МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

МАСЛА РАСТИТЕЛЬНЫЕ

Методы определения массовой доли фосфоросодержащих веществ

ГОСТ 7824—80

Vegetable oils.
Methods for determination of phoshorated substances content

ОКСТУ 9141

Дата введения 1982—01—01

Настоящий стандарт устанавливает весовой и колориметрический методы определения массовой доли фосфоросодержащих веществ в нерафинированных, гидратированных и рафинированных маслах. Весовой метод применяется в пределах 0,05—6,0 % в пересчете на стеароолеолецитин и 0,004—0,53 % в пересчете на P_2O_5. Колориметрический метод применяется в пределах 0,006—6,0 % в пересчете на стеароолеолецитин и 0,0005—0,53 % в пересчете на P_2O_5.

Сущность метода заключается в сухом сжигании масла с окисью магния (MgO) и последующем определении фосфоросодержащих веществ весовым или колориметрическим методом.

Требования настоящего стандарта являются обязательными.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

1.1. Отбор проб — по ГОСТ 5471.

2. ВЕСОВОЙ МЕТОД

2.1. Аппаратура, реактивы и материалы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104 класса точности 2 с предельной нагрузкой 200 г, класса точности 3 с предельной нагрузкой 500 г или другие весы с таким же классом точности.

Электроплитка бытовая по ГОСТ 14919.

Насос водоструйный лабораторный стеклянный по ГОСТ 25336 или аналогичного типа, обеспечивающий остаточное давление не более 2 кПа (15 мм рт. ст.).

Шкаф сушильный лабораторный.

Печь муфельная электрическая с температурой 800—1000 °С.

Щипцы муфельные для чашек.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Тигель ТФ-20 ПОР 40ХС — по ГОСТ 25336.

Чашки фарфоровые выпарительные по ГОСТ 9147 № 2 диаметром 75 мм или чаши из прозрачного кварцевого стекла по ГОСТ 19908 диаметром 67 мм и более, или тигли низкие из прозрачного кварцевого стекла по ГОСТ 19908 диаметром 60 мм и более. Допускается применять тигли фарфоровые низкие по ГОСТ 9147 № 4.

Стаканы химические по ГОСТ 25336, вместимостью 100 и 150 $см^3$.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770, вместимостью 10, 25 и 50 $см^3$.

Палочки стеклянные.

Магния окись по ГОСТ 4526, ч. д. а., свежепрокаленная.

Кислота азотная по ГОСТ 4461, плотностью 1,37—1,40 и 1,2 $г/см^3$.

Кислота серная по ГОСТ 4204, х. ч. или ч. д. а., плотностью 1,835 $г/см^3$.

Аммоний сернокислый по ГОСТ 3769.

Аммоний азотнокислый по ГОСТ 22867, 2 %-ный раствор.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765.

Ацетон по ГОСТ 2603, х. ч. или

спирт этиловый технический по ГОСТ 17299,

спирт этиловый синтетический,
спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300 и эфир диэтиловый.
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.
(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.2. Подготовка к испытанию

2.2.1. *Приготовление раствора молибденовокислого аммония*

50 г сернокислого аммония взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 450 $см^3$ концентрированной азотной кислоты плотностью 1,4 $г/см^3$.

150 г молибденовокислого аммония взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, растворяют в 400 $см^3$ горячей воды (65—70 °С), охлаждают до комнатной температуры и вливают при перемешивании в раствор сернокислого аммония и азотной кислоты. Доводят объем водой до 1 $дм^3$ и ставят в темное место на 2 сут, после чего раствор фильтруют и хранят в склянке из темного стекла.

Плотность раствора 1,315—1,320 $г/см^3$.

2.2.2. *Приготовление смеси азотной и серной кислот*

1 $дм^3$ азотной кислоты плотностью 1,20 $г/см^3$ смешивают с 30 $см^3$ концентрированной серной кислоты плотностью 1,835 $г/см^3$.

2.2.3. *Подкисление раствора азотнокислого аммония*

К 1 $дм^3$ 2 %-ного раствора азотнокислого аммония добавляют 5 $см^3$ 20 %-ной или 4—5 капель концентрированной азотной кислоты.

