений массовой концентрации меди, полученных в контрольном опыте, в пересчете на массовую долю в растительном материале, млн^{-1} .

Значение результата контрольного опыта не должно превышать $1/3$ массовой доли меди в растительном материале.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений. Результат вычисляют до второго десятичного знака и округляют до первого десятичного знака.

Допускается проведение анализа без параллельных определений при наличии в партии испытуемых проб стандартных образцов (СО). За результат испытания принимают результат единичного определения, если разница между воспроизведенным и аттестованным в СО содержанием определяемого элемента не превышает $0,7 D$. В этом случае обязателен выборочный статистический контроль сходимости параллельных определений.

Контрольные анализы проводят в двух параллельных определениях.

2.4.4. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений ($d_{\text{абс}}$) и между результатами, полученными в разных условиях ($D_{\text{абс}}$), при доверительной вероятности $P = 0,95$ не должны превышать следующих значений:

$$d_{\text{абс}} = 0,17 \bar{X} + 0,22; \quad (2)$$

$$D_{\text{абс}} = 0,52 \bar{\bar{X}} - 0,31, \quad (3)$$

где \bar{X} — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, млн^{-1} ;

$\bar{\bar{X}}$ — среднее арифметическое результатов двух испытаний, выполненных в разных условиях, млн^{-1} .

Предельную погрешность результата анализа (Δ_{Σ}), млн^{-1} , при односторонней доверительной вероятности $P = 0,95$ вычисляют по формуле

$$\Delta_{\Sigma} = 0,30 \bar{X} - 0,18, \quad (4)$$

где \bar{X} — массовая доля меди, млн^{-1} , (результат единичного определения или среднее арифметическое результатов двух параллельных определений).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ СВИНЦА

Метод основан на сравнении оптической плотности желто-коричневого комплексного соединения меди с диэтилдителиокарбаматом, экстрагированного четыреххлористым углеродом из раствора золы и растворов сравнения с известной концентрацией меди.

3.1. Аппаратура, материалы и реактивы

3.1.1. Подготовка проб к испытанию и их минерализации — по п. 2.1.1.

3.1.2. Для определения меди в растворе золы применяют:

фотоэлектроколориметр или спектрофотометр, позволяющий работать в интервале длин волн 420—450 нм;

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г по ГОСТ 24104;

воронки делительные вместимостью 50—100 и 2000 см³ по ГОСТ 25336;

колбы мерные с пришлифованными пробками 2-го класса точности вместимостью 50, 100 и 1000 см³ по ГОСТ 1770;

пипетку 2-го класса точности вместимостью 10 см³ или дозатор той же вместимости с погрешностью дозирования не более 1 %, изготовленный из материала, не загрязняющего раствор медью;

бюретку с краном 2-го класса точности вместимостью 10 см³ и пипетку 2-го класса точности вместимостью 1 см³;

фильтры обеззоленные «белая лента» диаметром 15 см или бумагу фильтровальную лабораторную марки ФНС по ГОСТ 12026; очищают от загрязнения медью следующим образом: фильтры, вложенные в воронки, дважды заполняют соляной кислотой, разбавленной 1:100, промывают небольшими порциями дистиллированной воды до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге и высушивают на воздухе или в сушильном шкафу при температуре не выше 95 °С;

бумагу индикаторную универсальную для определения рН 1—10;

углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288, х.ч. или ч.д.а.;

пригодность реактива для анализа проверяют по ГОСТ 27996;

диэтилдителиокарбамат натрия по ГОСТ 8864, х.ч.;

свинец азотнокислый по ГОСТ 4236, х.ч. или ч.д.а.;

медь сернокислую 5-водную по ГОСТ 4165, х.ч.;

кислоту соляную по ГОСТ 3118, х.ч., разбавленную дистиллированной водой 1:40 и 1:100 по объему;

кислоту серную по ГОСТ 4204, х.ч.;

натрий лимоннокислый трехзамещенный по ГОСТ 22280, ч.д.а.;

воду дистиллированную или деионизированную, проверенную по п. 2.1.1.

Примечание. Допускается использовать аппаратуру, мерную посуду и другие средства измерения, имеющие такие же или лучшие метрологические характеристики.

3.2. Подготовка к испытанию

3.2.1. Подготовка проб к испытанию — по п. 2.2.1.

3.2.2. *Приготовление раствора диэтилдителиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде*

0,664 г диэтилдителиокарбамата натрия помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см³, приливают 1 дм³ четыреххлористого углерода, прибавляют 0,486 г азотнокислого свинца, растворенного в 100 см³ дистиллированной воды, и встряхивают в течение 5 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода с растворенным в нем диэтилдителиокарбаматом свинца фильтруют через сухой бумажный фильтр в сухую склянку из темного стекла. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

3.2.3. *Приготовление раствора с массовой долей лимоннокислого натрия 10 %*

100,0 г трехзамещенного лимоннокислого натрия растворяют в 900 см³ дистиллированной воды. Полученный раствор очищают от примесей меди экстракцией раствором диэтилдителиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде, приготовленном по п. 3.2.2. Для этого 1 дм³ раствора помещают в делительную воронку вместимостью 2000 см³, приливают 10—20 см³ раствора диэтилдителиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде, встряхивают в течение 2—3 мин и после разделения фаз отбрасывают нижний слой. Операцию повторяют до тех пор, пока органическая фаза станет совершенно бесцветной. Затем очищаемый раствор отмывают от следов диэтилдителиокарбамата свинца, встряхивая его с 10—15 см³ четыреххлористого углерода в течение 1—2 мин и отбрасывая органическую фазу.