2.2.4. *Проверка окиси магния*

Окись магния не должна содержать солей фосфорной кислоты. Для проверки окиси магния на чистоту при проведении каждой серии анализов масла производят контрольное сжигание 2,5 г окиси магния, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, без масла с последующей обработкой прокаленного препарата реактивами (п. 2.3).

2.2.5. *Подготовка ацетона*

Применяемый ацетон обезвоживают хлористым кальцием или уксуснокислым калием, нейтрализуют по фенолфталеину или лакмусу и перегоняют при температуре не выше 60 °С.

2.2.6. *Подготовка фильтрующего тигля*

Тигель промывают два раза ацетоном или последовательно два раза спиртом и два раза диэтиловым эфиром, высушивают в течение 1 ч в вакуум-эксикаторе или в сушильном шкафу при температуре 100 °С до постоянной массы и взвешивают с погрешностью не более 0,0001 г.

2.2.7. *Подготовка пробы*

Пробу испытуемого масла хорошо перемешивают, нагревают до температуры (70—75 °С) и отфильтровывают при той же температуре.

2.3. Проведение испытания

2.3.1. В фарфоровую или кварцевую чашку взвешивают 2,0—2,5 г испытуемого масла с погрешностью не более 0,0001 г. Добавляют 2,5 г окиси магния, взвешенной с погрешностью не более 0,01 г, и нагревают в сушильном шкафу при температуре 110 °С около 10 мин для того, чтобы масло адсорбировалось окисью магния, затем нагревают на электроплитке до обугливания и остаток прокаливают добела в муфельной печи при 800—1000 °С в течение 1 ч.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.3.2. Охлаждают муфель до 400—300 °С. Вынимают чашки и охлаждают их до комнатной температуры, осадок переносят в химический стакан и осторожно по стенкам приливают 10 $см^3$ воды. Оставшийся в чашке осадок смачивают несколькими каплями воды, приливают 15 $см^3$ приготовленной смеси азотной и серной кислот и, помешивая палочкой, растворяют осадок при слабом нагревании.

2.3.3. Содержимое чашки переносят в стакан, промывают дважды чашку при слабом нагревании 10 мл смеси кислот (по 10 $см^3$). При использовании кварцевых чаш диаметром 95, 105 мм допускается растворять осадок смесью кислот и осаждать осадок с помощью молибденовокислого аммония непосредственно в чашах. Полученный раствор нагревают до кипения, снимают с плитки и охлаждают на воздухе до 50 °С. Затем приливают 50 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония. Перемешивают содержимое вращением стакана или чаши, оставляют жидкость на 2 ч для формирования осадка. Затем содержимое стакана декантируют через фильтрующий тигель, смывая осадок из стакана 2 %-ным раствором азотнокислого аммония.

2.3.4. Переносят осадок на фильтр, промывают два раза ацетоном (по 10—15 $см^3$) или последовательно два раза спиртом (по 10—15 $см^3$) и два раза диэтиловым эфиром (по 10—15 $см^3$).

Осадок сушат в сушильном шкафу при температуре 100 °С и доводят до постоянной массы взвешиванием через 30 мин с погрешностью не более 0,0001 г.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю окиси фосфора в нерафинированных и гидратированных маслах (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m - m_0) \cdot 0{,}03515 \cdot 100}{m_1},$$

где m_0 — масса осадка в контрольном опыте, г (п. 2.2.4);

m — масса осадка в основном опыте, г;

0,03515 — коэффициент, найденный исходя из содержания окиси фосфора в осадке фосфорномолибденового аммония;

m_1 — масса навески, г.

Результат определения округляют до второго десятичного знака для величин более 0,01 % при расчете на стеароолеолецитин и до третьего десятичного знака для величин более 0,001 % при пересчете на P_2O_5.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

2.4.2. Массовую долю фосфоросодержащих веществ в маслах, указанных в п. 2.4.1, (X_1) в процентах в пересчете на стеароолеолецитин вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(m - m_0) \cdot 36{,}523}{m_1},$$

где m_0 — масса осадка в контрольном опыте, г (по п. 2.2.4);

m — масса осадка в основном опыте, г;

36,523 — коэффициент для пересчета массы осадка комплексной соли фосфорномолибденовокислого аммония на стеароолеолецитин;

m_1 — масса навески, г.

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

При разногласиях в оценке качества продукции за результат принимают среднее арифметическое результатов не менее четырех параллельных определений.

2.4.3. Для рафинированных масел результат определения менее 0,05 % принимают за отсутствие фосфоросодержащих веществ.

3. КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД

3.1. Аппаратура, приборы, реактивы и материалы

Аппаратура, приборы, реактивы, указанные в п. 2.1.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100 и 1000 см^3.

Бюретки вместимостью 25 см^3.

Пипетки вместимостью 1,0; 10,0; 20,0 и 100 см^3.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 20 и 100 см^3.

Чаши из прозрачного кварцевого стекла по ГОСТ 19908 диаметром 85 мм и более или тигли из прозрачного кварцевого стекла низкие по ГОСТ 19908 диаметром 75 мм и более.

Допускается применять тигли фарфоровые высокие по ГОСТ 9147 № 3.

Фотоэлектроколориметр ФЭК-М, ФЭК-56М, ФЭК-60, спектроколориметр СФК-601 или аналогичные приборы, обеспечивающие проведение измерения от 630 до 750 нм.

Баня водяная.

Калий фосфорнокислый однозамещенный по ГОСТ 4198, х. ч.

Гидразин сернокислый по ГОСТ 5841, ч.д.а.

Натрий молибденовокислый по ГОСТ 10931, х. ч.

Кислота серная по ГОСТ 4204, c ($\frac{1}{2}$ H_2SO_4)=2 моль/дм^3.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.2. Подготовка к испытанию

3.2.1. *Приготовление молибденового реагента (раствора молибдата натрия или аммония)*

6,85 г молибденовокислого натрия или молибденовокислого аммония и 0,4 г гидразинсульфата, взвешенных с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см^3 и

растворяют в 100 $см^3$ дистиллированной воды. При постоянном охлаждении медленно добавляют 100 $см^3$ концентрированной серной кислоты. Образующийся темно-синий раствор при постоянном перемешивании охлаждают до 20 °С, затем разбавляют 500 $см^3$ дистиллированной воды и, вновь перемешивая, охлаждают до 20 °С. Доливают раствор водой до метки. Полученный светло-коричневый раствор хранят не более 28 сут в темноте. Раствор молибдата натрия можно использовать сразу же после приготовления. Раствор молибдата аммония перед началом использования выдерживают в темноте в течение 10 ч.

Пригодность реагента проверяют по градуировочному графику. Раствор считают пригодным, если массовые доли фосфора в одном-двух растворах сравнения отличаются от исходных значений не более чем на 5 % к измеряемой величине.

В приготовленных новых порциях раствора молибдата натрия или молибдата аммония необходимо проверить градуировочный график по нескольким растворам сравнения.

При приготовлении реагента из новой партии исходных реактивов строят новый градуировочный график.

3.2.2. *Приготовление растворов сравнения*

Для получения градуировочного графика необходимо измерить оптическую плотность растворов сравнения в интервале концентраций от 0 до 2 мкг/$см^3$ фосфора.

Раствор 1 (основной). 0,4393 г однозамещенного фосфорнокислого калия, высушенного до постоянной массы при температуре 105 °С, взвешивают с погрешностью не более 0,0001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$, устанавливают температуру 20 °С и заполняют колбу дистиллированной водой до метки.

Раствор содержит 100 мкг/$см^3$ фосфора. В хорошо закрытой колбе раствор может храниться 28 сут.

Раствор 2. Из раствора 1 отбирают пипеткой 100 $см^3$ в мерную колбу вместимостью 1000 $см^3$ и при температуре 20 °С заполняют дистиллированной водой до метки. Раствор 2 содержит 10 мкг/$см^3$ фосфора.