Промывку повторяют. Очищенный раствор фильтруют через бумажный фильтр с белой лентой, очищенный от загрязнения медью. Раствор хранят в холодильнике не более 1 мес.

3.2.4. Приготовление раствора меди массовой концентрации 1 мг/см³ (раствор А) — по п. 2.2.3.

3.2.5. Приготовление раствора меди массовой концентрации 20 мкг/см³ (раствор Б) — по п. 2.2.4.

3.2.6. Приготовление растворов сравнения — по п. 2.2.5.

3.3. Проведение испытания

3.3.1. Озление растительного материала и растворение золы — по п. 2.3.1.

3.3.2. *Определение меди в растворе золы*

Из растворов золы и растворов сравнения дозатором или пипеткой берут пробы по 10 см³, помещают в делительные воронки, дозатором или из бюретки приливают по 10 см³ раствора лимоннокислого натрия, перемешивают и дозатором или из бюретки приливают по 10 см³ раствора диэтилдитиокарбамата свинца в четыреххлористом углероде. Встряхивают воронки в течение 2 мин. После разделения фаз нижний слой четыреххлористого углерода сливают в кювету фотоэлектроколориметра с толщиной просвечиваемого слоя 20 мм.

Допускается проведение экстракции в других герметично закрывающихся технологических емкостях вместимостью 50—100 см³. Разделение фаз в этом случае проводят в делительных воронках либо отбирают одну из фаз шприцем или пипеткой с грушей.

Экстракты фотометрируют относительно четыреххлористого углерода при длине волны 436 нм или используя светофильтр с максимумом светопропускания в области 420—450 нм.

Одновременно проводят контрольный опыт.

Если значение оптической плотности экстракта из раствора золы превышает значение оптической плотности экстракта из пятого раствора сравнения, раствор золы разбавляют соляной кислотой, разбавленной 1:40, и повторяют описанные выше операции в том же порядке. При таком же разбавлении повторяют и контрольный опыт.

Допускается пропорциональное изменение объемов проб растворов золы, растворов сравнения и растворов реагентов при погрешности дозирования не более 1 %.

Все работы с четыреххлористым углеродом следует проводить в вытяжном шкафу.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. По результатам фотометрирования экстрактов из растворов сравнения строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс массовые концентрации меди в растворах сравнения в пересчете на массовые доли в растительном материале в млн⁻¹, указанные в таблице, а по оси ординат — соответствующие им значения оптической плотности. По градуировочному графику находят массовые концентрации меди в анализируемых растворах в пересчете на массовые доли в растительном материале в млн⁻¹.

3.4.2. Массовую долю меди в воздушно-сухом растительном материале вычисляют по п. 2.4.3.

3.4.3. Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений (d'_{abc}) и между результатами, полученными в разных условиях (D'_{abc}), при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать следующих значений:

$$d'_{abc} = 0,11 \bar{X}' + 0,39; \quad (5)$$

$$D'_{abc} = 0,65 \bar{\bar{X}}' - 0,42, \quad (6)$$

где \bar{X}' — среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, млн⁻¹;

$\bar{\bar{X}}'$ — среднее арифметическое результатов двух испытаний, выполненных в разных условиях, млн⁻¹.

Предельную погрешность результата анализа (Δ'_Σ), млн⁻¹, при односторонней доверительной вероятности $P=0,95$ вычисляют по формуле

$$\Delta'_\Sigma = 0,38 \bar{X}' - 0,25, \quad (7)$$

где \bar{X}' — массовая доля меди, млн⁻¹ (результат единичного определения или среднее арифметическое результатов двух параллельных определений).

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ**1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Государственным агропромышленным комитетом СССР****РАЗРАБОТЧИКИ**

С.Г. Самохвалов, канд. с.-х. наук (руководитель темы); **Н.А. Чеботарева**, канд. биол. наук;
Г.И. Горшкова; **В.А. Чуйков**, канд. биол. наук; **Х.К. Худяков**, канд. биол. наук

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23.12.88 № 4538**3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ****4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ**

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 1721—85	1
ГОСТ 1722—85	1
ГОСТ 1770—74	2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 3118—77	2.1.1; 2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 4165—78	2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 4204—77	2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 4236—77	3.1.2
ГОСТ 5457—75	2.1.2
ГОСТ 7194—81	1
ГОСТ 8864—71	3.1.2
ГОСТ 9147—80	2.1.1
ГОСТ 12026—76	3.1.2
ГОСТ 13586.3—83	1
ГОСТ 13979.0—86	1
ГОСТ 20288—74	3.1.2
ГОСТ 22280—76	3.1.2
ГОСТ 24104—88	2.1.1; 2.1.2; 3.1.2
ГОСТ 25336—82	2.1.1; 3.1.2
ГОСТ 27262—87	1
ГОСТ 27996—88	3.1.2
ГОСТ 30692—2000	Вводная часть

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 4—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 4—94)**6. ПЕРЕИЗДАНИЕ**