Для проведения градуировки прибора этот раствор каждый раз готовят заново.

3.2.3. *Растворы сравнения*

В мерные колбы вместимостью по 100 $см^3$ берут пипеткой 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 5,0; 7,0; 10,0; 15,0; 20,0 $см^3$ раствора 2, добавляют 20 $см^3$ воды, 20 $см^3$ серной кислоты и 20 $см^3$ молибденового реагента. Смеси хорошо перемешивают и кипятят в водяной бане.

Смесь выдерживают 30 мин в кипящей водяной бане, охлаждают до 20 °С, доливают в колбы дистиллированную воду до метки.

Измеряют оптическую плотность растворов сравнения относительно водного раствора молибденового реагента той же концентрации, но не содержащего фосфора, используя один из фотоэлектроколориметров: ФЭК-М (λ_{max} = 660 нм); ФЭК-56М (λ_{max} = 630 нм), ФЭК-60 (λ_{max} = 656 нм или λ_{max} = 750 нм). Измерения проводят последовательно в кюветах 5, 10, 20, 50 мм. Результаты измерений представляют в виде таблицы. Для каждой толщины слоя строят отдельный градуировочный график. Аналогичным путем проводят измерения на спектроколориметре СФК-601 при λ_{max} = 730 нм или на других приборах.

Для построения градуировочных графиков для работы с кюветами 5, 10, 20, 50 мм по оси абсцисс откладывают содержание фосфора в растворах сравнения в мкг/$см^3$, по оси ординат — оптическую плотность. Градуировочные графики, построенные с использованием кювет толщиной 5, 10, 20, 50 мм, представляют собой прямые линии, проходящие через начало координат.

3.2.4. *Подготовка образца*

Подготовку образца к испытанию проводят по п. 2.2.7.

3.3. Проведение испытаний

3.3.1. Навеску испытуемого масла для определения фосфоросодержащих веществ выбирают в зависимости от вида масла (табл. 1).

Таблица 1

Вид масла	Масса навески, г	Масса окиси магния, г
Нерафинированное	От 0,3 до 0,4	0,75
Гидратированное	» 0,6 » 0,7	0,75
Рафинированное	» 1,0 » 1,5	0,75

3.3.2. К образцу, взвешенному в чаше или тигле с погрешностью не более 0,0001 г, добавляют окись магния, взвешенную с погрешностью не более 0,01 г, в соответствии с табл. 1 и нагревают 10 мин в сушильном шкафу при температуре (105±2) °С для того, чтобы масло адсорбировалось окисью магния, затем нагревают на электроплитке до обугливания, а остаток прокаливают добела в муфельной печи при температуре 800—1000 °С (длительность озоления при массе до 1,2 г — 20 мин, выше 1,2 г — в течение 1 ч).

После охлаждения осадок переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 10—20 $см^3$ дистиллированной воды, 20 $см^3$ раствора серной кислоты концентрации 2 моль/$дм^3$ и нагревают до полного растворения окиси магния.

3.3.1, 3.3.2. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

3.3.3. При использовании фарфоровых тиглей осадок переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 10—20 $см^3$ дистиллированной воды и 20 $см^3$ серной кислоты и нагревают до полного растворения окиси магния.

3.3.4. Одновременно с двумя параллельными определениями испытуемого масла проводят контрольное определение без навески масла.

Контрольную пробу готовят следующим образом: 0,75 г окиси магния растворяют в 20 $см^3$ раствора серной кислоты концентрации 2 моль/$дм^3$, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3.5. К основной и контрольной пробе добавляют по 20 $см^3$ молибденового реагента и нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане. После охлаждения содержимого до комнатной температуры колбу заполняют дистиллированной водой до метки.

3.3.6. Измеряют оптическую плотность анализируемых растворов относительно контрольного раствора на приборах, указанных в п. 3.1.

Толщину кюветы подбирают так, чтобы значение оптической плотности было от 0,1 до 0,8. При анализе рафинированных масел рекомендуется применять кюветы толщиной не менее 5 см. Используя градуировочный график, построенный для соответствующей кюветы, по измеренной оптической плотности определяют содержание фосфора в мкг/$см^3$ исследуемого раствора.

3.4. Обработка результатов

Массовую долю окиси фосфора (X_2) в процентах в анализируемой пробе вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{a \cdot 0{,}000229 \cdot 100}{m},$$

где a — содержание фосфора в колориметрируемом растворе, определенное по градуировочному графику, мкг/$см^3$;

0,000229 — коэффициент перевода фосфора в окись фосфора;

m — масса навески, г;

Массовую долю фосфоросодержащих веществ (X_3) в процентах в пересчете на стеароолеолецитин вычисляют по формуле

$$X_3 = \frac{a \cdot 100}{m} \cdot 0{,}002544,$$

где a — содержание фосфора в колориметрируемом растворе, определенное по градуировочному графику, мкг/$см^3$;

m — масса навески, г;

0,002544 — коэффициент пересчета фосфора в стеароолеолецитин.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

При разногласиях в оценке качества продукции за окончательный результат принимают среднее арифметическое не менее четырех параллельных определений.

Результат определения округляют до второго десятичного знака для величин более 0,01 % при пересчете на стеароолеолецитин и до третьего десятичного знака для величин более 0,001 % при пересчете на P_2O_5.

Для рафинированных масел результат испытания менее 0,05 % в пересчете на стеароолеолецитин или менее 0,004 % в пересчете на P_2O_5 принимают за отсутствие фосфоросодержащих веществ.

Результат испытания в зависимости от назначения продукта вычисляют по одной из приведенных формул.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4. МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАНДАРТИЗУЕМЫХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОСФОРОСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ

4.1. Метрологические характеристики методов при доверительной вероятности 0,95 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Интервалы значений массовой доли фосфоросодержащих веществ, %	Весовой метод		Колориметрический метод		
	Предел возможных значений относительной погрешности измерений, %	Допускаемое относительное расхождение между результатами двух параллельных определений, %	Предел возможных значений относительной погрешности измерений, %	Допускаемое расхождение между результатами двух параллельных определений	
				абсолютное, %	относительное, %
В пересчете на стеароолеолецитин:					
от 0,006 до 0,05 включ.	—	—	80	0,005	—
св. 0,05 до 1,00 включ.	20	27	10	—	12,5
св. 1,0 до 6,00 включ.	20	27	8	—	10
в пересчете на P_2O_5:					
от 0,0005 до 0,004 включ.	—	—	80	0,0004	—
св. 0,004 до 0,088 включ.	20	27	10	—	15
св. 0,088 до 0,530 включ.	20	27	8	—	10

(Измененная редакция, Изм. № 1).

ПРИЛОЖЕНИЕ. **(Исключено, Изм. № 2).**

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1 РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН НПО «Масложирпром»

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 31.10.80 № 5233

3 ВЗАМЕН ГОСТ 7824—64

4 Срок проверки — II кв. 1997 г.; периодичность проверки — 5 лет

5 ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 1770—74	2.1, 3.1
ГОСТ 2603—79	2.1
ГОСТ 3765—78	2.1
ГОСТ 3769—78	2.1
ГОСТ 4198—75	3.1
ГОСТ 4204—77	2.1, 3.1
ГОСТ 4461—77	2.1
ГОСТ 4526—75	2.1
ГОСТ 5471—83	1.1
ГОСТ 5841—74	3.1
ГОСТ 6709—72	2.1
ГОСТ 9147—80	2.1, 3.1
ГОСТ 10931—74	3.1
ГОСТ 12026—76	2.1
ГОСТ 14919—83	2.1
ГОСТ 17299—78	2.1
ГОСТ 18300—87	2.1
ГОСТ 19908—90	2.1, 3.1
ГОСТ 22867—77	2.1
ГОСТ 24104—88	2.1
ГОСТ 25336—82	2.1

6 Ограничение срока действия снято Постановлением Госстандарта СССР от 18.12.91 № 1989

7 ИЗДАНИЕ с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июле 1985 г., декабре 1991 г. (ИУС 10—85, 3—92)